

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS PRESENTADA COMO PARTE DE LOS REQUISITOS
DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

TÍTULO DE LA TESIS:

**«Degradación
de disruptores endócrinos
en medio acuoso
por fotocatalisis heterogénea»**

AUTOR:

Lic. Agustina Manassero

INSTITUCIÓN DONDE SE REALIZÓ:

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química
(INTEC | UNL-CONICET)

DIRECTOR:

Dr. Orlando Mario Alfano

CO-DIRECTOR:

Dra. María Lucila Satuf

MIEMBROS DEL JURADO:

Dr. Eduardo Miró | Dra. Janina Rosso | Dr. Andrés Thomas

AÑO DE PRESENTACIÓN:

2014

A Francisco y José

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización de esta Tesis, en especial a mis directores, el Dr. Orlando Alfano y la Dra. Lucila Satuf, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continúa de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

También quiero dar las gracias al Sr. Antonio Negro por su constante ayuda en las tareas cotidianas y en cada problema experimental presentado, como así también por sus valiosos consejos.

A todos los integrantes del grupo Ingeniería de los Fotorreactores, que de alguna manera colaboraron con este trabajo.

A todas mis compañeras doctorales por brindarme su ayuda y amistad desde el primer momento.

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

Al CONICET, a la Universidad Nacional del Litoral y a la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica por el apoyo financiero recibido.

Finalmente, un agradecimiento muy especial merecen mi familia y amigos por la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos en todo este tiempo.

A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

En las últimas décadas, la presencia de contaminantes orgánicos en efluentes municipales e industriales ha sido un problema de creciente preocupación, haciendo que el agua sea impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca y las actividades recreativas, así como para los animales y la vida natural. Este hecho ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación. En este sentido, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) resultan atractivos ya que son capaces de degradar un amplio espectro de compuestos orgánicos e inorgánicos. Dentro de los PAOs, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser una tecnología efectiva en la degradación de gran cantidad de compuestos.

En la presente Tesis se estudió la degradación por fotocatalisis heterogénea de dos compuestos disruptores endócrinos (DEs): Bisfenol A (BPA) y Ácido clofíbrico (AC). La elevada actividad estrogénica y el excesivo consumo de BPA a nivel mundial fueron los motivos por los que se seleccionó este compuesto como contaminante modelo. Por otro lado, se eligió el AC por ser uno de los medicamentos encontrados más frecuentemente en el agua.

El desarrollo de la Tesis comprendió dos etapas principales. En la primera etapa se estudió la degradación de BPA en medio acuoso empleando un reactor de lecho suspendido. Esta etapa se focalizó en la posibilidad que ofrece esta tecnología de utilizar radiación solar como fuente primaria de energía. Con este objetivo se emplearon catalizadores de TiO_2 capaces de activarse con radiación UV y visible. La actividad de estos catalizadores se evaluó a través de la eficiencia fotónica global y de la eficiencia cuántica de reacción. Este último parámetro involucra el cálculo de la velocidad de

absorción de fotones. Para poder realizar este cálculo fue necesario determinar las propiedades ópticas de los catalizadores evaluados en el rango de longitudes de onda apropiado.

En la segunda etapa de la Tesis se estudió, en una primera instancia, la degradación de AC en un reactor de lecho suspendido y se desarrolló un modelo cinético para representar la degradación del contaminante, como así también la degradación y formación de sus principales intermediarios. Posteriormente, se evaluó la degradación de AC utilizando dos configuraciones de reactores con TiO_2 inmovilizado: un reactor de pared catalítica y un reactor de lecho fijo en el que se utilizaron anillos de vidrio como soporte inerte para el catalizador. Se analizó el efecto del número de recubrimientos y del nivel de radiación incidente sobre la eficiencia del sistema.

Finalmente, en base a los resultados obtenidos se compararon las eficiencias de las tres configuraciones de reactor empleadas. En las tres configuraciones de reactor se realizó el modelado del campo de radiación en el reactor a través del método de Monte Carlo.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Contaminación del agua	3
1.2. Remediación del agua	5
1.3. Procesos Avanzados de Oxidación	6
1.4. Fotocatálisis heterogénea	8
1.5. Reactores químicos	13
1.5.1. Reactores fotocatalíticos	14
1.6. Disruptores endócrinos	15
1.6.1. Bisfenol A	17
1.6.2. Acido clofibrico	18
1.7. Objetivos	19

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Dispositivo experimental	22
2.1.1. El reactor	22
2.1.2. Fuente de radiación	23
2.1.3. Sistema de reciclo	26
2.2. Procedimiento experimental	28
2.2.1. Catalizador en suspensión	28
2.2.2. Catalizador inmovilizado	29
2.3. Técnicas analíticas	32

2.3.1. Cuantificación de los contaminantes	32
2.3.2. Carbono orgánico total	33
2.3.3. Actinometría	33
a) Modelo de interpretación de datos.	34
b) Experimental	37
c) Resultados	38
2.3.4. Determinación de la masa de catalizador depositada	39

CAPÍTULO III. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE TiO₂ EN SUSPENSIÓN

3.1. Características de los catalizadores evaluados	42
3.2. Equipamiento utilizado y metodología	42
3.3. Ecuación de Transferencia Radiativa	43
3.4. Cálculo del coeficiente de extinción	46
3.5. Cálculo del coeficiente de absorción, del coeficiente de dispersión y del factor de asimetría	47
3.6. Resultados	57

CAPÍTULO IV. EFICIENCIA DE CATALIZADORES ACTIVADOS POR RADIACIÓN UV Y VISIBLE

4.1. Corridas experimentales	63
4.2. Determinación de los parámetros de eficiencia	63
4.2.1. Eficiencia de absorción de fotones	63
4.2.1.1. Velocidad volumétrica local de absorción de fotones	64

4.2.2. Eficiencia cuántica de reacción	67
4.2.3. Eficiencia fotónica global	67
4.3. Velocidad de reacción inicial	68
4.4. Resultados	69
4.4.1. Experiencias preliminares	69
4.4.2. Distribución de la radiación dentro del reactor	71
4.4.3. Degradación de BPA	74
4.4.4. Eficiencia de absorción de fotones	76
4.4.5. Eficiencia fotónica global y eficiencia cuántica de reacción	78

CAPÍTULO V. MODELO CINÉTICO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN UN REACTOR DE LECHO SUSPENDIDO

5.1. Esquema de trabajo	83
5.2. Balance de materia	83
5.3. Modelo cinético	88
5.4. Modelo de radiación	98
5.5. Condiciones experimentales	102
5.6. Resultados	103
5.6.1. Experiencias preliminares	103
5.6.2. Ensayos fotocatalíticos	105
5.6.3. Perfiles de LVRPA	107
5.6.4. Estimación de parámetros cinéticos	110

**CAPÍTULO VI. EFICIENCIA DE LA DEGRADACIÓN
DE CONTAMINANTES EN REACTORES
CON EL CATALIZADOR SOPORTADO**

6.1. Catalizador inmovilizado	116
6.1.1. Condiciones experimentales	116
6.1.2. Cálculos de eficiencia	118
6.2. Reactor de pared catalítica.	119
6.2.1. Cálculo de la radiación absorbida	119
6.2.2. Resultados	122
6.2.2.1. Masa de catalizador depositada	122
6.2.2.2. Radiación absorbida	123
6.2.2.3. Eficiencias	125
(i). Efecto del número de capas	125
(ii). Efecto del nivel de radiación	127
6.3. Reactor de lecho fijo	128
6.3.1. Cálculo de la radiación absorbida	128
6.3.2. Resultados	131
6.3.2.1. Masa de catalizador depositada	131
6.3.2.2. Radiación absorbida	132
6.3.2.3. Eficiencias	134
(i). Efecto del número de capas	134
(ii). Efecto del nivel de radiación	135
6.4. Comparación de las eficiencias obtenidas en las diferentes configuraciones de reactor	136

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	
7.1. Conclusiones generales	139
7.2. Perspectivas futuras	142
APÉNDICES	143
NOMENCLATURA	156
BIBLIOGRAFÍA	163

INDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Figura 1.1. Esquema que ilustra el principio de la fotocatalisis con TiO_2	10
Figura 1.2. Estructura de la molécula de BPA	17
Figura 1.3. Estructura de la molécula de AC	18

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Figura 2.1. Representación esquemática del reactor	22
Figura 2.2. Espectros de transmitancia de las soluciones de NaNO_2 y CoSO_4	24
Figura 2.3. Fotografía del reactor acoplado al contenedor de las soluciones utilizadas como filtros	24
Figura 2.4: Distribución espectral con los diferentes filtros: (a) filtro de CoSO_4 , (b) filtro de NaNO_2 y (c). filtro de agua destilada	25
Figura 2.5: Esquema del dispositivo experimental	27
Figura 2.6. Fotografía del reactor relleno con los anillos recubiertos con TiO_2	29
Figura 2.7. Esquema del dispositivo experimental utilizado para recubrir los anillos	31

CAPÍTULO III. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE TiO_2 EN SUSPENSIÓN

Figura 3.1. Intensidad de radiación en un medio absorbente y dispersivo	45
Figura 3.2. Configuraciones de la esfera integradora	49
Figura 3.3. Medidas experimentales de transmitancia difusa de las suspensiones de TiO_2 Kronos vlp 7000	50

Figura 3.4. Medidas experimentales de reflectancia difusa de las suspensiones de TiO ₂ Kronos vlp 7000	50
Figura 3.5. Modelo de radiación uni-dimensional, uni-direccional en la celda de medición	51
Figura 3.6 Método de la radiación neta aplicado a la celda de medición	53
Figura 3.7. Curvas de regresión lineal para el coeficiente de dispersión de Kronos vlp 7000	56
Figura 3.8. Distribución espectral del coeficiente de dispersión y de absorción específicos de Aeroxide P25 y de Kronos vlp 7000.	58

CAPÍTULO IV. EFICIENCIA DE CATALIZADORES ACTIVADOS POR RADIACIÓN UV Y VISIBLE

Figura 4.1. Sistema de coordenadas para un modelo de radiación uni-dimensional y uni-direccional	65
Figura 4.2. Espectro de absorción UV-visible de BPA y espectro de emisión de la lámpara	70
Figura 4.3. Evolución de la concentración de BPA en función del tiempo en los ensayos de equilibrio de adsorción	71
Figura 4.4. Perfiles de LVRPA para TiO ₂ Aeroxide P25 y TiO ₂ Kronos vlp 7000 bajo las diferentes condiciones de irradiación	72
Figura 4.5. Evolución temporal de la concentración de BPA bajo diferentes condiciones de irradiación	74
Figura 4.6. Distribución espectral del albedo.	77

CAPÍTULO V. MODELO CINÉTICO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN UN REACTOR DE LECHO SUSPENDIDO

Figura 5.1. Diagrama conceptual para la obtención de parámetros cinéticos intrínsecos en un reactor fotocatalítico	83
Figura 5.2. Camino de reacción para la degradación fotocatalítica de AC	86
Figura 5.3. Camino de reacción simplificado para la degradación fotocatalítica de AC	88
Figura 5.4. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado para calcular la LVRPA en un reactor de lecho suspendido con el Método MC	99
Figura 5.5. Concentración experimental de AC en función del tiempo en ausencia y en presencia de catalizador empleando radiación UV	103
Figura 5.6. Porcentaje de conversión de AC obtenida en 240 minutos de reacción en función del pH.	105
Figura 5.7. Evolución de la concentración de AC, 4-CF y BQ en una corrida fotocatalítica típica	106
Figura 5.8. Evolución del COT en forma adimensional durante las reacciones de degradación.	107
Figura 5.9. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de TiO ₂ Aeroxide P25 y 100% de radiación	108
Figura 5.10. Perfiles de LVRPA para $0,5 \times 10^{-3}$ g cm ⁻³ de TiO ₂ Aeroxide P25 y diferentes niveles de radiación	109
Figura 5.11. Perfiles de LVRPA para cada longitud de onda evaluada	110
Figura 5.12. Concentraciones experimentales y predichas por el modelo de AC, 4-CF y BQ en función del tiempo para diferentes concentraciones de catalizador	112
Figura 5.13. Concentraciones experimentales y predichas por el modelo de AC, 4-CF y BQ en función del tiempo para diferentes condiciones de irradiación	113

CAPÍTULO VI. EFICIENCIA DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN REACTORES CON EL CATALIZADOR SOPORTADO

Figura 6.1. Representación esquemática del reactor con el catalizador inmovilizado. a) Reactor de pared catalítica, b) Reactor de lecho fijo	116
Figura 6.2. Representación esquemática del método de trazado de rayos para múltiples capas de transmisión paralelas	120
Figura 6.3. Valores experimentales de reflectancia y transmitancia difusa.	124
Figura 6.4. Fracción de radiación absorbida en función de la longitud de onda.	125
Figura 6.5. Perfiles de LSRPA obtenidos con diferente número de recubrimientos de TiO ₂ y 100% de radiación.	133
Figura 6.6. Perfiles de LSRPA obtenidos con los anillos recubiertos con 3 capas de TiO ₂ bajo diferentes condiciones de irradiación.	133

INDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación	7
--	---

CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla 2.1. Dimensiones y principales características del sistema	27
Tabla 2.2. Tiempos de reacción y frecuencia de muestreo	37
Tabla 2.3 Resultados de las actinometrías	39

CAPÍTULO III. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE TiO₂ EN SUSPENSIÓN

Tabla 3.1. Propiedades físicas de los catalizadores.	42
Tabla 3.2. Propiedades ópticas de TiO ₂ Aeroxide P25	59
Tabla 3.3. Propiedades ópticas de TiO ₂ Kronos vlp 7000	60

CAPÍTULO IV. EFICIENCIA DE CATALIZADORES ACTIVADOS POR RADIACIÓN UV Y VISIBLE

Tabla 4.1. Condiciones experimentales	63
Tabla 4.2. Velocidades de degradación inicial de BPA con Aeroxide P25 y Kronos vlp 7000 bajo las diferentes condiciones de irradiación	76
Tabla 4.3. Valores del albedo promediados sobre las longitudes de onda para cada rango de irradiación	77

Tabla 4.4. Velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas con TiO₂ Aeroxide P25 bajo diferentes condiciones de irradiación. 79

Tabla 4.5. Velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas con TiO₂ Kronos vlp 7000 bajo diferentes condiciones de irradiación. 80

CAPÍTULO V. MODELO CINÉTICO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN UN REACTOR DE LECHO SUSPENDIDO

Tabla 5.1. Esquema de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica de AC. 89

Tabla 5.2. Condiciones de operación 102

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos estimados 111

CAPÍTULO VI. EFICIENCIA DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN REACTORES CON EL CATALIZADOR SOPORTADO

Tabla 6.1. Condiciones experimentales adoptadas en los reactores con el catalizador inmovilizado 117

Tabla 6.2. Cantidades de TiO₂ depositadas sobre las placas de vidrio borosilicato 123

Tabla 6.3. Velocidad de reacción, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del número de recubrimientos realizados con TiO₂ Aeroxide P25 126

Tabla 6.4. Velocidad de reacción, flujo de fotones incidentes, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del nivel de radiación incidente utilizando la ventana del reactor con 3 recubrimientos 128

Tabla 6.5. Cantidades de TiO ₂ depositadas sobre los anillos de vidrio borosilicato	132
Tabla 6.6. Velocidad de reacción, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del número de recubrimientos realizados con TiO ₂ Aeroxide P25	135
Tabla 6.7. Velocidad de reacción, flujo de fotones incidentes, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del nivel de radiación incidente utilizando los anillos con 3 recubrimientos	135
Tabla 6.8. Condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron las mayores velocidades de reacción en el RLS, RPC y RLF	137

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este Capítulo se realiza una breve introducción sobre la problemática de la contaminación del agua a nivel mundial y se mencionan en forma general los diferentes procesos para depurar el agua, haciendo hincapié en los Procesos Avanzados de Oxidación. Considerando la metodología empleada para degradar los contaminantes en la presente Tesis, se detalla el principio de la Fotocatálisis Heterogénea, como así también sus ventajas y limitaciones. Particularmente, se discute la importancia de extender el límite de absorción del TiO_2 a la región visible y los métodos más frecuentemente empleados para lograr este objetivo. Asimismo, se hace referencia a la utilización de catalizador en suspensión e inmovilizado. Seguidamente, se introduce el concepto de disruptor endócrino (DE), detallando las particularidades de dos compuestos: el Bisfenol A y el Ácido Clofíbrico.

Por último, se enuncian los objetivos de la Tesis.

1.1. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es un recurso fundamental para la vida y su contaminación representa uno de los mayores problemas a nivel mundial, afectando negativamente el desarrollo tanto económico como social de numerosas poblaciones.

Del total de agua existente en el planeta, únicamente el 3% es agua dulce. A su vez, de este porcentaje, un 79% se encuentra en forma de hielo, por lo que no está disponible para su uso, y el resto se encuentra como agua líquida: un 20% en forma de aguas subterráneas y, únicamente, el 1% restante como aguas superficiales.

Por lo expuesto se deriva la gran importancia de un aprovechamiento integral de las aguas dulces disponibles y la preservación de su calidad, en condiciones óptimas, para su utilización.

La contaminación del agua se define, según el *Artículo 85 de la Ley General de Aguas de España*, como la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o inducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto, impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores o con su función ecológica. Según la *Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (US-EPA)*, los grupos de contaminantes más importantes presentes en el agua están representados por:

- microorganismos patógenos;
- sustancias químicas inorgánicas como nitratos, nitritos, fluoruros, arsénico, selenio, mercurio, entre otros;
- sustancias químicas orgánicas como petróleo, plaguicidas, detergentes, etc.;
- sustancias radiactivas.

Estos contaminantes causarían serios problemas ambientales si se incorporasen directamente a un curso de agua no contaminado. Entre las múltiples consecuencias derivadas de la contaminación del agua podemos destacar:

- Desaparición de vida marina y destrucción de ecosistemas acuáticos debido a la extrema toxicidad de los desechos industriales.
- Generación de enfermedades en la población humana, como hepatitis, cólera y disentería.
- Efectos nocivos en el desarrollo de muchas especies en base a la debilitación de su sistema inmunológico y a las dificultades en la reproducción.
- Filtraciones de napas subterráneas desde basurales o desechos tóxicos enterrados ocasionando la contaminación del agua dulce de consumo humano e imposibilitando su utilización.

Más de 2,2 millones de habitantes de los países subdesarrollados mueren todos los años de enfermedades asociadas con la falta de agua potable, saneamiento adecuado e higiene. Además, casi la mitad de los habitantes de los países en desarrollo sufren enfermedades provocadas, directa o indirectamente, por el consumo de agua o alimentos contaminados, o por los organismos causantes de enfermedades que se desarrollan en el agua. Con suministros suficientes de agua potable y saneamiento adecuado, la incidencia de algunas enfermedades y la muerte podrían reducirse hasta un 75 % (*Organización Mundial de la Salud, 2000*).

Por ello es necesario tratar el agua antes de su vertido, con el fin de reducir lo más posible su carga contaminante, y que los niveles de sustancias nocivas se encuentren dentro de límites que se consideren adecuados.

1.2. REMEDIACIÓN DEL AGUA

Dependiendo de la naturaleza, del caudal y de la concentración del contaminante presente en el agua a tratar, existen diferentes procesos y tecnologías para reducir la contaminación y poder cumplir con las normativas vigentes. Los tratamientos que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en los siguientes grupos generales:

- *Tratamientos primarios:* Se incluyen en este grupo aquellos procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Se suelen incluir procesos como: la decantación, cribado o filtrado, coagulación- floculación, precipitación y neutralización.
- *Tratamientos secundarios:* Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en dos grandes grupos: los procesos Aerobios y Anaerobios.
- *Tratamientos terciarios:* Tradicionalmente se han considerado tratamientos terciarios a aquellos procesos utilizados para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Sin embargo en la actualidad los tratamientos terciarios se han generalizado y, en el caso de las aguas con contaminantes industriales, muchas veces es el único que se realiza ya

que se trata, normalmente, de eliminar contaminantes muy específicos. Se suelen incluir procesos como: adsorción, intercambio iónico, ultrafiltración, procesos con membranas, electrodiálisis, arrastre con aire (“air stripping”), desinfección, procesos convencionales de oxidación y reducción y los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

Los tratamientos primarios son ampliamente utilizados pero muchas veces no resultan eficientes y no alcanzan a cumplir con los parámetros exigidos por la legislación vigente. Por otra parte, los tratamientos biológicos están muy bien instaurados y son relativamente baratos pero a veces no es posible aplicar exitosamente estos procesos como consecuencia del carácter refractario del contaminante. Además, procesos como “air stripping” ó adsorción sobre carbón activado no constituyen una solución a largo plazo ya que no destruyen el contaminante sino que lo transfieren a otra fase, requiriendo un tratamiento posterior.

Es por esto que en los últimos años los procesos de tratamiento químico, y fundamentalmente, los PAOs han cobrado importancia para la detoxificación de aguas que contienen productos de elevada estabilidad ó de escasa biodegradabilidad.

1.3. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

La principal característica de estos procesos es que involucran la generación y el uso de especies radicalarias altamente oxidantes, siendo la más importante el radical hidroxilo ($\cdot OH$). Estos radicales pueden generarse por medios fotoquímicos o por otras formas de energía. En la **Tabla 1.1** se listan los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (*Litter et al., 2005*).

Tabla 1.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($O_3 + OH^-$)	Fotólisis directa (UV)
Ozonización + catálisis ($O_3 + H_2O_2$, $O_3 + Fe^{2+}/Fe^{3+}$)	Fotólisis del agua en UV de vacío (VUV)
Procesos Fenton ($H_2O_2 + Fe^{2+}/Fe^{3+}$) y relacionados	Foto-Fenton (UV + $H_2O_2 + Fe^{2+}/Fe^{3+}$) y relacionados
Oxidación electroquímica	Foto-ozonización (UV + O_3)
Plasma no térmico	UV/peróxido de hidrógeno (UV + H_2O_2)
Ultrasonido- Descarga electrohidráulica	Fotocatálisis heterogénea (UV + semiconductor)
Radiólisis γ	Fotosensibilización (UV/visible + colorante)
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	

Dentro de las ventajas que presentan los PAOs sobre los métodos de tratamientos convencionales se puede mencionar:

- (i) No sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.
- (ii) En ciertos casos se puede lograr la mineralización completa del contaminante.
- (iii) Usualmente no generan barros que a su vez requieran de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- (iv) Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

- (v) Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- (vi) Con tiempos suficientes de tratamiento, los subproductos de reacción pueden reducirse a muy bajos niveles de concentración.
- (vii) Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- (viii) Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

1.4. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Dentro de las PAOs, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser una poderosa herramienta para degradar una amplia gama de compuestos orgánicos presentes en aire y en agua (*Gaya et al., 2008*). Muchos de estos compuestos de carácter refractario son convertidos en compuestos fácilmente biodegradables, y eventualmente mineralizados a dióxido de carbono y agua. Las principales ventajas de este proceso son las siguientes:

- (i) Opera a temperatura ambiente y a presión atmosférica, lo que simplifica la operación y abarata los costos energéticos.
- (ii) Tiene alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar gran variedad de compuestos y mezclas de compuestos.
- (iii) La activación es fotónica y puede realizarse mediante radiación solar lo que minimiza el consumo energético y le otorga a esta tecnología un significativo valor medioambiental.
- (iv) El catalizador permanece inalterado durante el proceso, por lo que bajo determinadas condiciones podría reutilizarse.
- (v) Es una técnica de fácil adaptación a condiciones operativas variables.

- (vi) Esta metodología puede utilizarse en combinación con cualquier otra.
- (vii) Presenta cierta sencillez de operación y mantenimiento.

El proceso de oxidación fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una fase fluida (líquida ó gaseosa). Algunos de los semiconductores más ampliamente utilizados como fotocatalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos son TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 y WO_3 (*Gaya et al., 2008*). Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO_2) presenta algunas características especiales como ser: elevado potencial de oxidación, estabilidad química, inocuidad, disponibilidad y relativamente bajo precio. Todas estas características lo han convertido en uno de los catalizadores más utilizados (*Malengreaux et al., 2012*).

El proceso fotocatalítico se inicia cuando el catalizador absorbe fotones con una energía igual o superior a la energía del “bandgap” E_G ($h\nu = E_G$). Esta absorción de fotones resulta en el salto de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando simultáneamente un hueco (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción (**Figura 1.1**).

Los huecos tienen un potencial de oxidación lo suficientemente alto tanto como para oxidar directamente las moléculas de contaminante ó para generar radicales hidroxilo ($\cdot OH$) a partir de las moléculas de agua. Por su parte, los electrones en la banda de conducción reducen el oxígeno adsorbido sobre el catalizador para generar el anión superóxido. Sin embargo, a pesar de que los huecos pueden degradar directamente las moléculas de contaminante, en numerosas publicaciones se señala a los radicales hidroxilos como los principales reactivos en la degradación de estos compuestos (*Turchi*

y Ollis, 1990). El ataque del radical hidroxilo da origen a diversos intermediarios de reacción, dependiendo de la naturaleza de los compuestos involucrados. Los intermediarios resultantes pueden reaccionar nuevamente con los hidroxilos y generar eventualmente los productos de degradación finales tales como CO_2 y H_2O . Estos pasos se representan en las **Ecuaciones (1.1) a (1.5)** (Ahmed et al., 2011).

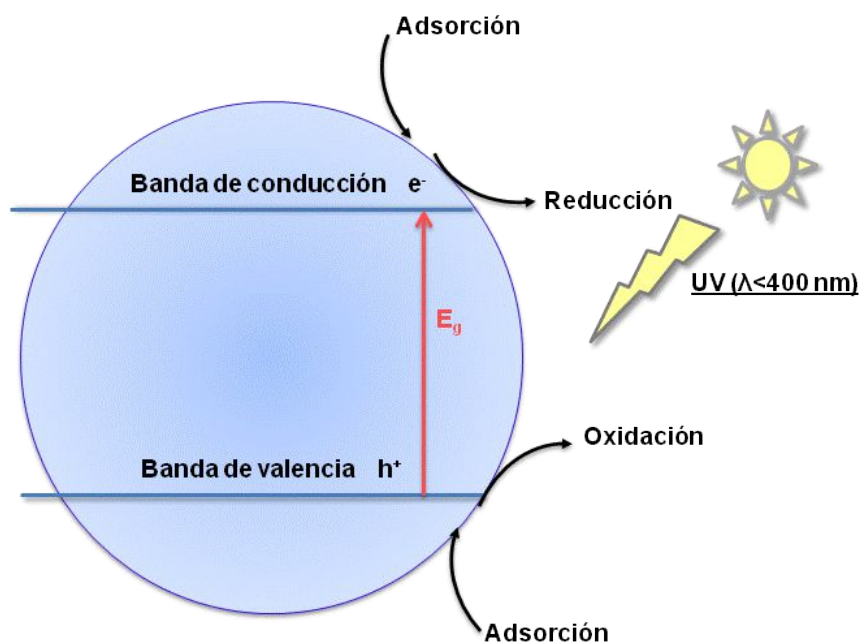
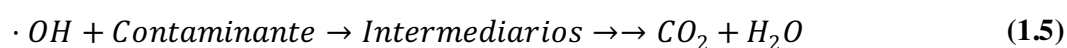
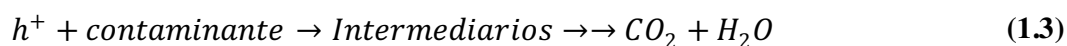


Figura 1.1. Esquema que ilustra el principio de la fotocatalisis con TiO_2

En el proceso fotocatalítico influyen un gran número de parámetros que resultan determinantes en la eficiencia global del mismo. A continuación se enumeran en forma resumida los más importantes (*Chong et al., 2010*):

Carga de TiO_2 : En fotocatalisis heterogénea, la velocidad de reacción está fuertemente influenciada por la concentración de catalizador. En general, en cualquier aplicación fotocatalítica, la concentración óptima de catalizador debe ser determinada con el fin de evitar el exceso de catalizador y asegurar una absorción eficiente de fotones (*Saquib et al., 2003*). Por encima de esa concentración óptima, la eficiencia del proceso disminuye como consecuencia de una mayor dispersión de la luz, de la reducción de la penetración de la misma en la suspensión y de eventuales limitaciones en la transferencia de materia.

Cuando se utiliza el catalizador inmovilizado, el número óptimo de recubrimientos también debe determinarse experimentalmente. En estos casos se establece una relación directa entre la masa de catalizador depositada y la cantidad de recubrimientos realizados, es decir, a mayor cantidad de recubrimientos, mayor masa de catalizador. En general, la velocidad de degradación se incrementa hasta cierto valor óptimo al aumentar el número de recubrimientos. Valores superiores ocasionan una disminución de la velocidad de reacción debido a que el aumento del espesor de la capa de catalizador genera problemas de transferencia de materia lo que se traduce en una reducción de la eficiencia del reactor (*McMurray et al., 2004*).

pH: El pH de la solución es un parámetro importante en las reacciones fotocatalíticas porque determina la carga eléctrica de las moléculas de contaminante, la carga de la superficie del catalizador y el tamaño de los agregados que forma, lo que repercute en la

velocidad de degradación. Por ejemplo, el punto isoeléctrico del TiO₂ Aeroxide P25 es 6,9 (Kosmulski *et al.*, 2006), lo que determina que la superficie del catalizador esté cargada positivamente en medio ácido y cargada negativamente en medios alcalinos.

Oxígeno disuelto: Cuando un electrón y un hueco son generados en la superficie del TiO₂, el electrón debería ser rápidamente eliminado para prevenir la recombinación del par e^-/h^+ , y mantener la adecuada concentración de huecos que promuevan el proceso de oxidación. En este sentido, el oxígeno molecular es uno de los aceptores de electrones más frecuentemente utilizados en las reacciones fotocatalíticas heterogéneas (Ahmed *et al.*, 2011).

Naturaleza de los contaminantes: Aquellas moléculas orgánicas con mayor capacidad para adsorberse a la superficie del catalizador serán más susceptibles a la oxidación (Abu *et al.*, 2007). A su vez, la adsorción de las moléculas estará determinada por la estructura química de las mismas.

Intensidad de la luz (I): En numerosas investigaciones se ha estudiado la dependencia de la intensidad de la luz sobre la velocidad de reacción. De esta forma se ha demostrado que hasta cierto valor, la velocidad de reacción (r) es proporcional a la intensidad de radiación. Sin embargo, por encima de este valor, r se vuelve proporcional a la raíz cuadrada de I , lo que indica que la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles. Finalmente, a intensidades aún mayores, r se vuelve independiente de I lo que demuestra que a pesar de que se incrementa la intensidad de radiación el fotocatalizador no puede generar más pares electrón-hueco (Ollis *et al.*, 1991).

Como se mencionó previamente, la fotocatalisis es una tecnología que permite la utilización de la luz solar. Sin embargo, para iniciar el proceso se necesita radiación UV ya que la energía necesaria para excitar un electrón de la capa de valencia a la de conducción para el TiO_2 es 3,2 eV, lo que corresponde a fotones de longitudes de onda menores que 387 nm. Debido a que la radiación UV sólo representa el 4% del espectro solar, la eficiencia fotocatalítica de TiO_2 utilizando energía solar es muy baja. Para extender el uso de TiO_2 a la región de la luz visible (la cual representa el 45% del espectro solar) y aprovechar la energía solar, se han desarrollado diferentes estrategias (Pelaez *et al.*, 2012). Dentro de estas estrategias el dopaje del catalizador con carbono ha mostrado resultados satisfactorios (Sakthivel *et al.*, 2003; Irie *et al.*, 2004; Nagaveni *et al.*, 2004; Hamal *et al.*, 2007; Goldstein *et al.*, 2008). El mecanismo a través del cual la adición de carbono al semiconductor extiende la respuesta espectral del mismo se fundamenta en las distorsiones producidas por la incorporación del no metal a la estructura del TiO_2 . Estas distorsiones dan lugar a cambios dentro de la estructura de banda produciendo nuevos estados de energía en la banda prohibida del TiO_2 . De esta forma se requiere menos energía (2,32 eV) para promover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción en relación al TiO_2 sin modificar.

1.5. REACTORES QUÍMICOS

De acuerdo al modo de operación, los reactores químicos se clasifican en:

- (i) *Discontinuos*: Son aquellos reactores en los cuales no entra ni sale material durante la reacción, sino que al inicio del proceso se introducen los reactivos y se dejan reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los

productos de la reacción y los reactantes no convertidos. También son conocidos como reactores tipo “*batch*”.

- (ii) *Continuos*: se refiere a aquellos reactores en los cuales la alimentación de reactivos y eliminación de productos se hace en forma continua mientras tiene lugar la reacción química.
- (iii) *Semi-continuos*: En este caso, una fase del reactor se comporta de forma continua mientras que otra lo hace de forma discontinua.

1.5.1. Reactores fotocatalíticos

Una manera de clasificar los reactores fotocatalíticos es de acuerdo a la disposición del catalizador. En este sentido, el catalizador puede emplearse de dos formas: suspendido o inmovilizado sobre superficies inertes como vidrio, cuarzo o cerámicas. La principal ventaja de trabajar con el catalizador inmovilizado es que se evita la remoción de las partículas de catalizador después del tratamiento, lo que resulta ventajoso desde el punto de vista práctico y económico. Además, bajo las condiciones apropiadas, el catalizador inmovilizado puede reutilizarse (Parra *et al.*, 2004). Sin embargo, la fijación del catalizador puede ocasionar limitaciones en la transferencia de materia y pérdida de actividad debido a una menor área disponible para la reacción, determinando menores eficiencias en los reactores con catalizador inmovilizado en comparación con reactores con el catalizador en suspensión (“*slurry*”) (Rachel *et al.*, 2002, Mascolo *et al.*, 2007).

Asimismo, cuando se emplea el catalizador inmovilizado, existe la posibilidad de utilizar dos tipos de reactores: (a) reactor de pared catalítica, en el cual el catalizador se

encuentra depositado sobre la ventana irradiada del reactor, y (b) reactor de lecho fijo, en donde el catalizador está inmovilizado sobre un soporte que rellena el reactor, como por ejemplo anillos de vidrio. En este último caso, existe la desventaja de tener que instalar sistemas de bombeo de mayor potencia debido al aumento de la pérdida de carga en el reactor, impactando directamente sobre el costo del proceso.

1.6. DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Muchos de los contaminantes a los que se hace referencia en la **Sección 1.1** son considerados disruptores endócrinos (DEs).

Los DEs se definen como todas aquellas sustancias químicas artificiales que tienen la capacidad de interferir con la síntesis, secreción, transporte, unión, acción y eliminación de las hormonas naturales del cuerpo (*US-EPA*). Estos compuestos están asociados con la aparición de infertilidad, comportamiento sexual alterado, alteración de la función tiroidea, aumento de la incidencia de ciertos tipos de cáncer, etc. (*Snyder et al., 2003; Vogel et al., 2004*).

Dentro de los DEs se encuentran pesticidas, compuestos organohalogenados persistentes, alquilfenoles, metales pesados, fitoestrógenos, hormonas sintéticas, como así también medicamentos y productos de cuidado personal (MPCPs, por sus siglas en inglés) (*Esplugas et al., 2007*). Los MPCPs incluyen drogas farmacéuticas, ingredientes utilizados en cosméticos, suplementos alimenticios, repelentes de insectos, fragancias, jabones, surfactantes y desinfectantes, como así también sus metabolitos y productos de transformación. La importancia de estos compuestos radica en que son continuamente introducidos en el medio ambiente y prevalecen a bajas concentraciones, lo cual afecta

la calidad del agua e impacta negativamente en el ecosistema y en la salud humana (*Klavarioti et al., 2009*). Dentro de los MPCPs, los medicamentos requieren mayor atención ya que en nuestro país el consumo de fármacos se ha duplicado en los últimos seis años, haciendo que la Argentina ocupe el tercer lugar entre los países americanos que registra mayor consumo por habitante (*Galván, 2010*). Los fármacos detectados en los efluentes de las plantas de tratamiento y en aguas residuales incluyen antibióticos, anticonvulsivos, antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antidepresivos, agentes quimioterápicos, hormonas sintéticas, entre otros. Después de su administración en seres humanos o animales, estos compuestos son parcialmente metabolizados y excretados, ingresando finalmente en el sistema de recolección de aguas residuales. En muchos casos, debido a las bajas concentraciones presentes de MPCPs y a su estructura química compleja, las plantas de tratamiento de agua convencionales no logran remover en forma completa estos compuestos; es por esto que se han encontrado en aguas superficiales y subterráneas de muchos países en concentraciones que van desde 1 ng/L hasta 1 µg/L (*Esplugas et al., 2007*).

En la actualidad, uno de los disruptores endócrinos de mayor trascendencia es el Bisfenol A (BPA) ya que numerosos estudios lo han señalado como uno de los DEs que posee mayor actividad estrogénica. Debido a esta situación, sumada al consumo excesivo de este compuesto a nivel mundial (1700 toneladas por año) y a la ineficacia de las plantas de tratamiento convencionales para eliminar BPA presente en aguas residuales, se seleccionó este compuesto como modelo en la primera parte de la Tesis. Para la segunda parte, se seleccionó el ácido clofíbrico (AC) por ser uno de los medicamentos encontrados más frecuentemente en el agua.

1.6.1. Bifenol A

El Bisfenol A (BPA o 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano) es un compuesto orgánico con dos grupos funcionales fenol (**Figura 1.2**).

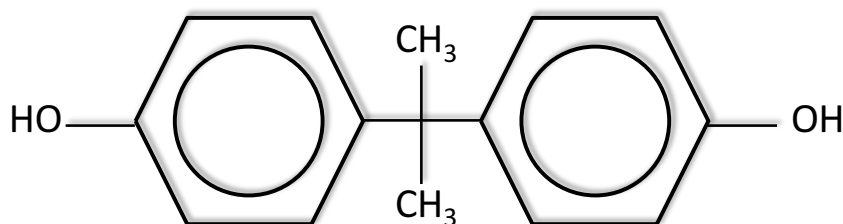


Figura 1.2. Estructura de la molécula de BPA

Es un producto químico que se utiliza desde hace muchos años como componente para la fabricación de policarbonato y resinas epoxi-fenólicas. El policarbonato es un tipo de plástico rígido transparente que se utiliza para fabricar envases de alimentos, como botellas retornables de bebidas, biberones, vajilla (platos y tazas) y recipientes. Las resinas epoxi-fenólicas se utilizan en recubrimientos y revestimientos de conservas y depósitos de alimentos y bebidas.

El BPA ingresa al medio acuático a través de descargas industriales, de lixiviados y de corrientes de agua que contienen desechos plásticos (*Mohapatra et al., 2010*). Varios estudios han reportado que la exposición al BPA es potencialmente dañina para la salud humana (*Huang et al., 2012*). Debido a que muchos DEs, incluyendo BPA, sólo pueden ser parcialmente eliminados por los sistemas convencionales de tratamiento de agua, existe una necesidad de evaluar los procesos de tratamiento alternativos para prevenir la liberación de los DEs en aguas naturales (*Rosenfeldt et al., 2004*).

1.6.2. Acido clofibrico

El ácido clofibrico (AC ó ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanóico) es el metabolito principal del clofibrato, un medicamento utilizado como regulador lipídico (**Figura 1.3**).

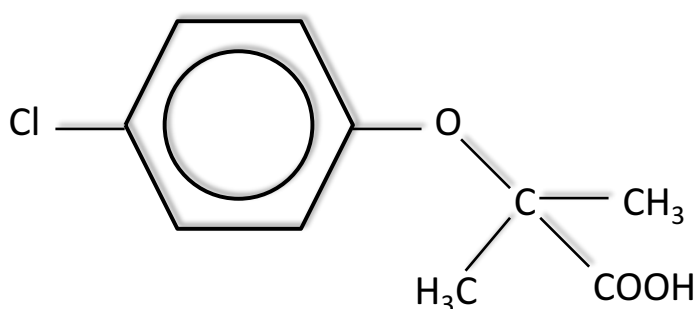


Figura 1.3. Estructura de la molécula de AC

El AC es un compuesto altamente persistente en el ambiente y, debido a su carácter polar, prácticamente no se adsorbe en el suelo, por lo que puede propagarse fácilmente en aguas superficiales y subterráneas. Se ha detectado la presencia de AC en plantas de tratamiento de aguas residuales como así también en muestras de agua potable (*Rosal et al., 2009*). Este hecho también se relaciona con la actual tendencia a sintetizar medicamentos resistentes a los mecanismos de biotransformación tradicionales, a fin de prolongar su persistencia en los organismos y poder obtener así resultados terapéuticos satisfactorios. Esto se traduce en la obtención de moléculas cada vez más estables con una elevada resistencia a la degradación química y biológica con el consiguiente aumento de estos productos en el medio ambiente (*Molinari et al., 2006*).

1.7. OBJETIVOS

1.7.1. Objetivo general

- Estudio de la degradación de disruptores endócrinos por fotocátalisis heterogénea.

1.7.2. Objetivos específicos

- Comparar la eficiencia de catalizadores activados con radiación UV y visible para degradar DEs.
- Evaluar la eficiencia de la degradación de los DEs en diferentes tipos de reactores: lecho suspendido, pared catalítica, lecho fijo.
- Obtener expresiones cinéticas intrínsecas para la degradación de los compuestos seleccionados.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II

**DESCRIPCIÓN DEL DISPOSITIVO Y PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describe el dispositivo experimental utilizado en las experiencias de fotodegradación. Se detallan las tres configuraciones de reactor empleadas en esta Tesis: reactor “slurry”, reactor de pared catalítica y reactor de lecho fijo.

También se especifican las técnicas analíticas empleadas para evaluar el avance de la reacción, la técnica actinométrica utilizada para evaluar el flujo de fotones que incide sobre la ventana del reactor y la técnica empleada para determinar la masa de catalizador inmovilizado.

2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

2.1.1. El reactor

El reactor empleado en las experiencias de fotodegradación se representa esquemáticamente en la **Figura 2.1**. Es un reactor de geometría cilíndrica construido en vidrio que posee dos ventanas circulares planas. La configuración adoptada en las experiencias contempla la irradiación de una única cara del cilindro. La ventana a través de la cual ingresa la radiación está fabricada con vidrio borosilicato. A fin de obtener radiación difusa en el interior del reactor se colocó un vidrio con la cara interna esmerilada delante de la ventana.

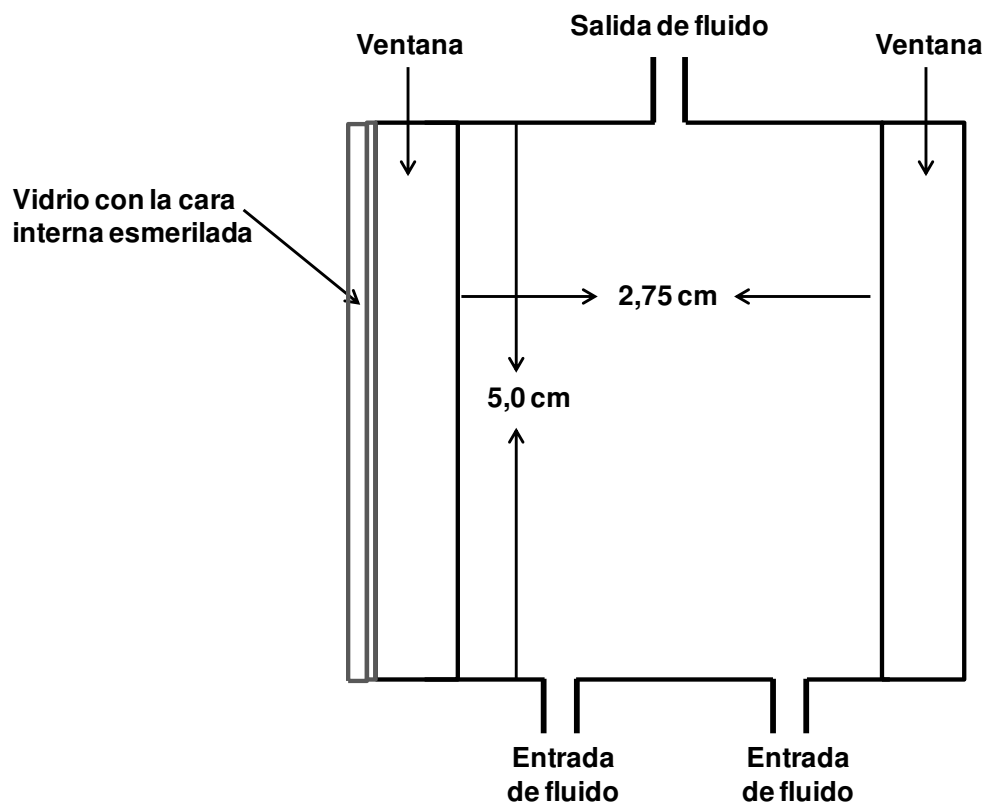


Figura 2.1. Representación esquemática del reactor

2.1.2. Fuente de radiación

La radiación fue suministrada por una lámpara de mercurio halogenado Powerstar HQI (OSRAM) que emite en el rango visible y en el UV (350-550 nm). La lámpara está montada en el eje focal de un reflector parabólico y se encuentra a 24 cm de la ventana del reactor.

Con el objetivo de permitir alternativamente el paso de radiación visible, UV o ambas, entre la fuente de radiación y el reactor se interpuso un contenedor que se llenó con diferentes soluciones dependiendo del tipo de radiación deseada. Las soluciones utilizadas fueron:

- Solución 1: Solución de 20 g/L de CoSO_4 . Esta solución permitió el paso sólo de radiación UV (350-420 nm).
- Solución 2: Solución de 20 g/L de NaNO_2 . Esta solución permitió el paso sólo de radiación visible (410-550 nm).

Los espectros de Transmitancia obtenidos con las soluciones de NaNO_2 y de CoSO_4 en el rango comprendido entre 350 y 550 nm se muestran en la **Figura 2.2**.

Cuando fue necesario irradiar el reactor con el espectro completo de emisión de la lámpara (radiación UV-visible), el contenedor se llenó con agua destilada (350-550 nm). En la **Figura 2.3** se muestra una fotografía del reactor acoplado al contenedor de las soluciones utilizadas como filtro.

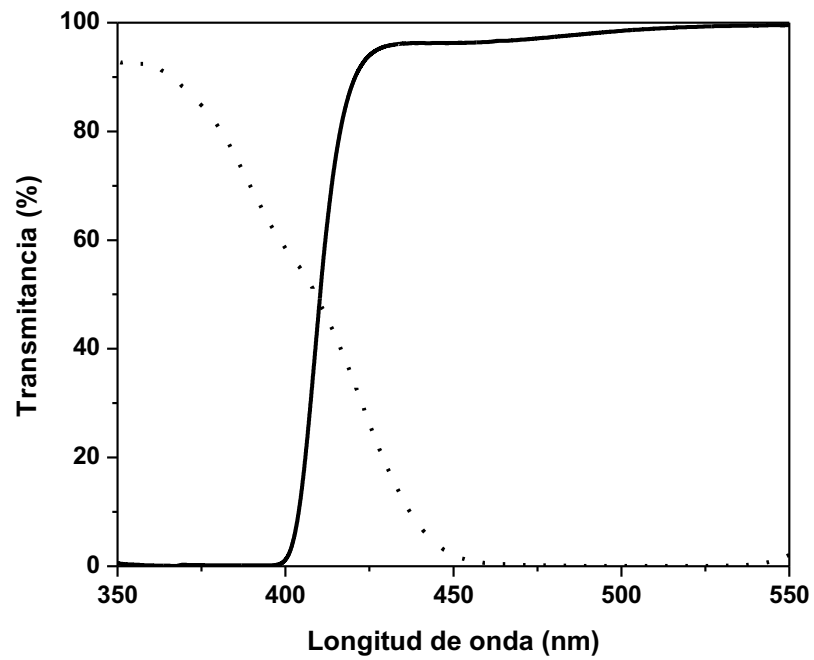


Figura 2.2. Espectros de transmittancia de las soluciones de NaNO_2 (—) y CoSO_4 (⋯)

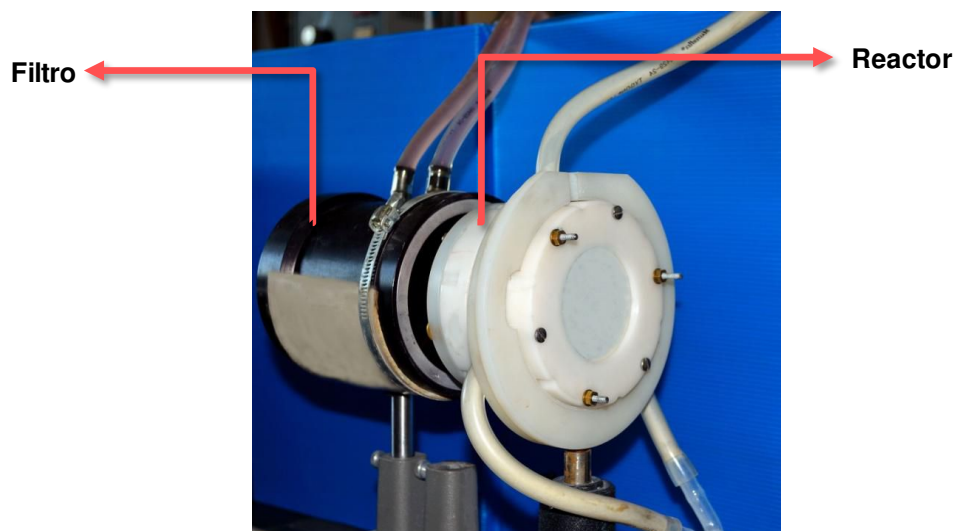


Figura 2.3. Fotografía del reactor acoplado al contenedor de las soluciones utilizadas como filtros.

En la **Figura 2.4** se muestra la distribución espectral de la radiación que llega a la ventana del reactor con los diferentes filtros.

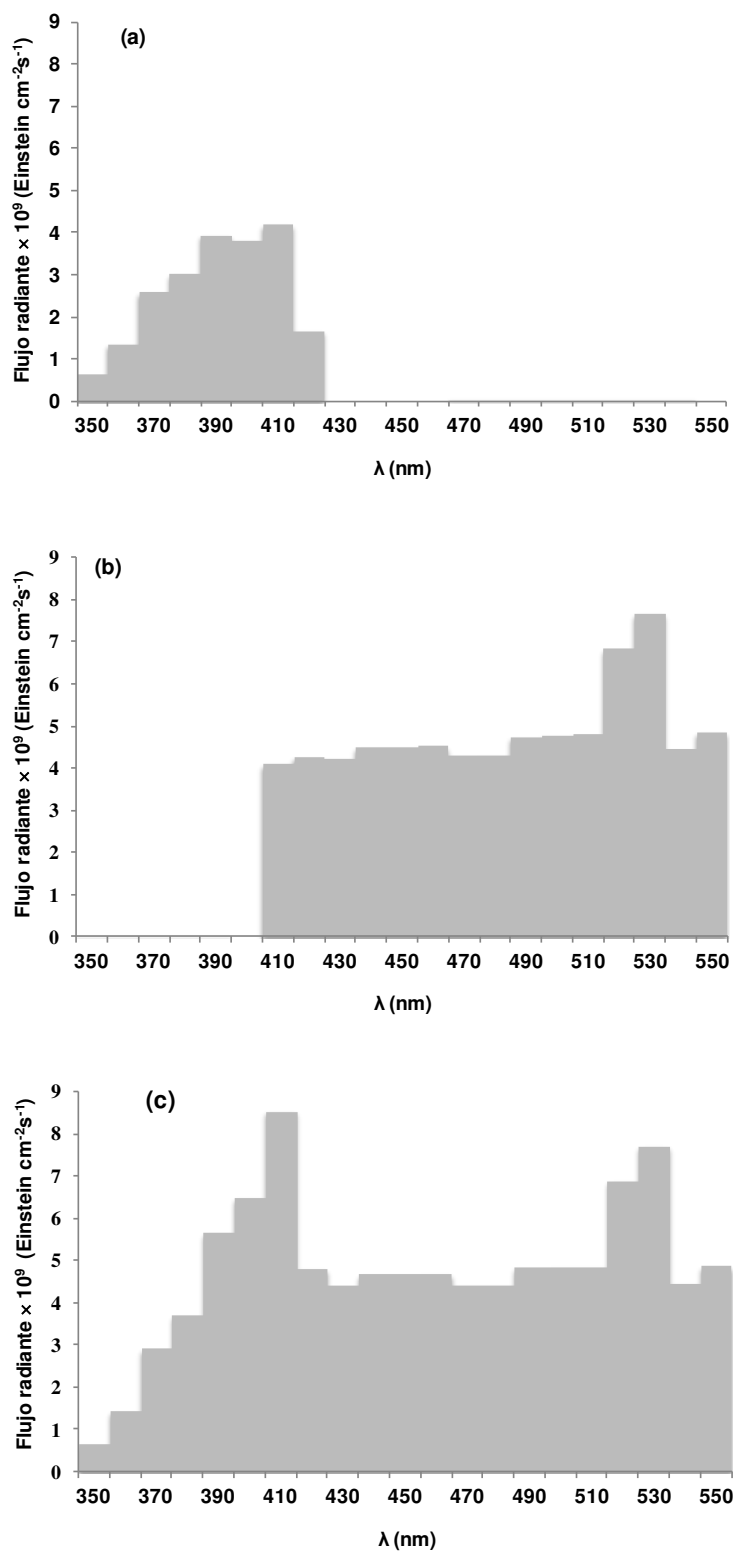


Figura 2.4. Distribución espectral con los diferentes filtros: (a) filtro de CoSO₄, (b) filtro de NaNO₂ y (c) filtro de agua destilada

Con el objetivo de evaluar el efecto de la intensidad de radiación sobre la velocidad de reacción, se utilizaron filtros ópticos especiales para atenuar el nivel de radiación incidente. Dichos filtros, que se interpusieron entre la lámpara y la ventana del reactor, se construyeron con láminas de base de poliéster, transparentes a la radiación UV-A y visible, que se oscurecieron mediante impresión con distintas tramas de color negro, de manera de obtener transmitancias promedio (T) de 30 % y 62 %.

2.1.3. Sistema de Reciclo

El reactor forma parte de un sistema en reciclo que incluye una bomba peristáltica (Masterflex[®]) para recircular la suspensión en el sistema, y un tanque de almacenamiento. El caudal de trabajo fue de 1,5 L min⁻¹. El tanque de vidrio de 1 L de capacidad está rodeado por una camisa de agua conectada a un baño termostático para asegurar condiciones isotérmicas durante toda la reacción. Además, el tanque tiene una salida para toma de muestra, una entrada de oxígeno y un termómetro.

En la **Figura 2.5** puede observarse un esquema del dispositivo completo utilizado.

En la **Tabla 2.1** se presentan las dimensiones y las principales características del sistema.

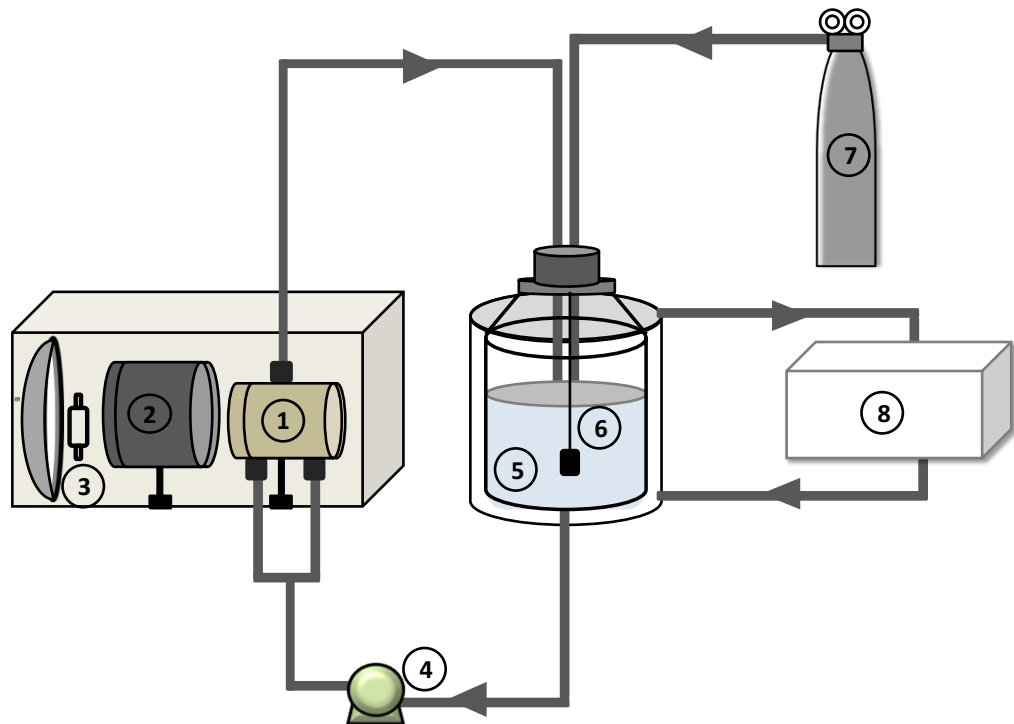


Figura 2.5. Esquema del dispositivo experimental: 1: reactor; 2: filtro; 3: lámpara y reflector; 4: bomba; 5: tanque; 6: termómetro; 7: suministro de oxígeno y 8: baño termostático

Tabla 2.1. Dimensiones y principales características del sistema

Componente	Parámetro	Valor
Reactor	Diámetro interno (cm)	5,0
	Longitud (cm)	2,75
	Volumen (cm ³)	54
	Volumen del tanque(cm ³)	1000
Lámpara	Potencia (W)	150
	Altura (mm)	132
	Diámetro (mm)	23

2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.2.1. Catalizador en suspensión

Las suspensiones se prepararon disolviendo en agua destilada la masa de contaminante requerida para obtener la concentración deseada y agregando posteriormente una determinada masa de catalizador en polvo: TiO₂ Aeroxide P25 (Evonik Degussa GmbH, Alemania) o TiO₂ Kronos vlp 7000 (Kronos Titan GmbH, Alemania). En caso de ser necesario, el pH de la solución de trabajo se modificó mediante el agregado del volumen necesario de una solución de NaOH 0,1 N ó de HCl 0,1 N para alcalinizar ó acidificar, respectivamente.

Una vez preparada la suspensión, ésta fue colocada en equipo de ultrasonido por un lapso de 30 minutos y luego agregada al tanque de almacenamiento. Esta mezcla fue recirculada en el sistema el tiempo necesario para lograr el equilibrio de adsorción entre el contaminante y el catalizador. Además, durante este tiempo la suspensión se burbujeó con oxígeno puro con el objetivo de producir su saturación. También se aprovechó este tiempo para encender la lámpara y lograr su estabilización. Para prevenir la llegada de radiación al reactor, se colocó un obturador entre la lámpara y la ventana del reactor. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción y la estabilización de la lámpara, se tomó la primera muestra, correspondiente al tiempo inicial de reacción (t_0). A continuación, el obturador fue removido. Durante toda la experiencia, se mantuvo el sistema bajo sobrepresión de oxígeno.

2.2.2. Catalizador inmobilizado

En los ensayos de degradación con el catalizador soportado se utilizaron dos tipos de soportes:

- 1- La ventana irradiada del reactor (reactor de pared catalítica, RPC) y,
- 2- Anillos de vidrio que rellenan el reactor (reactor de lecho fijo, RLF). Estos anillos son estructuras cilíndricas huecas de vidrio borosilicato con una longitud promedio de 5 mm y un diámetro interno y externo de 4,0 mm y 5,5 mm, respectivamente. Se seleccionó esta configuración de soporte para rellenar el reactor porque posee una relación área/volumen elevada, y además porque su disposición aleatoria en el reactor contribuye a producir un flujo turbulento. Ambas características resultan ventajosas ya que favorecen el contacto entre el catalizador y el contaminante. En la **Figura 2.6** se muestra una fotografía del reactor relleno.

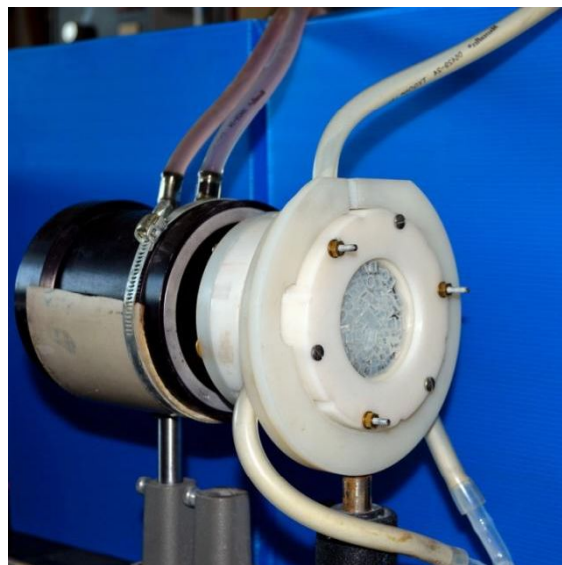


Figura 2.6. Fotografía del reactor relleno con los anillos recubiertos con TiO_2

La inmovilización del catalizador sobre ambos tipos de soporte contempló tres etapas:

(i) Acondicionamiento de las piezas de vidrio:

En esta etapa, las piezas de vidrio se sumergieron en una solución de NaOH, etanol y agua destilada por un período de 24 horas. Posteriormente, se calcinaron durante 8 horas a 500°C para eliminar los restos de materia orgánica presentes.

(ii) Preparación de la suspensión de catalizador:

La suspensión utilizada para realizar los recubrimientos se preparó pesando 150 g de TiO₂ Aeroxide P-25 (Evonik Degussa GMBH, Alemania) y llevando a un volumen de 1000 cm³ con agua destilada. El pH de dicha suspensión se ajustó a 1,5 con HNO₃ (*van Grieken et al., 2009*).

(iii) Recubrimiento de las piezas de vidrio:

La inmovilización del TiO₂ sobre ambos soportes se realizó mediante la técnica de “dip-coating”. Esta técnica consiste en sumergir las piezas a recubrir en un recipiente que contiene la suspensión de catalizador y luego retirarlas a una velocidad controlada. Una vez realizados los recubrimientos, las piezas se secaron en estufa a 110°C durante 24 hs y luego se calcinaron a 500°C durante 2 horas, con una velocidad de calentamiento de 5°C min⁻¹ (*van Grieken et al., 2009*). La velocidad de inmersión y de extracción fue de 3 cm min⁻¹. Cuando se realizó más de un recubrimiento, se repitió el mismo procedimiento.

El dispositivo utilizado para realizar los recubrimientos consiste en un recipiente de vidrio contenedor de la suspensión de catalizador con un eje en la parte superior que es accionado con un motor de bajas rpm. En el eje se enrolla un hilo que sujeta los soportes

a recubrir. Con el fin de recubrir los anillos en forma grupal, se utilizó una canasta con orificios que permitía el escurrimiento de la suspensión. En la **Figura 2.7** se muestra un esquema de este dispositivo.

El procedimiento experimental adoptado para los ensayos de degradación al utilizar el catalizador inmovilizado fue similar al adoptado cuando se trabajó con el catalizador en suspensión. La única diferencia radicó en que la solución de trabajo se preparó disolviendo solamente la masa necesaria de contaminante en agua destilada (sin el agregado de catalizador).

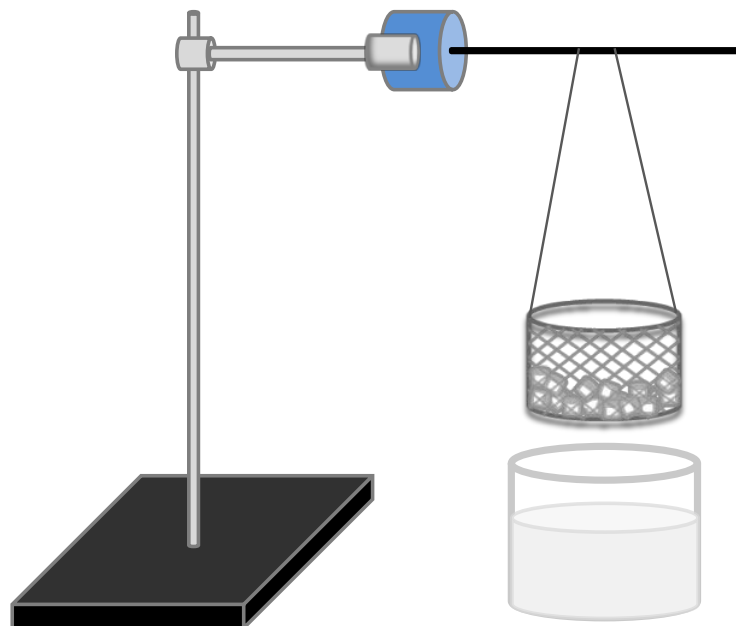


Figura 2.7. Esquema del dispositivo experimental utilizado para recubrir los anillos

2.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.3.1. Cuantificación de los contaminantes

En el transcurso de la Tesis, se determinaron las concentraciones de BPA, AC y de los principales intermediarios orgánicos de la degradación de AC: 4-clorofenol (4-CF) y benzoquinona (BQ). En todos los casos se empleó la técnica de HPLC con detector UV. Se utilizó un cromatógrafo marca Waters equipado con una columna analítica de fase reversa de 18 carbonos (XTerra®), y se empleó un volumen de inyección de 20 μL . A continuación se detallan las condiciones cromatográficas adoptadas en la cuantificación de cada uno de estos compuestos:

- (i) *BPA*: El eluente utilizado fue una mezcla binaria de acetonitrilo y agua en una relación 50:50. El caudal empleado fue de 1 mL min^{-1} y la detección se realizó a una longitud de onda de 278 nm (*Tsai et al., 2009*). El tiempo de retención del BPA fue de 4,4 min.
- (ii) *AC y 4-CF*: El eluente utilizado fue una mezcla binaria de agua acidificada con ácido fosfórico (1%) y acetonitrilo (50:50). El caudal utilizado fue de 1 mL min^{-1} y la detección UV de ambos compuestos se realizó a 227 nm (*Dordio et al., 2009*). Los tiempos de retención fueron 7,3 min y 6,2 min para AC y 4-CF, respectivamente.
- (iii) *BQ*: Se analizó bajo las mismas condiciones cromatográficas que el AC y el 4-CF, a excepción de la longitud de onda de detección utilizada. En este caso, la BQ se detectó a 254 nm. El tiempo de retención fue de 3,5 min.

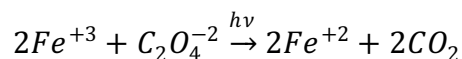
2.3.2. Carbono orgánico total

A fin de establecer el grado de mineralización de las mezclas de reacción en función del tiempo de irradiación, se determinó la concentración de Carbono Orgánico Total (COT) presente en las muestras, para lo cual se utilizó el equipo TOC-5000A SHIMADZU.

El equipo utilizado analiza en una primera instancia la concentración de carbono total (CT) y luego determina la concentración del carbono inorgánico (CI). Finalmente, por diferencia entre CT y CI, obtiene el COT.

2.3.3. Actinometría

A fin de medir el flujo de radiación incidente sobre la ventana del reactor, se empleó una técnica experimental actinométrica con ferrioxalato de potasio $K_3Fe(C_2O_4)_3$ (Murov *et al.*, 1993). Esta técnica se basa en la reacción fotoquímica que se produce cuando los fotones inciden sobre la solución actinométrica, provocando la reducción del ión férrico a ión ferroso y la oxidación del oxalato a dióxido de carbono, tal como se muestra en la siguiente reacción:



El ión ferroso producido forma un complejo con la fenantrolina, que se cuantifica espectrofotométricamente a 510 nm. La velocidad de formación del ion ferroso es proporcional a la intensidad de radiación incidente sobre el reactor.

(a) Modelo de interpretación de datos.

Considerando que la reacción actinométrica se llevó a cabo en un reactor con reciclo, perfectamente mezclado y, además, por tratarse de una reacción en fase homogénea, la ecuación general que representa el balance de materia para radiación policromática es (Brandi et al., 2003):

$$\sum_{\lambda} \langle R_{Act,\lambda}(x, t) \rangle_{V_R} = \frac{V_T}{V_R} \left[\frac{dC^{Fe^{2+}}(t)}{dt} \Big|_{T_k} \right] \quad (2.1)$$

donde $\langle R_{Act,\lambda} \rangle_{V_R}$ es la velocidad de reacción del actinómetro a una dada longitud de onda λ promediada en el volumen del reactor V_R , y V_T es el volumen total del sistema. C hace referencia a la concentración del ión ferroso, T_k al tanque de almacenamiento y t denota el tiempo de reacción.

Por otro lado, la velocidad de reacción homogénea del actinómetro puede considerarse de primer orden respecto a la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (e^a o LVRPA, por sus siglas en inglés), en donde la constante de reacción está representada por el rendimiento cuántico global monocromático ($\Phi_{Act,\lambda}$) de la solución actinométrica. La velocidad de reacción para el actinómetro está dada por:

$$\sum_{\lambda} \langle R_{Act,\lambda}(x, t) \rangle_{V_R} = \sum_{\lambda} \Phi_{Act,\lambda} \langle e_{Act,\lambda}^a \rangle_{V_R} \quad (2.2)$$

donde $\langle e_{Act,\lambda}^a \rangle$ es la velocidad de absorción de fotones del actinómetro promediada en el volumen del reactor.

Además, la velocidad de reacción inicial puede calcularse experimentalmente a partir de la pendiente (m) de la gráfica de la concentración de Fe^{+2} vs tiempo:

$$\sum_{\lambda} \langle R_{Act,\lambda}(x, t) \rangle_{V_R}^{t \rightarrow 0} = \frac{V_T}{L_R A_R} \lim_{t \rightarrow 0} \left[\left. \frac{\Delta C^{Fe^{2+}}(t)}{\Delta t} \right|_{T_k} \right] = \frac{V_T m}{L_R A_R} \quad (2.3)$$

donde A_R representa el área de la ventana del reactor y L_R la longitud del reactor.

Igualando la **Ec. 2.2** y la **Ec. 2.3**:

$$\frac{V_T m}{L_R A_R} = \sum_{\lambda} \Phi_{Act,\lambda} \langle e_{Act,\lambda}^a \rangle_{V_R} \quad (2.4)$$

De la **Ec. 2.4** se desprende la necesidad de conocer la velocidad volumétrica de absorción de fotones, VRPA. Resolviendo la Ecuación de Transferencia Radiativa (ETR) para una reacción homogénea con geometría unidimensional, simetría azimutal y condiciones de contorno de radiación difusas se obtiene la VRPA:

$$\langle e_{Act,\lambda}^a(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{2\pi I_{\lambda}^0}{L_R} \left[\frac{1 - a^2}{2} - E_3[\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R] + a^2 E_3 \left[\frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R}{a} \right] \right] \quad (2.5)$$

donde a es el coseno del ángulo crítico ($a = 0,659$), E_3 es una función integro-exponencial de orden 3 y $\kappa_{Fe^{+3},\lambda}$ es el coeficiente de absorción del Fe^{+3} a una dada longitud de onda. En el **Apéndice 2** se encuentra una descripción detallada del procedimiento para obtener la **Ec. 2.5**.

Introduciendo la **Ec. 2.5** en la **Ec. 2.4** se obtiene:

$$\frac{V_T m}{L_R A_R} = \sum_{\lambda} \Phi_{Act,\lambda} \frac{2\pi I_{\lambda}^0}{L_R} \left[\frac{1 - a^2}{2} - E_3[\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R] + a^2 E_3 \left[\frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R}{a} \right] \right] \quad (2.6)$$

Por otro lado, el flujo neto de radiación sobre la ventana del reactor para condiciones de contorno difusas e isotrópicas se define como (*Özsisik, 1973*):

$$q_{w,\lambda} = 2\pi \int_{\mu=a}^1 I_{\lambda}^0 \mu d\mu = 2\pi I_{\lambda}^0 \int_{\mu=a}^1 \mu d\mu \quad (2.7)$$

Integrando la **Ec. 2.7**:

$$q_{w,\lambda} = \pi I_{\lambda}^0 (1 - a^2) \quad (2.8)$$

El flujo de radiación incidente para cada longitud de onda en la ventana del reactor puede relacionarse con el flujo total a través de la distribución espectral de emisión de la lámpara de acuerdo a:

$$q_{w,\lambda} = f_{\lambda} q_w \quad (2.9)$$

en donde f_{λ} es la función de distribución espectral de emisión de la lámpara; esto es, la relación entre la potencia emitida a una longitud de onda y la potencia total ($f_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{E_T}$).

Igualando la **Ec. 2.8** y la **Ec. 2.9**, se obtiene:

$$I_{\lambda}^0 = \frac{f_{\lambda} q_w}{\pi(1 - a^2)} \quad (2.10)$$

Finalmente, introduciendo la **Ec. 2.10** en la **Ec. 2.6** se obtiene el flujo de radiación incidente sobre la ventana del reactor para radiación policromática:

$$q_w = \frac{V_T m}{A_R} \frac{1}{\sum_{\lambda} \Phi_{Act,\lambda} f_{\lambda} \left[\frac{1-a^2}{2} - E_3[\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R] + a^2 E_3\left[\frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R}{a}\right] \right]} \left(\frac{1}{2} - \frac{a^2}{2} \right) \quad (2.11)$$

(b) Experimental

Para las corridas actinométricas se empleó 1 L de la solución actinométrica de $K_3Fe(C_2O_4)_3$ 0,02 M. Se realizaron un total de cinco actinometrías. En las tres primeras se utilizó: radiación UV, radiación visible y radiación UV-visible y en las dos restantes se empleó radiación UV pero se utilizaron los filtros ópticos con el fin de atenuar el nivel de radiación incidente sobre el reactor. El tiempo total de reacción como así también el intervalo de muestreo se eligió de acuerdo al tipo de filtro que se utilizó (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Tiempos de reacción y frecuencia de muestreo

Actinometría	Tiempo total de reacción (min)	Frecuencia de muestreo (min)
Radiación UV (100%)	50	10
Radiación visible	40	10
Radiación UV-visible	10	2,5
Radiación UV (62%)	75	15
Radiación UV (30%)	150	30

Finalmente, se efectuó la reacción colorimétrica para determinar la concentración del ión ferroso producido. En matraces color caramelo de 50 mL, a 5 ml de muestra se le adicionaron 10 ml de fenantrolina al 0,2 % y 2,5 ml de buffer de acetato de sodio/ácido acético. Luego de 30 minutos, se midió la absorbancia en espectrofotómetro a $\lambda = 510$ nm.

La concentración de ión ferroso se puede determinar a partir de la absorbancia (*ABS*) medida de acuerdo a:

$$ABS = \alpha \epsilon b C^{Fe^{+2}} \quad (2.12)$$

donde α es el factor de dilución de la muestra (en este caso, 0,1), ϵ es el coeficiente de absorción del complejo fenantrolina-ferroso a 510 nm ($1,11 \times 10^4$ g mol⁻¹ cm⁻¹) y L es el paso óptico de la cubeta utilizada para la medición (1 cm).

(c) Resultados

En la **Tabla 2.3** se muestran los resultados obtenidos. A partir de las curvas de $C^{Fe^{2+}}$ en función del tiempo se obtuvieron los valores de las pendientes que luego se introdujeron en la **Ec. 2.11** con el fin de obtener los valores de los flujos de radiación incidente para cada una de las condiciones evaluadas.

Tabla 2.3 Resultados de las actinometrías

Condición	m (mol cm⁻³ s⁻¹)	q_w (Einstein cm⁻² s⁻¹)
UV (100%)	$3,32 \times 10^{-10}$	$1,52 \times 10^{-8}$
Visible	$5,00 \times 10^{-10}$	$4,20 \times 10^{-8}$
UV-visible	$8,33 \times 10^{-10}$	$5,88 \times 10^{-8}$
UV (62%)	$2,05 \times 10^{-10}$	$9,39 \times 10^{-9}$
UV (30%)	$1,00 \times 10^{-10}$	$4,58 \times 10^{-9}$

2.3.4. Determinación de la masa de catalizador depositada

En los reactores con el catalizador inmovilizado, uno de los parámetros que influye en la velocidad de reacción del proceso es la masa de catalizador depositada. Por este motivo, la cantidad de TiO₂ depositada sobre las placas y sobre los anillos de vidrio borosilicato se determinó empleando una técnica espectrofotométrica adaptada de Jackson (*Jackson et al., 1991*).

Esta técnica involucra la disolución del catalizador inmovilizado sobre los vidrios con una solución compuesta por (NH₄)₂SO₄ y H₂SO₄ y una posterior detección colorimétrica utilizando una solución concentrada de H₂SO₄/H₂O, con el agregado de unas gotas de H₂O₂. Finalmente, se mide la absorbancia de la muestra coloreada a 410 nm. La masa de catalizador depositada sobre cada uno de los vidrios se determina a partir de una curva de calibrado construida previamente con diferentes masas de catalizador.



CAPÍTULO III

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE TiO_2 EN SUSPENSIÓN

Uno de los objetivos de la presente Tesis fue comparar la degradación de BPA utilizando catalizadores de TiO_2 capaces de activarse con radiación UV y visible. A fin de evaluar en forma objetiva la actividad de los catalizadores, se calcularon dos parámetros de eficiencia: la eficiencia fotónica global y la eficiencia cuántica de reacción. La determinación de la eficiencia cuántica de reacción requiere el cálculo de los fotones absorbidos en el reactor por parte del catalizador. A su vez, para poder realizar este cálculo, es necesario conocer las propiedades ópticas del catalizador evaluado.

En el presente Capítulo se detalla la metodología empleada para la determinación de las propiedades ópticas del catalizador Aeroxide P25 y del catalizador Kronos vlp 7000 en el rango UV-visible. El procedimiento implica realizar mediciones experimentales de transmitancia y reflectancia difusa de las suspensiones de catalizador, la resolución de la Ecuación de Transferencia Radiativa en la celda de medición para obtener valores teóricos de transmitancia y reflectancia difusa, y la aplicación de un procedimiento de regresión no lineal multiparamétrico a fin de ajustar las predicciones del modelo con los datos experimentales.

3.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES EVALUADOS

Se evaluaron los siguientes catalizadores: TiO₂ Aeroxide P25 (Evonik Degussa GmbH, Alemania) y TiO₂ Kronos vlp 7000 (Kronos Titan GmbH, Alemania). Este último catalizador ha sido dopado con carbono con el objetivo de desplazar su absorción hacia la región visible. Esta modificación posibilita la utilización tanto de radiación UV como de parte del espectro de luz visible. En la **Tabla 3.1** se resumen las propiedades físicas de ambos catalizadores.

Tabla 3.1. Propiedades físicas de los catalizadores

Catalizador	Tamaño de partícula promedio (nm)	Área superficial específica (BET) (m ² g ⁻¹)	Estructura cristalina
TiO ₂ Aeroxide P25	21	50 ± 15	Anatasa (80%) y rutilo (20%)
TiO ₂ Kronos vlp 7000	15	> 250	Anatasa

3.2. EQUIPAMIENTO UTILIZADO Y METODOLOGÍA

Se determinaron las propiedades ópticas en el rango visible (400 a 550 nm) de TiO₂ Aeroxide P25 y las correspondientes a Kronos vlp 7000 desde 300 a 550 nm. Las propiedades ópticas de TiO₂ Aeroxide P25 en el rango comprendido entre 300 y 400 nm fueron extraídas de *Satuf et al., 2005*.

La determinación de las propiedades ópticas implica realizar medidas experimentales de absorbancia, reflectancia difusa y transmitancia difusa de las suspensiones de TiO₂.

Paralelamente, se resuelve la Ecuación de Transferencia Radiativa en la celda de medición, de manera de obtener valores teóricos de reflectancia y transmitancia difusa, empleando valores estimativos de las propiedades ópticas. Mediante un algoritmo de optimización, se obtienen luego los parámetros ópticos que minimizan la diferencia entre los datos experimentales y los valores teóricos.

Las medidas experimentales se realizaron con un espectroradiómetro Optronic OL serie 750, equipado con una esfera integradora OL 740-70. Se utilizaron celdas rectangulares de cuarzo con un paso óptico de 1 mm. Las lecturas se realizaron a intervalos de 10 nm.

Se prepararon suspensiones de catalizador con concentraciones comprendidas en el rango de 0,1 a $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Para preparar dichas suspensiones, se pesó la masa apropiada de catalizador y se llevó a volumen con agua destilada. A continuación, las suspensiones se sonicaron durante 30 minutos. Previo a la preparación de las suspensiones, los catalizadores se secaron en estufa a 120°C durante 3 horas.

3.3. ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA

La ETR describe la variación de la intensidad de radiación a lo largo de un camino en una dirección fija a través de un medio que absorbe, emite y dispersa radiación (*Siegel y Howell, 2002*). La solución de esta ecuación determina los valores de intensidad de radiación en cada punto, cada dirección y cada intervalo de longitudes de onda. Si se considera un rayo de radiación monocromática de intensidad I que viaja en la dirección Ω a través de un camino s y considerando que: (i) el campo de radiación se encuentra en estado estacionario, (ii) el fenómeno de emisión se considera despreciable; (iii) la pérdida de energía de un rayo a lo largo de su trayectoria se atribuye a la absorción y a la dispersión y (iv) la ganancia de energía de un haz se relaciona con la contribución de

energía producida por otros rayos distintos de aquel que está bajo análisis, la ETR adopta la siguiente forma:

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_\lambda I_\lambda(s, \Omega) - \sigma_\lambda I_\lambda(s, \Omega) + \frac{\sigma_\lambda(s)}{4\pi} \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega \quad (3.1)$$

donde λ representa la longitud de onda de la radiación; κ_λ es el coeficiente de absorción volumétrico espectral del medio y σ_λ es el coeficiente de dispersión volumétrico espectral. Tanto κ_λ como σ_λ tienen unidades de $(\text{longitud})^{-1}$. La distribución direccional de la radiación dispersada es descrita con la función de fase, p . Esto es, $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ representa la probabilidad que la radiación incidente en la dirección Ω' sea dispersada e incorporada en la dirección Ω .

El primer y segundo término del lado derecho de la **Ec. 3.1** representan la pérdida de energía fotónica debido a la absorción y dispersión de la radiación, respectivamente. El último término de esta ecuación simboliza el incremento de la intensidad de radiación debido a la contribución que proviene de otras direcciones (Ω') y que, debido a la dispersión, se incorpora en la misma dirección (Ω) del rayo analizado. En la **Figura 3.1** se representan los cambios en la intensidad de radiación al atravesar un medio absorbente y dispersivo.

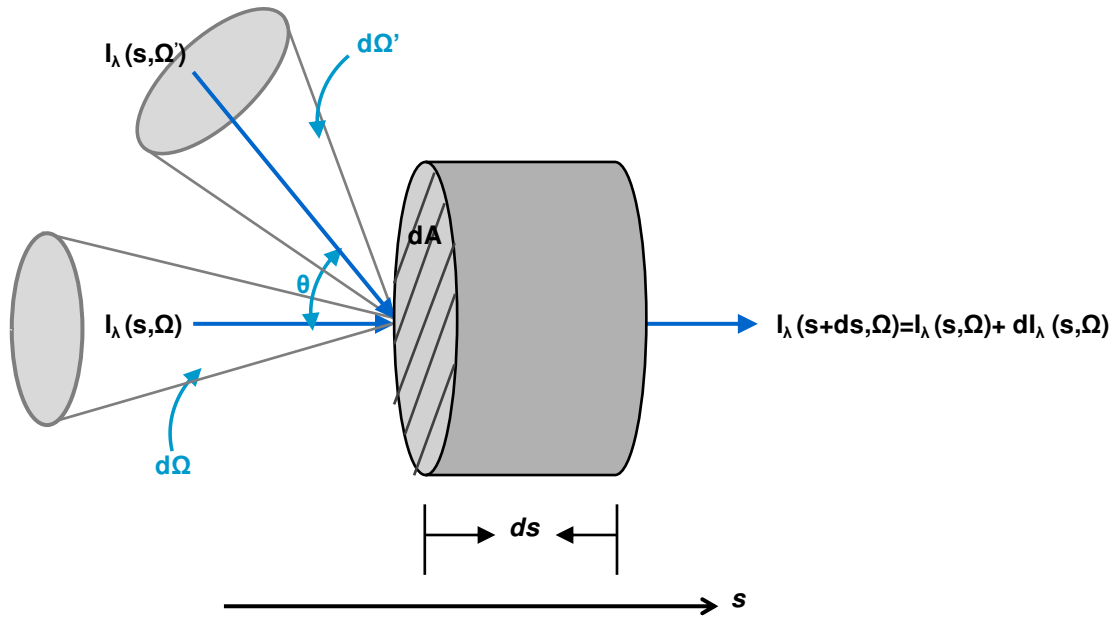


Figura 3.1. Intensidad de radiación en un medio absorbente y dispersivo

Teniendo presente que la atenuación de la radiación se relaciona con los fenómenos de absorción y de dispersión, y definiendo el coeficiente de extinción espectral como la suma del coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión ($\beta_\lambda = \sigma_\lambda + \kappa_\lambda$), la **Ec. 3.1** se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} + \beta_\lambda I_\lambda(s, \Omega) = \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega' = 0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega \quad (3.2)$$

Además, definiendo el Albedo ω_λ como el cociente entre el coeficiente de dispersión y el coeficiente de extinción:

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} + I_\lambda(s, \Omega) = \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega' = 0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega \quad (3.3)$$

El término del lado derecho de la ecuación anterior se denomina función o término fuente, S . Por consiguiente, la forma diferencial de la ETR puede escribirse como:

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} + I_\lambda(s, \Omega) = S_\lambda(s, \Omega) \quad (3.4)$$

3.4. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN

Es importante considerar que por tratarse de una muestra heterogénea la radiación puede ser tanto absorbida como dispersada. Es por esto que, a diferencia de una muestra homogénea en donde sólo puede existir absorción de la radiación, el coeficiente de extinción (β_λ) debe considerar estos dos aspectos.

El coeficiente de extinción se determinó a partir de mediciones espectrofotométricas de absorbancia (ABS_λ) de las suspensiones de catalizador en el rango de longitudes de onda previamente mencionado.

Al realizar estas mediciones, se colocó una rendija rectangular de 0,5 mm de ancho delante del detector con el objetivo de minimizar la ganancia de radiación por dispersión y de evitar la llegada al detector de los rayos dispersados por las partículas de catalizador. De esta forma, se pudo despreciar el término fuente en la **Ec. 3.4** con lo cual la ETR en la celda de medición resulta:

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} + I_\lambda(s, \Omega) = 0 \quad (3.5)$$

Integrando la **Ec. 3.5**:

$$\int_{I_\lambda(0)}^{I_\lambda(L)} \frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{I_\lambda} = -\beta_\lambda \int_0^L ds \quad (3.6)$$

en donde L representa el paso óptico del haz incidente.

$$\ln \frac{I_\lambda(L)}{I_\lambda(0)} = -\beta_\lambda L \Rightarrow -2,303 \log \frac{I_\lambda(L)}{I_\lambda(0)} = \beta_\lambda L \quad (3.7)$$

Teniendo en cuenta que la absorbancia se define como:

$$ABS_\lambda = -\log \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} \quad (3.8)$$

en donde I_λ es la intensidad de la luz transmitida con una longitud de onda específica e I_λ^0 es la intensidad de luz incidente, el coeficiente de extinción de una muestra puede determinarse como:

$$\beta_\lambda = \frac{2,303 ABS_\lambda}{L} \quad (3.9)$$

De esta forma, se obtuvo el coeficiente de extinción para cada concentración de catalizador analizada y para cada longitud de onda.

El coeficiente de extinción específico (β_λ^*), es decir por unidad de masa de catalizador (C_m), se obtiene a partir de la pendiente de la regresión lineal de la curva de β_λ en función de C_m .

3.5. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN, DEL COEFICIENTE DE DISPERSIÓN Y DEL FACTOR DE ASIMETRÍA

(i) Mediciones experimentales de transmitancia y reflectancia difusa

La esfera de integración del espectroradiómetro utilizado para realizar las mediciones de reflectancia y transmitancia difusa está recubierta con poli-(tetrafluoroetileno) (PTFE), y posee dos aberturas: una para la muestra a medir y otra para la muestra de referencia,

llamadas puerto de muestra y puerto de comparación, respectivamente. En la parte superior de la esfera de integración se encuentra ubicado el detector. La misma también contiene un compartimiento para las mediciones de transmitancia. Las configuraciones adoptadas de la esfera integradora para realizar las mediciones se representan en la **Figura 3.2.**

Para las mediciones de transmitancia difusa, se colocaron los estándares de PTFE en los puertos de comparación y de muestra de la esfera. La lectura de 100 % de transmitancia se obtuvo contra aire, es decir, con el compartimiento para transmitancia vacío (**Figura 3.2-(a)**). Para medir la transmitancia de las muestras, la celda con la suspensión de catalizador se colocó en el compartimiento correspondiente (**Figura 3.2-(b)**).

Para las mediciones de reflectancia difusa, se empleó un estándar de PTFE en el puerto de comparación. La lectura de 100 % de reflectancia se obtuvo colocando otro estándar de PTFE en el puerto de muestra (**Figura 3.2-(c)**). Para medir la reflectancia de la muestra, se colocó la celda de cuarzo con la suspensión de TiO_2 en el puerto de muestra, manteniendo el estándar de PTFE en el puerto de comparación (**Figura 3.2-(d)**). La parte posterior de la celda de cuarzo se cubrió con una trampa de luz (cuerpo negro) de manera de absorber toda la radiación transmitida.

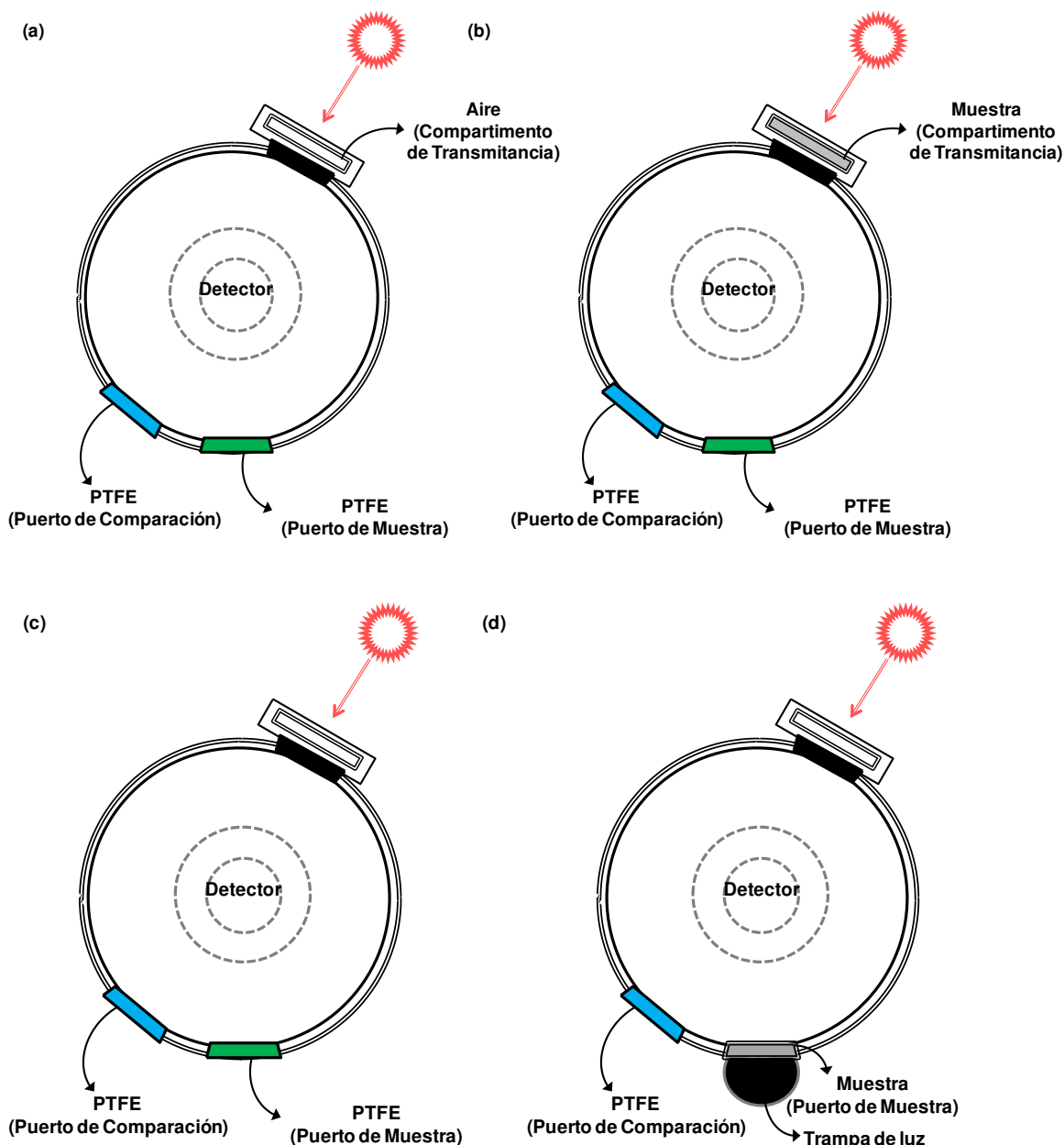


Figura 3.2. Configuraciones de la esfera integradora. (a y b): Medidas de transmitancia, (c y d): Medidas de reflectancia

A modo de ejemplo, en la **Figuras 3.3 y 3.4** se presentan las medidas experimentales de reflectancia y transmitancia difusa en función de la longitud de onda obtenidas para las diferentes concentraciones del catalizador de TiO₂ Kronos vlp 7000.

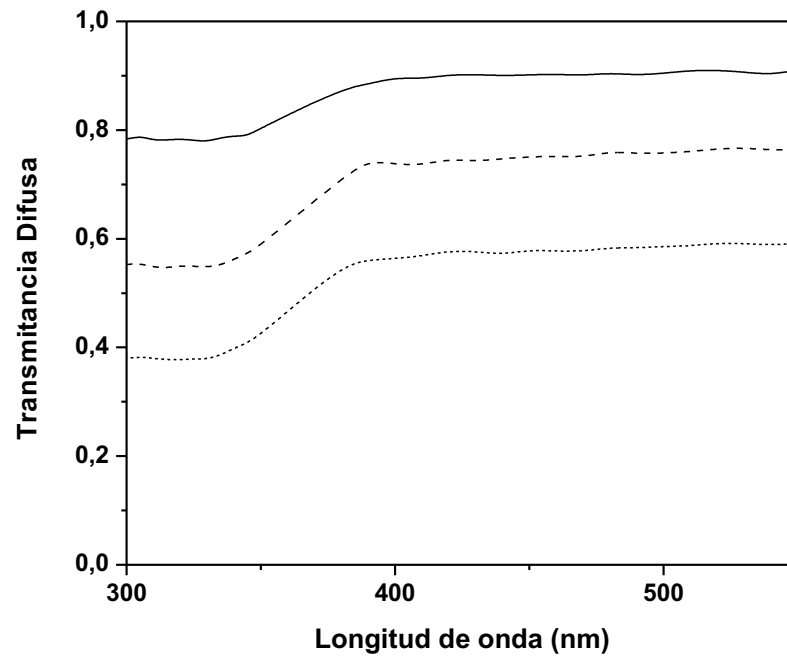


Figura 3.3. Medidas experimentales de transmitancia difusa de las suspensiones de TiO_2 Kronos vlp 7000. C_m : (—) $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---) $0,3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (···) $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

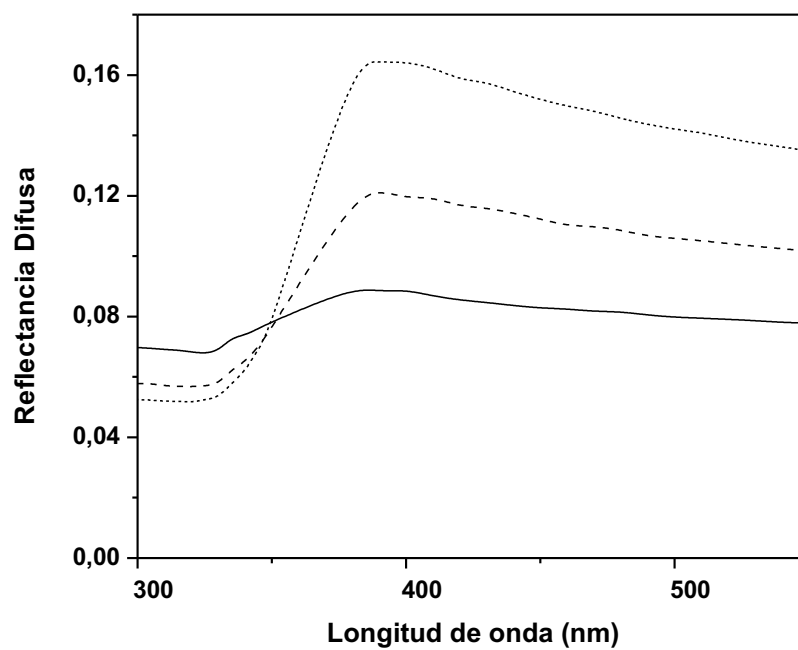


Figura 3.4. Medidas experimentales de reflectancia difusa de las suspensiones de TiO_2 Kronos vlp 7000. C_m : (—) $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---) $0,3 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (···) $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

(ii) Solución de la ETR

La celda de geometría rectangular empleada para realizar las mediciones de reflectancia y transmitancia se puede representar como un medio plano paralelo infinito con simetría azimutal. Por lo tanto, es posible aplicar un modelo unidimensional (x en el espacio)-unidireccional (θ en la dirección de propagación) para modelar el campo de radiación en la celda de medición (**Figura 3.5**) con lo cual, la ETR planteada en la **Ec. 3.3** adopta la siguiente forma (ver **Apéndice 3**):

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + I_\lambda(x, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \tag{3.10}$$

donde I_λ es la intensidad de radiación espectral; λ representa la longitud de onda de la radiación; μ , el coseno director del rayo para el cual se aplica el ETR ($\mu = \cos\theta$) y μ' es el coseno de un rayo arbitrario antes de la dispersión.

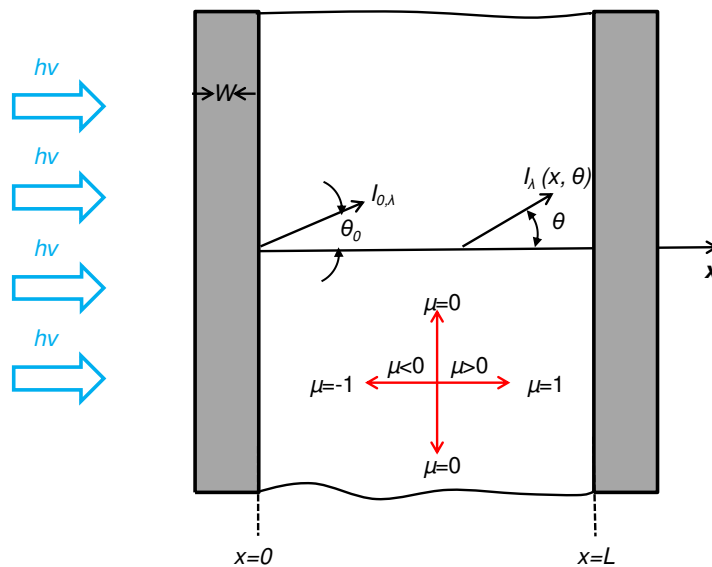


Figura 3.5. Modelo de radiación uni-dimensional, uni-direccional en la celda de medición

Las condiciones de contorno necesarias para resolver la **Ec. 3.10** (en $x=0$ y en $x=L$) deben considerar los efectos ópticos de las paredes de la celda de medición, esto es, absorción, refracción y reflexión múltiple. Teniendo en cuenta el reducido espesor de las paredes de la celda (W) y a los efectos de simplificar los cálculos, la contribución del fenómeno de refracción se considera despreciable.

Para modelar los efectos de absorción y de reflexión se aplicó el método de radiación neta (*Siegel y Howell, 2002*). Este método describe las intensidades que se alejan de cada interfaz en términos de las intensidades que llegan a las mismas (**Figura 3.6**). De estas forma, las condiciones de contorno en $x=0$ y en $x=L$ necesarias para resolver la **Ec. 3.10** adoptan la siguiente forma.

$$I_{\lambda}(0, \mu) = Y_{W,\lambda} I_{i,\lambda}(-W, \mu) + \Gamma_{W2,\lambda} I_{\lambda}(0, -\mu) \quad (\mu > 0) \quad (3.11)$$

$$I_{\lambda}(L, \mu) = \Gamma_{W2,\lambda} I_{\lambda}(L, -\mu) \quad (\mu < 0) \quad (3.12)$$

en donde $Y_{W,\lambda}$ es el coeficiente de transmisión global de la pared y $\Gamma_{W2,\lambda}$ representa el coeficiente de reflexión global de la pared correspondiente a la radiación que llega desde el lado interno de la celda. Estos coeficientes se calculan de acuerdo a (*Brandi et al., 1999*):

$$Y_{W,\lambda} = \frac{(1 - \rho_2)(1 - \rho_1)\tau}{1 - \rho_1\rho_2\tau^2} \quad (3.13)$$

$$\Gamma_{W2,\lambda} = \frac{\rho_2 - 2\rho_1\rho_2\tau^2 + \rho_1\tau^2}{1 - \rho_1\rho_2\tau^2} \quad (3.14)$$

en donde ρ_1 y ρ_2 son las reflectividades de las interfases aire-cuarzo y cuarzo-suspensión, respectivamente. τ representa la transmitancia interna de la pared de la

celda de cuarzo. Los coeficientes dados en estas ecuaciones dependen de la dirección de los rayos incidentes sobre la pared de la celda. Sin embargo, una alternativa es utilizar coeficientes globales (promediados en todas las posibles direcciones) que se pueden determinar experimentalmente a través de mediciones de reflectancia y transmitancia difusa de la celda conteniendo agua ultra pura.

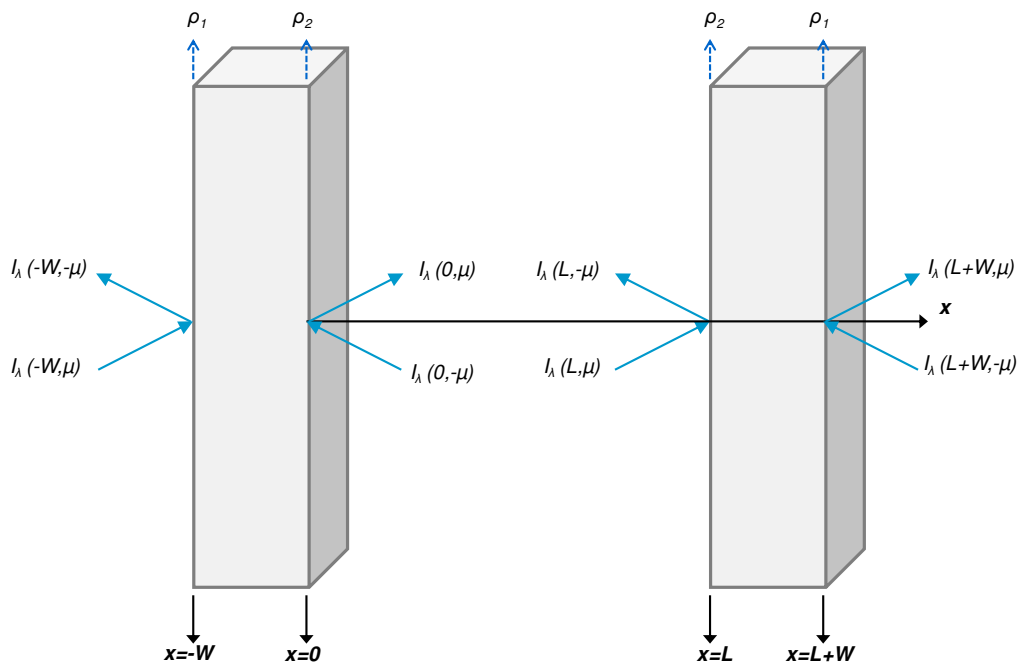


Figura 3.6. Método de la radiación neta aplicado a la celda de medición

La función de fase adoptada fue la función de Henyey y Greenstein ($p_{HG,\lambda}$) (Siegel y Howell, 2002):

$$p_{HG,\lambda}(\mu_0) = \frac{1 - g_\lambda^2}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda\mu_0)^{3/2}} \quad (3.15)$$

en donde g_λ es un parámetro libre llamado factor de asimetría y μ_0 representa el coseno del ángulo entre la dirección del rayo incidente y del rayo dispersado.

g_λ es un parámetro adimensional y adopta valores comprendidos entre -1 y 1. Si $g_\lambda=0$ la dispersión de la radiación en cualquier dirección es igualmente probable (función de fase isotrópica). Si $g_\lambda>0$ la dispersión de la radiación se produce predominantemente hacia adelante y si $g_\lambda<0$, la radiación se dispersa hacia atrás.

Para la resolución de la ETR se empleó el método de la ordenada discreta (DOM, por sus siglas en inglés). El DOM transforma la expresión integro-diferencial de la ETR en un sistema de ecuaciones algebraicas de diferencias finitas que se pueden resolver por cálculo numérico. Asimismo, la variable angular Ω se discretiza en un número determinado de direcciones (*Duderstadt y Martin, 1979*). A continuación se comentan en forma resumida los pasos seguidos para resolver la ETR a través de este método.

- (i) Se comienza seleccionando un conjunto de M direcciones discretas Ω_m y los correspondientes pesos para la integraciones numéricas sobre los ángulos ($w_1, w_2, \dots w_M$).
- (ii) Se evalúa la ETR (**Ec. 3.3**) en cada una de las direcciones discretas Ω_m .

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(s, \Omega_m)}{ds} + I_\lambda(s, \Omega_m) = \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega_m) d\Omega' \quad (3.16)$$

- (iii) Los términos integrales se evalúan utilizando las direcciones (Ω_m) y los pesos (w_m) elegidos en (i). De esta forma, el termino integral de la **Ec. 3.10** se puede escribir como:

$$\int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega_m) d\Omega' \cong \sum_{n=1}^M w_n I_\lambda(s, \Omega_n) p(\Omega_n \rightarrow \Omega_m) \quad (3.17)$$

- (iv) Se elige una malla espacial discreta, y el término diferencial se representa con una diferencia finita. De esta forma, se obtiene un sistema de ecuaciones algebraicas para cada ángulo y cada punto de la malla discreta.

En esta oportunidad se utilizaron 6000 puntos espaciales y 100 direcciones en la solución numérica.

(iii) Ajuste de los valores teóricos con los experimentales

La reflectancia y transmitancia difusa puede escribirse en término de los flujos de radiación de acuerdo a (ver **Apéndice 4**):

$$R_\lambda = \frac{q_\lambda^-(-W)}{q_\lambda^+(-W)} = \frac{2\pi \int_{\mu=-1}^0 I_\lambda(-W, \mu) \mu d\mu}{2\pi \int_{\mu=0}^1 I_\lambda(-W, \mu) \mu d\mu} \quad (3.18)$$

$$T_\lambda = \frac{q_\lambda^+(L+W)}{q_\lambda^+(-W)} = \frac{2\pi \int_{\mu=-1}^0 I_\lambda(L+W, \mu) \mu d\mu}{2\pi \int_{\mu=0}^1 I_\lambda(-W, \mu) \mu d\mu} \quad (3.19)$$

Resolviendo la ETR con sus respectivas condiciones de contorno (**Ec. 3.10-3.12**) se obtienen los valores de $I_\lambda(x, \mu)$ en la celda de medición conteniendo las suspensiones de TiO_2 . Estos valores se utilizan para obtener los valores teóricos de reflectancia y transmitancia difusas dados por las **Ec. 3.18** y **3.19**. Sin embargo, la ETR proporciona los valores de intensidad en las paredes de la celda ($x=0$ y $x=L$). Para obtener las intensidades en $x=-W$ y en $x=L+W$ y considerando los efectos ópticos de las paredes se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$I_\lambda(-W, -\mu) = \Gamma_{W1} I_{i,\lambda}(-W, \mu) + Y_W I_\lambda(0, -\mu) \quad (3.20)$$

$$I_\lambda(L+W, \mu) = Y_W I_\lambda(L, \mu) \quad (3.21)$$

donde Γ_{W1} es coeficiente de reflexión global correspondiente al lado externo de la celda de medición espectrofotométrica.

Para ajustar los valores teóricos de reflectancia y transmitancia difusa con aquellos valores obtenidos experimentalmente, se utilizó un procedimiento de regresión no lineal multiparámetro (método de Levenberg-Marquardt modificado). El programa de optimización devuelve los valores de ω_λ y g_λ que reducen al mínimo las diferencias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales.

Por lo tanto, sabiendo que $\omega_\lambda = \sigma_\lambda / \beta_\lambda$ y utilizando los valores de β_λ obtenidos en forma experimental, se determinó σ_λ para cada longitud de onda y para cada concentración de catalizador. Por último, a través de la relación $\beta_\lambda = \sigma_\lambda + \kappa_\lambda$, se obtuvo κ_λ .

Los coeficientes específicos de absorción (κ_λ^*) y dispersión (σ_λ^*) se calcularon a partir de las pendientes de las regresiones lineales de las curvas de κ_λ y σ_λ en función de C_m . En la **Figura 3.7**, a modo de ejemplo, se muestra las curvas de regresión lineal para el coeficiente de dispersión de Kronos vlp 7000 para dos longitudes de onda.

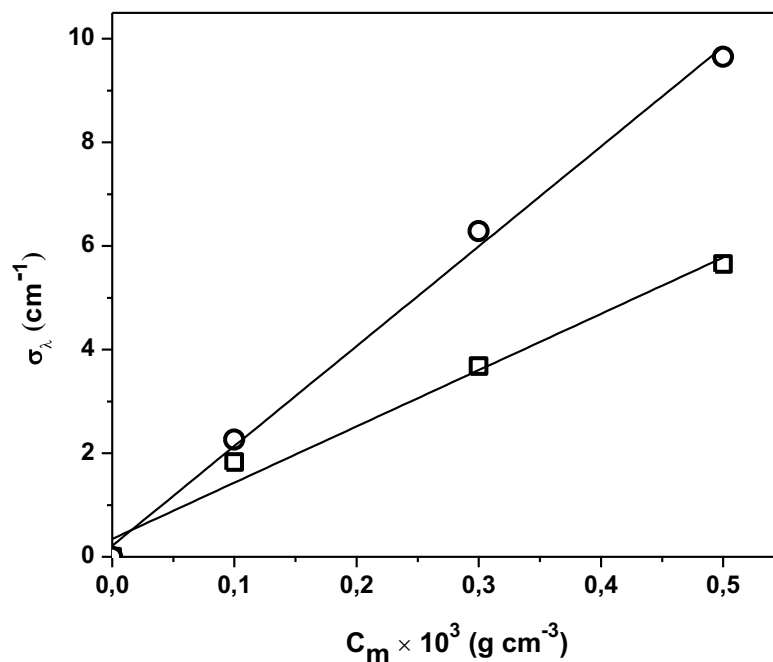


Figura 3.7. Curvas de regresión lineal para el coeficiente de dispersión de Kronos vlp 7000. Longitudes de onda: (□) 350 nm; (○) 450 nm

3.6. RESULTADOS

En la **Figura 3.8** se presentan los coeficientes de absorción y de dispersión específicos en función de la longitud de onda obtenidos para Aeroxide P25 y para Kronos vlp 7000. A longitudes de onda inferiores a 380 nm, es decir en la región UV, κ_{λ}^* de Aeroxide P25 es superior al de Kronos, incrementándose esta diferencia a menores longitudes de onda. En la región visible, la absorción de Aeroxide disminuye hasta aproximarse a cero, mientras que el coeficiente de absorción de Kronos disminuye hasta adquirir un valor prácticamente constante (el cual es casi tres veces superior al de Aeroxide). Es importante remarcar que κ_{λ}^* de Kronos nunca alcanza el valor cero en el rango de longitudes de onda evaluado. El dopaje de este catalizador con carbono posibilita que el TiO₂ Kronos vlp 7000 absorba fotones en el rango visible (*Sakthivel et al., 2003*).

A longitudes de onda superiores a 320 nm para Aeroxide P25 y 350 nm para Kronos, el coeficiente de dispersión resulta mayor que el coeficiente de absorción. Además, σ_{λ}^* de Aeroxide resulta siempre superior al de Kronos, siendo esta diferencia más notable a menores longitudes de onda. También es importante notar que el comportamiento espectral del coeficiente de dispersión es diferente para ambos catalizadores: en el caso de Aeroxide P25, este coeficiente presenta un máximo a 370 nm y luego decae lentamente a mayores longitudes de onda. Por otro lado, el σ_{λ}^* de Kronos vlp 7000 incrementa en el rango de longitudes de onda comprendido entre 320 y 370 nm hasta adquirir un valor prácticamente constante.

Por último, ambos catalizadores presentan valores positivos para el factor de asimetría g_{λ} . Estos valores estuvieron comprendidos entre 0,42 y 0,86, lo que indica una dirección

preferencialmente hacia delante de la radiación dispersada. Los valores de g_λ junto con los valores de κ_λ^* , σ_λ^* y β_λ^* de ambos catalizadores se muestran en las **Tablas 3.2** y **3.3**.

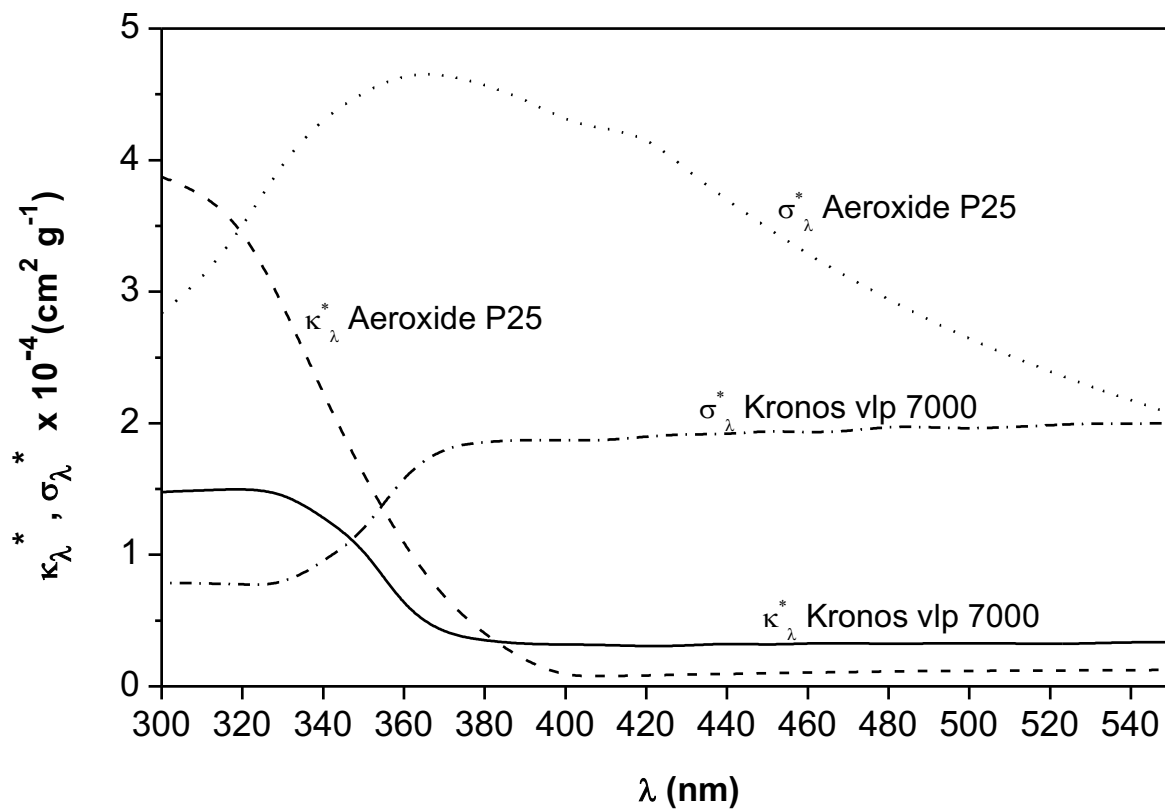


Figura 3.8. Distribución espectral del coeficiente de dispersión y de absorción específicos de Aeroxide P25 y de Kronos vlp 7000.

Tabla 3.2. Propiedades ópticas de TiO₂ Aeroxide P25

Longitud de onda (nm)	g_{λ}	β_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)
300	0,6358	67108	38726	28382
310	0,6470	68464	37518	30946
320	0,6518	69770	34928	34842
330	0,6352	69026	29134	39892
340	0,6035	65395	22181	43214
350	0,5801	61249	16032	45217
360	0,5408	57227	10708	46519
370	0,5161	53200	6626	46574
380	0,4878	49652	3908	45744
390	0,4612	46535	1904	44631
400	0,4375	43707	744	42963
410	0,4267	43168	783	42385
420	0,6803	42629	821	41808
430	0,6826	40160	893	39267
440	0,6824	37892	945	36947
450	0,6829	35806	993	34814
460	0,6847	33895	1047	32848
470	0,6846	32134	1090	31044
480	0,6834	30508	1127	29381
490	0,6822	28998	1154	27843
500	0,6829	27607	1178	26429
510	0,6820	26324	1194	25130
520	0,6809	25125	1204	23921
530	0,6816	24013	1217	22796
540	0,6810	22981	1230	21750
550	0,6803	22007	1242	20765

Tabla 3.3. Propiedades ópticas de TiO₂ Kronos vlp 7000

Longitud de onda (nm)	g_{λ}	β_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)
300	0,8393	22666	14793	7873
310	0,8511	22722	14886	7836
320	0,8611	22790	15019	7770
330	0,8162	22406	14760	7646
340	0,6994	22406	12879	9527
350	0,6109	22254	10628	11626
360	0,6122	22103	5917	16186
370	0,5549	22184	3972	18212
380	0,5215	22073	3471	18602
390	0,5472	21962	3217	18745
400	0,5484	21892	3178	18713
410	0,5509	21822	3144	18667
420	0,5814	22037	3038	18999
430	0,5837	22253	3083	19170
440	0,5939	22419	3259	19160
450	0,6122	22585	3155	19430
460	0,6187	22565	3258	19306
470	0,6224	22683	3290	19393
480	0,6435	22974	3216	19758
490	0,6480	22986	3282	19704
500	0,6523	22858	3276	19582
510	0,6593	22970	3278	19692
520	0,6717	23060	3216	19844
530	0,6789	23254	3267	19987
540	0,6796	23333	3369	19964
550	0,6856	23357	3353	20004



CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

EFICIENCIA DE CATALIZADORES ACTIVADOS POR RADIACIÓN UV Y VISIBLE

En este capítulo se evalúa y compara la actividad fotocatalítica de los catalizadores de TiO_2 comerciales Kronos vlp 7000 y Aeroxide P25 bajo radiación UV, visible y UV-visible en un reactor “slurry”. Las actividades de los catalizadores se analizaron en término de dos parámetros de eficiencia: la eficiencia fotónica global y la eficiencia cuántica de reacción.

El bisfenol A (BPA) se empleó como contaminante modelo en los ensayos de degradación.

4.1. CORRIDAS EXPERIMENTALES

A fin de evaluar la eficiencia de los catalizadores de TiO₂ Aeroxide P25 y Kronos vlp 7000, se realizaron ensayos de degradación de BPA, por duplicado, bajo tres condiciones de irradiación (UV, visible y UV-visible). Cada una de las experiencias tuvo una duración de 450 minutos, y el muestreo se realizó cada 90 minutos. Es importante mencionar que las condiciones experimentales adoptadas en los ensayos de degradación fotocatalítica de BPA fueron extraídas de *Tsai et al., 2009*. En la **Tabla 4.1** se detallan estas condiciones.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales

Condición	Valor
Concentración inicial de BPA	20 mg L ⁻¹
Concentración de TiO ₂	0,5 × 10 ⁻³ g cm ⁻³
pH	7,0
Volumen total	500 cm ³

4.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE EFICIENCIA

4.2.1. Eficiencia de absorción de fotones

En las reacciones fotocatalíticas, no toda la radiación incidente sobre el reactor es absorbida por el catalizador. Parte de los fotones incidentes se pierden al ser dispersados por las partículas de catalizador y escapan del reactor. Esta pérdida puede ser cuantificada a través de la eficiencia de absorción de fotones, η_{Abs} . Este parámetro

relaciona el número de fotones efectivamente absorbido por el catalizador con el número total de fotones incidentes (*Motegh et al., 2012; Manassero et al., 2013*):

$$\eta_{Abs} = \frac{\langle e^a(x) \rangle_{V_R} V_R}{\langle q_w(x) \rangle_{A_R} A_R} \quad (4.1)$$

en donde $\langle q_w(x) \rangle_{A_R}$ representa el flujo de radiación incidente promediado sobre el área de la ventana del reactor, A_R . El valor de q_w se determinó experimentalmente a través de la técnica actinométrica que se describe detalladamente en el *Capítulo II* de la presente Tesis.

4.2.1.1. Velocidad volumétrica local de absorción de fotones

Para calcular la LVRPA se resolvió la Ecuación de Transferencia Radiativa en el reactor heterogéneo. Para ello, es indispensable conocer las propiedades ópticas de las suspensiones de catalizador, esto es, el coeficiente de absorción espectral (κ_λ) el coeficiente de dispersión espectral (σ_λ) y la correspondiente función de fase de la dispersión (p_λ). Al igual que en la resolución de la ETR en la celda de medición para determinar las propiedades ópticas, la función de fase adoptada fue la función de fase de Henyey and Greenstein (**Ec. 3.15, Capítulo III**).

En el *Capítulo III* de la presente Tesis se describe el procedimiento utilizado para determinar las propiedades ópticas y los resultados obtenidos. Estos valores fueron los que se utilizaron en la resolución de la ETR en el reactor.

Para la resolución del ETR se plantearon las siguientes hipótesis (**Figura 4.1**):

- (i) Las partículas de catalizador producen la extinción de la radiación principalmente a lo largo de la coordenada axial x , por lo tanto, la propagación de la radiación puede ser modelada con una única variable espacial.
- (ii) El vidrio esmerilado de la ventana del reactor asegura la llegada de radiación difusa al reactor. Esto posibilita modelar la radiación con una única variable angular (θ).

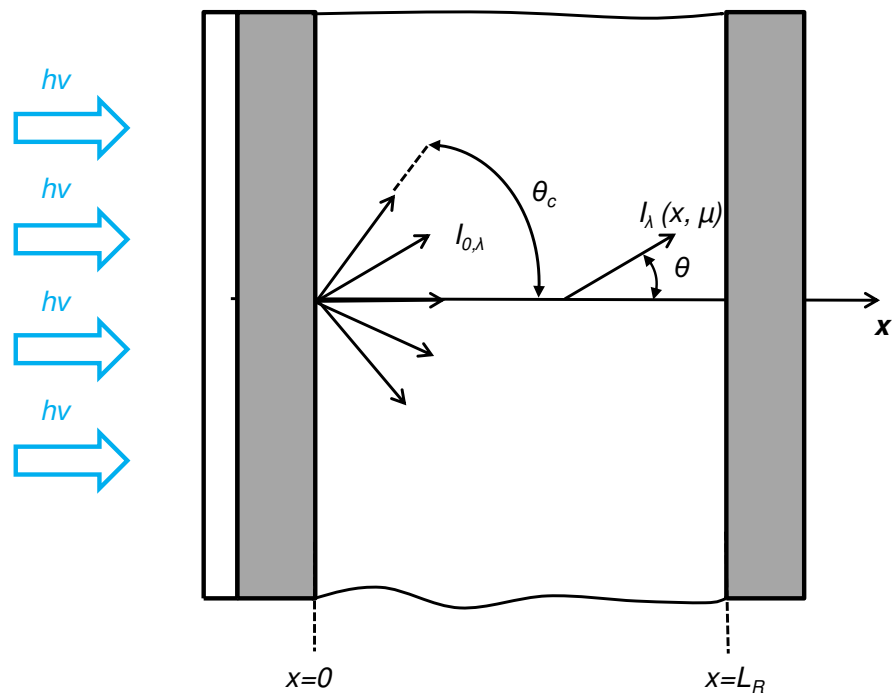


Figura 4.1. Sistema de coordenadas para un modelo de radiación uni-dimensional y uni-direccional

Las hipótesis mencionadas permitieron aplicar un modelo de transporte de la radiación uni-dimensional y uni-direccional (ver **Apéndice 3**):

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + I_\lambda(x, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p_\lambda(\mu, \mu') d\mu' \quad (4.2)$$

Las condiciones de contorno tanto en la ventana irradiada ($x=0$) como en la ventana opuesta ($x=L_R$) son:

$$I_\lambda(0, \mu) = \Gamma_{w,\lambda}(-\mu) I_\lambda(0, -\mu) \quad 0 \leq \mu \leq \mu_c \quad (4.3)$$

$$I_\lambda(0, \mu) = I_{0,\lambda} + \Gamma_{w,\lambda}(-\mu) I_\lambda(0, -\mu) \quad \mu_c \leq \mu \leq 1 \quad (4.4)$$

$$I_\lambda(L_R, -\mu) = \Gamma_{w,\lambda}(\mu) I_\lambda(L_R, \mu) \quad 0 \leq \mu \leq 1 \quad (4.5)$$

donde μ_c es el coseno del ángulo crítico θ_c e I_0 corresponde a la intensidad de radiación proveniente de la lámpara. $\Gamma_{w,\lambda}$ representa el coeficiente de reflexión global de la ventana del reactor y se calculó de acuerdo a *Satuf et al., 2007*.

La intensidad de radiación espectral en cada punto y en cada dirección dentro del reactor se obtuvo resolviendo numéricamente la ETR con el Método de la Ordenada Discreta, para lo cual se utilizaron 3000 puntos espaciales y 50 direcciones angulares. Una vez obtenidas las intensidades de radiación, la LVRPA se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$LVRPA = e^a(x) = \int_\lambda \kappa_\lambda \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(x) d\Omega d\lambda \quad (4.6)$$

Finalmente, la velocidad volumétrica de absorción de fotones promediada sobre el volumen del reactor para el modelo uni-dimensional se obtuvo a partir de:

$$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} e^a(x) dV \quad (4.7)$$

4.2.2. Eficiencia cuántica de reacción

La eficiencia cuántica de reacción, $\eta_{Rxn,BPA}$ representa la relación entre el número de moléculas de reactivo degradadas y el número de fotones efectivamente absorbidos por el catalizador durante un período de tiempo y en un rango espectral definido (*Satuf et al., 2007*). Este parámetro puede ser representado a través de la siguiente ecuación:

$$\eta_{Rxn,BPA} = \frac{\langle R_{BPA}(x, t_0) \rangle_{V_R}}{\langle e^a(x) \rangle_{V_R}} \quad (4.8)$$

donde $\langle R_{BPA}(x, t_0) \rangle_{V_R}$ representa la velocidad volumétrica inicial de degradación de BPA promediada en el volumen del reactor.

4.2.3. Eficiencia fotónica global

La eficiencia fotónica global, η_{BPA} es un parámetro que relaciona el número de moléculas de reactivo degradadas con el número de fotones incidentes durante un período definido de tiempo y en un rango espectral definido (*Motegh et al., 2012*). Esto es:

$$\eta_{BPA} = \eta_{Abs} \eta_{Rxn,BPA} = \frac{\langle R_{BPA}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R}{\langle q_w(x) \rangle_{A_R} A_R} \quad (4.9)$$

4.3. VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL

La velocidad de reacción inicial se determina a partir de información experimental, para lo cual es necesario plantear previamente el balance de materia de BPA en el sistema realizando las siguientes suposiciones (*Satuf et al. 2007*):

- (i) hay una conversión diferencial por paso en el reactor,
- (ii) el sistema se encuentra perfectamente mezclado,
- (iii) no existen limitaciones en el transporte de materia,
- (iv) las reacciones químicas ocurren sólo en la interfaz sólido-líquido,
- (v) la fotólisis directa es despreciable.

De esta manera, el balance de materia adopta la siguiente forma:

$$\varepsilon_L \frac{dC_{BPA}}{dt} \Big|_{Tk} = -\frac{V_R}{V_T} \langle R_{BPA}(x, t) \rangle_{V_R} \quad (4.10)$$

en donde ε_L representa la fracción de volumen líquido, que en este caso es aproximadamente igual a 1 y C_{BPA} es la concentración molar de BPA. A partir de **la Ec. 4.10** puede obtenerse la expresión para calcular la velocidad de reacción inicial:

$$\langle R_{BPA}(x, t_0) \rangle_{V_R} = -\varepsilon_L \frac{V_T}{V_R} \lim_{t \rightarrow t_0} \left(\frac{C_{BPA}(t) - C_{BPA}(t_0)}{t - t_0} \right)_{Tk} \quad (4.11)$$

Para cada una de las corridas experimentales, $\left(\frac{C_{BPA}(t) - C_{BPA}(t_0)}{t - t_0} \right)$ se obtuvo a partir de las pendientes iniciales de las curvas de concentración de BPA en función del tiempo.

4.4. RESULTADOS

4.4.1. Experiencias preliminares

Previo a realizar los ensayos para evaluar la eficiencia de los catalizadores de TiO_2 bajo las diferentes condiciones de irradiación, se realizaron experiencias control con el objetivo de evaluar:

(a) Pérdida de BPA en el sistema. Una solución de BPA de 20 mg L^{-1} se recirculó durante un período de 6 horas mientras se burbujeaba con O_2 . No se observaron cambios significativos en la concentración de BPA durante este lapso de tiempo, lo que permitió descartar una posible pérdida de BPA por arrastre en el sistema.

b) Fotólisis directa de BPA. Se realizaron experiencias bajo las 3 condiciones de irradiación empleadas (UV, visible y UV-visible) en ausencia de catalizador. En ningún caso se observaron cambios significativos en la concentración de BPA después de 450 minutos de reacción.

En la **Figura 4.2** se representa el espectro de absorción de BPA en la región UV-visible junto con el espectro de emisión de la lámpara. Se observa que la absorción de radiación de BPA en el rango de longitudes de onda de emisión de la lámpara es insignificante, lo que concuerda con los resultados obtenidos en los ensayos sin catalizador.

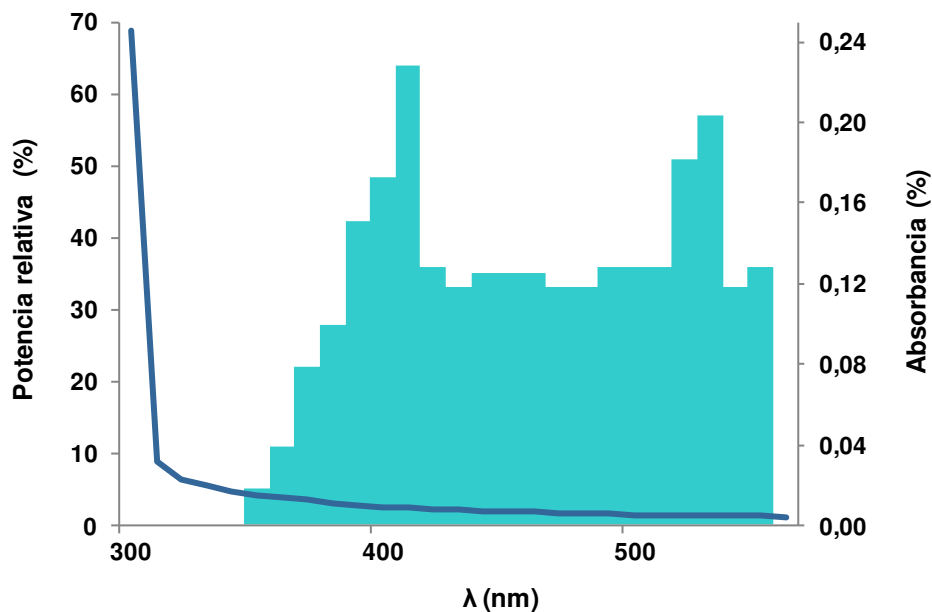


Figura 4.2. Espectro de absorción UV-visible de BPA y espectro de emisión de la lámpara

c) Equilibrio de adsorción. El catalizador se puso en contacto con el BPA en ausencia de radiación mientras se burbujeaba oxígeno. Con ambos catalizadores, la concentración de BPA disminuyó lentamente hasta los 120 minutos. Transcurrido este lapso de tiempo, no se observó una variación significativa en la concentración del contaminante, alcanzándose el equilibrio de adsorción. Por lo tanto, en los ensayos de degradación, la mezcla de reacción se hizo recircular en el reactor durante 120 minutos antes de iniciar la irradiación. Los resultados obtenidos con TiO₂ Aeroxide P25 y con Kronos vlp 7000 se muestran en la **Figura 4.3**.

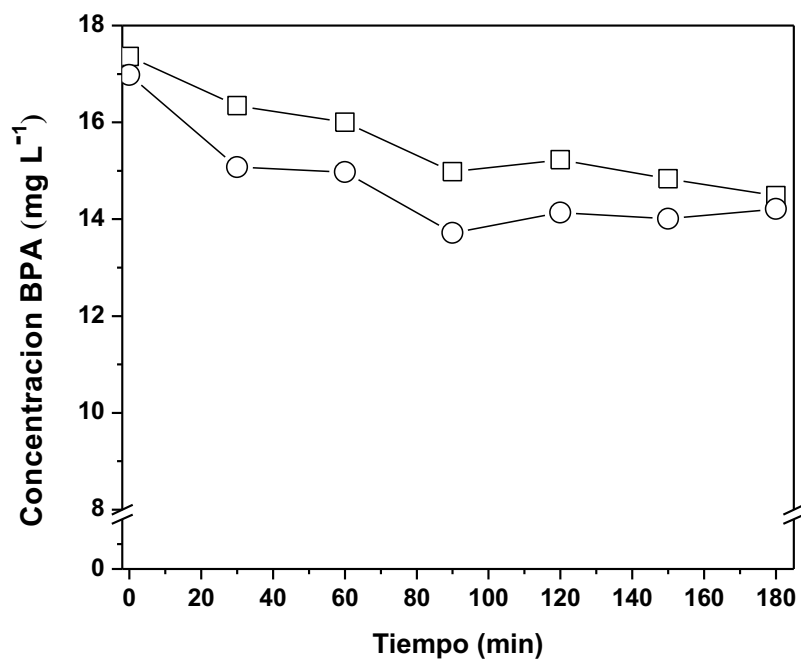
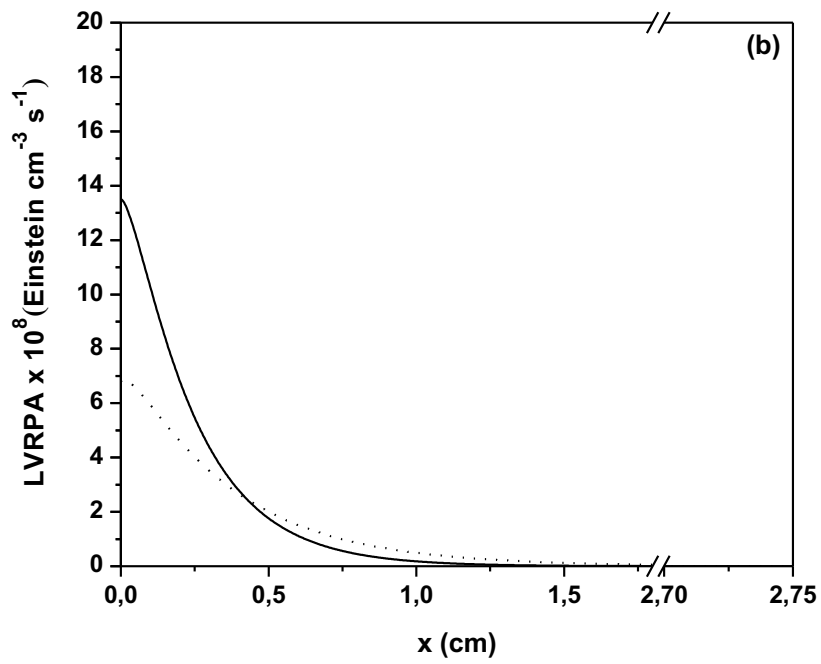
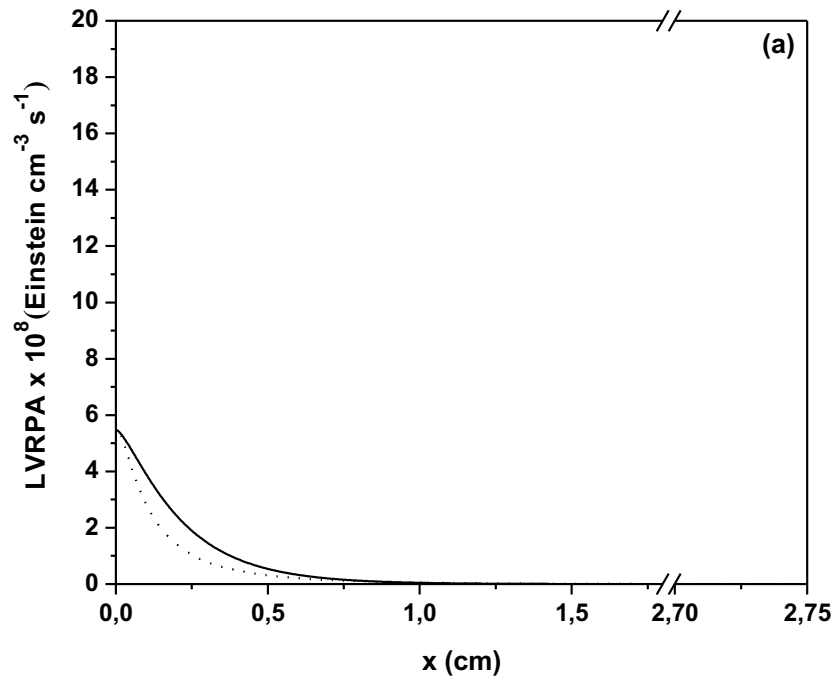


Figura 4.3. Evolución de la concentración de BPA en función del tiempo en los ensayos de equilibrio de adsorción. (□) TiO₂ Kronos vlp 7000, (○) TiO₂ Aeroxide P25

4.4.2. Distribución de la radiación dentro del reactor

Una vez resuelta la ETR se obtuvieron los perfiles de LVRPA en cada punto del reactor bajo las 3 condiciones de irradiación analizadas y para una concentración de catalizador de $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. En la **Figura 4.4** se muestran estos perfiles para los dos catalizadores estudiados.



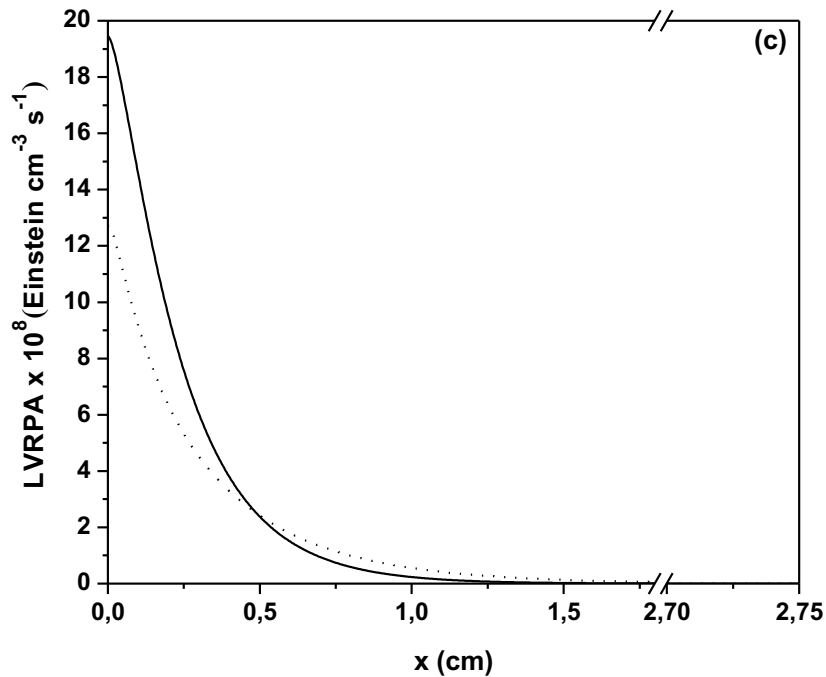


Figura 4.4. Perfiles de LVRPA para TiO_2 Aeroxide P25 (····) y TiO_2 Kronos vlp 7000 (—) bajo las diferentes condiciones de irradiación: (a) radiación UV; (b) radiación visible; y (c) radiación UV-visible

Para las tres condiciones de irradiación y para los dos catalizadores evaluados, el espesor óptico del reactor τ_R , ($\tau_R = \beta L_R$) fue suficiente para evitar la pérdida de radiación a través de la ventana posterior del reactor. En todos los casos, más del 90% de la radiación total absorbida se alcanzó en el espacio comprendido entre la ventana irradiada y $x=1$ cm. En la región UV, ambos catalizadores presentaron perfiles de absorción similares. Por el contrario, cuando el reactor fue iluminado con radiación visible y con radiación UV-visible, el catalizador Kronos vlp 7000 presentó mayor absorción en las proximidades de la ventana irradiada ($x=0$) y una disminución en la absorción de la radiación más pronunciada dentro del reactor. En el caso del TiO_2 Aeroxide P25, los perfiles de absorción resultaron más suaves y con una mayor penetración en el espacio del reactor.

4.4.3. Degradación de BPA

En la **Figura 4.5** se muestran las curvas de degradación de BPA en función del tiempo para ambos catalizadores. En todas las experiencias se utilizó una concentración de catalizador de $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

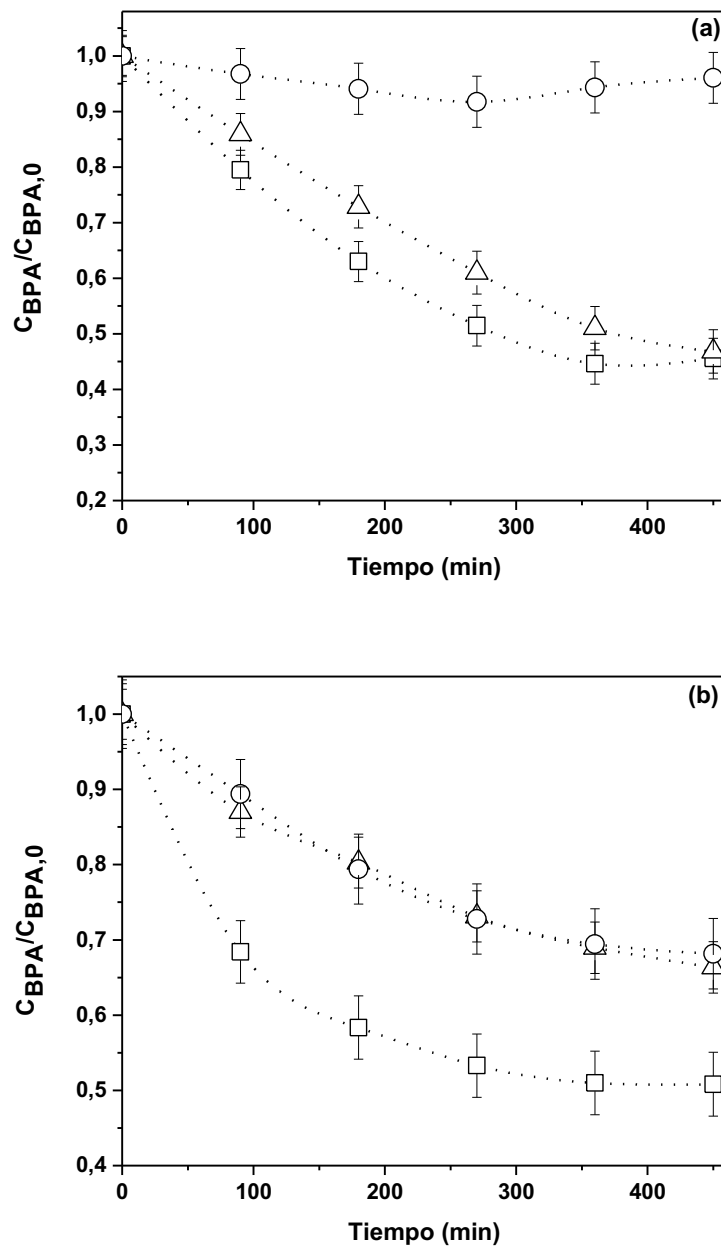


Figura 4.5. Evolución temporal de la concentración adimensional de BPA bajo diferentes condiciones de irradiación. (Δ): Radiación UV, (○): radiación visible y (□): radiación UV-visible. (a) TiO₂ Aeroxide P25, (b) TiO₂ Kronos vlp 7000

Las velocidades de reacción inicial de degradación de BPA, indispensables en los cálculos de eficiencias, se obtuvieron a partir de las mencionadas curvas de C_{BPA} en función del tiempo. Para lo cual, las curvas se ajustaron con ecuaciones exponenciales y, a partir de las pendientes de las curvas ajustadas a un tiempo $t=0$, se obtuvieron las correspondientes velocidades de reacción. En la **Tabla 4.2** se presentan los valores de velocidad de reacción con los correspondientes intervalos de confianza del 95% y los R^2 obtenidos.

La degradación de BPA con Aeroxide P25 bajo radiación visible fue prácticamente despreciable. Sin embargo, cuando se trabajó con radiación UV y UV-visible las velocidades de reacción obtenidas resultaron considerablemente superiores.

Por otro lado, los resultados obtenidos con Kronos vlp 7000 demostraron que el TiO_2 dopado con carbono puede ser efectivamente activado por la radiación visible. En este sentido, la degradación de BPA bajo radiación visible resultó significativa, obteniéndose similares velocidades de reacción bajo radiación UV y radiación visible. En este aspecto, es importante destacar que cuando se utilizó radiación visible, la velocidad de reacción inicial obtenida con Kronos resultó 3 veces superior a la obtenida con Aeroxide.

Tabla 4.2. Velocidades de degradación inicial de BPA con Aeroxide P25 y Kronos vlp 7000 bajo las diferentes condiciones de irradiación

Rango de irradiación	Aeroxide P25		Kronos vlp 7000	
	$\langle R_{BPA}(x, t_0) \rangle_{V_R} \times 10^{11}$ (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	R^2	$\langle R_{BPA}(x, t_0) \rangle_{V_R} \times 10^{11}$ (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	R^2
UV	1,87 ± 0,19	0,9964	1,46 ± 0,14	0,9706
Visible	0,32 ± 0,08	0,9918	1,13 ± 0,12	0,9989
UV-visible	2,90 ± 0,36	0,9973	3,10 ± 0,43	0,9468

4.4.4. Eficiencia de absorción de fotones

La eficiencia de absorción de fotones η_{Abs} está determinada principalmente por el albedo ω ($\omega_\lambda = \frac{\sigma_\lambda}{\beta_\lambda}$) y por el espesor óptico τ_R . Para un medio puramente dispersivo, $\omega=1$ y la fracción de fotones absorbidos es nula ($\eta_{Abs} = 0$). Para un medio puramente absorbente, $\omega=0$, y para un valor de τ suficientemente alto, la eficiencia de absorción es máxima y toda la radiación incidente es absorbida, esto es $\eta_{Abs} = 1$.

En la **Figura 4.6** se presenta la distribución espectral del albedo para TiO₂ Aeroxide P25 y Kronos vlp 7000. Como se puede observar, esta distribución no varía considerablemente con la longitud de onda de irradiación. Además, el valor del albedo promediado sobre las longitudes de onda $\bar{\omega}$ para cada uno de los catalizadores se muestran en la **Tabla 4.3**. También se observa que los valores de $\bar{\omega}$ no presentaron una variación significativa en los diferentes rangos de irradiación estudiados. Por lo tanto, la eficiencia de absorción de fotones calculada fue de aproximadamente 68% para Aeroxide P25 y de 84% para Kronos vlp 7000 para las diferentes condiciones de

irradiación. En todos los casos, la pérdida de radiación es atribuida a la dispersión hacia afuera a través de la ventana irradiada.

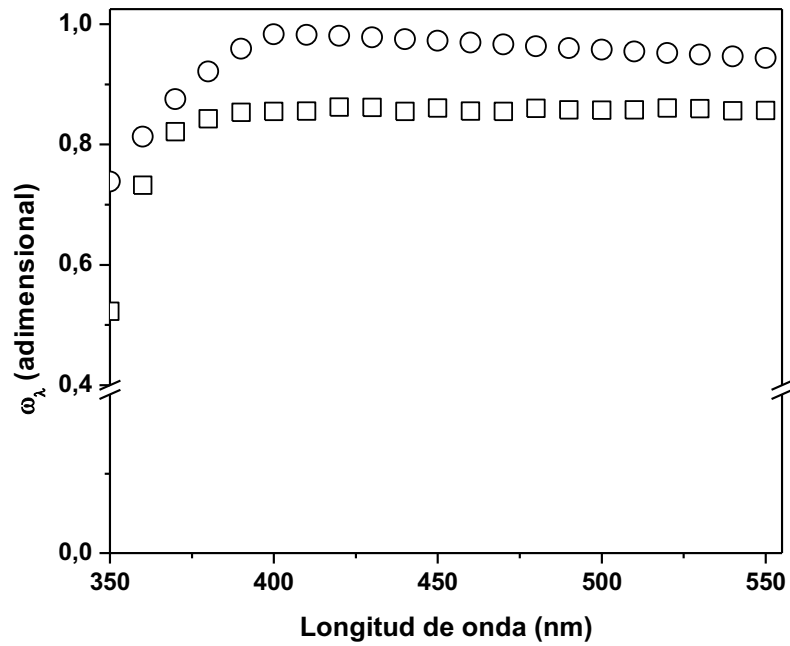


Figura 4.6. Distribución espectral del albedo. (○) TiO₂ Aeroxide P25, (□) TiO₂ Kronos vlp 7000

Tabla 4.3. Valores del albedo promediados sobre las longitudes de onda para cada rango de irradiación

Rango	$\bar{\omega}$ Aeroxide P25	$\bar{\omega}$ Kronos vlp 7000
UV	0,94	0,83
Visible	0,96	0,86
UV-Visible	0,96	0,85

4.4.5. Eficiencia fotónica global y eficiencia cuántica de reacción

En las **Tablas 4.4 y 4.5** se presentan la velocidad volumétrica local de absorción de fotones promediada en el volumen del reactor, y los correspondientes valores de η_{Abs} , $\eta_{Rxn,BPA}$ y η_{BPA} para cada condición de irradiación y para cada catalizador analizado.

La eficiencia fotónica global representa el límite inferior de la eficiencia cuántica. Esto se relaciona con el hecho de que el denominador de η_{BPA} (radiación incidente) resulta siempre mayor que el denominador de $\eta_{Rxn,BPA}$ (radiación absorbida) (*Brandi et al., 2003*). En nuestro caso particular, y tal como se mencionó previamente, el hecho de que cada catalizador absorba porcentajes similares de radiación bajo los tres rangos de longitudes de onda evaluados, conlleva a que η_{BPA} y $\eta_{Rxn,BPA}$ presenten variaciones equivalentes. Esto es, los valores de eficiencia fotónica obtenidos con Aeroxide representan un 68% de la eficiencia cuántica, mientras que en el caso de Kronos este valor fue de aproximadamente un 84%.

Es importante mencionar que si bien los valores de eficiencia obtenidos fueron inferiores a 1%, se encuentran dentro del rango de valores que se espera obtener en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos en agua (*Pelaez et al., 2012*).

La eficiencia cuántica obtenida con Aeroxide bajo radiación UV fue aproximadamente 1,5 veces superior a la obtenida con Kronos. Por otro lado, las eficiencias más bajas se obtuvieron al irradiar el reactor con radiación visible; sin embargo, Kronos demostró ser más eficiente bajo esta condición de irradiación, alcanzando una $\eta_{Rxn,BPA}$ casi 3 veces superior a la obtenida con Aeroxide. Aunque Aeroxide P25 absorbió casi el 68% de la radiación visible incidente, sólo un pequeño porcentaje de esta energía fue empleada en el proceso fotocatalítico, generando valores de eficiencia muy bajos (0,031%). Es

ampliamente conocido que los límites de absorción del TiO₂ puro en su fase anatasa y rutilo son 380 y 400 nm, respectivamente. En este sentido, una posible explicación para justificar la absorción de radiación visible por parte de Aeroxide P25 puede ser atribuida a impurezas presentes en las partículas de catalizador. Finalmente, las eficiencias obtenidas bajo radiación UV-visible resultaron similares para ambos catalizadores.

Es importante destacar que en investigaciones previas (*Ryu et al., 2008*) se demostró claramente que la actividad fotocatalítica es dependiente del sustrato. Por lo tanto, el desempeño de un fotocatalizador para degradar un compuesto particular no puede ser extrapolado a sustratos de diferentes estructuras y/o propiedades químicas. Otra cuestión igualmente importante es la evaluación correcta de la energía absorbida en el reactor, teniendo en cuenta la distribución espectral de la radiación incidente como así también las propiedades ópticas del catalizador. En el caso de no contar con esta información, los resultados de eficiencia obtenidos con diferentes dispositivos (reactores, lámparas, filtros) no pueden ser comparados.

Tabla 4.4. Velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas con TiO₂ Aeroxide P25 bajo diferentes condiciones de irradiación

Rango de irradiación	$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} \times 10^8$ (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	η_{Abs} (%)	$\eta_{Rxn,BPA}$ (%)	η_{BPA} (%)
UV	0,37	67,0	0,51	0,34
Visible	1,04	68,2	0,031	0,021
UV-visible	1,45	67,9	0,20	0,14

Tabla 4.5. Velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas con TiO₂ Kronos mp 7000 bajo diferentes condiciones de irradiación

Rango de irradiación	$\langle e^a(x) \rangle_{v_R} \times 10^8$ (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	η_{Abs} (%)	$\eta_{Rxn,BPA}$ (%)	η_{BPA} (%)
UV	0,46	83,3	0,32	0,26
Visible	1,29	84,7	0,088	0,074
UV-visible	1,81	84,7	0,17	0,15



CAPÍTULO V

CAPÍTULO V

MODELO CINÉTICO Y ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS EN UN REACTOR DE LECHO SUSPENDIDO

En el presente Capítulo se estudió la degradación fotocatalítica de un conocido producto farmacéutico, el Ácido Clofibrico (AC). Se obtuvieron las expresiones cinéticas intrínsecas para representar la degradación del AC y la formación y degradación de sus principales intermediarios.

El modelado del campo de radiación en el reactor se llevó a cabo utilizando el método de Monte Carlo.

Las corridas experimentales se realizaron variando la concentración de catalizador y el nivel de radiación incidente sobre la ventana del reactor.

Los parámetros cinéticos se estimaron aplicando un procedimiento de regresión no lineal obteniéndose un buen ajuste entre las predicciones del modelo y la información experimental.

5.1. ESQUEMA DE TRABAJO

En muchos de los trabajos en donde se estudia la degradación fotocatalítica de AC, el estudio cinético involucra expresiones semi-empíricas en las cuales los parámetros del modelo dependen de condiciones experimentales tales como el flujo de radiación incidente, la concentración de catalizador, la configuración de reactor, etc. (*Doll y Frimmel, 2004; Doll y Frimmel, 2005a; Doll y Frimmel, 2005b; Li et al., 2011; Molinari et al., 2006*). Por lo tanto, estas ecuaciones cinéticas no son aplicables a diferentes reactores o bajo diferentes condiciones de operación. En este sentido, la obtención de expresiones cinéticas intrínsecas es indispensable para el diseño y optimización de reactores fotocatalíticos. En la **Figura 5.1** se muestra un diagrama de los diferentes pasos que se siguieron con este fin.

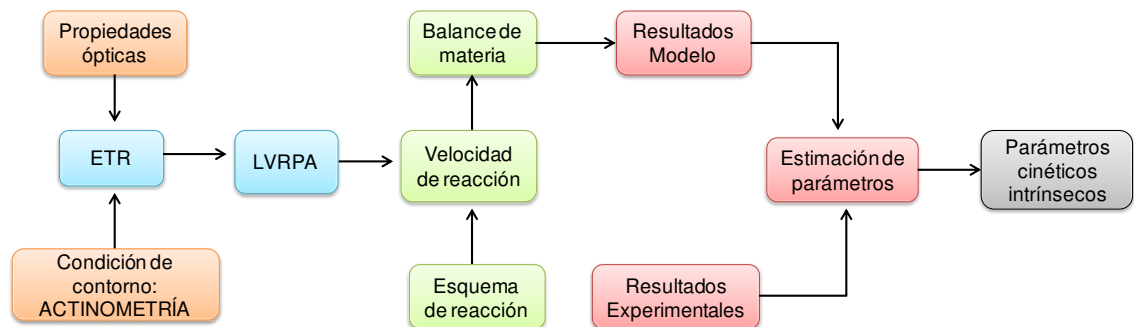


Figura 5.1. Diagrama conceptual para la obtención de parámetros cinéticos intrínsecos en un reactor fotocatalítico

5.2. BALANCE DE MATERIA

Los principales intermediarios involucrados en la degradación fotocatalítica de AC son el 4-clorofenol (4-CF), la benzoquinona (BQ) y la hidroquinona (HQ) (*Doll y Frimmel,*

2004). Bajo las condiciones experimentales ensayadas, las concentraciones de HQ nunca alcanzaron valores significativos por lo que se no se incluyó a este intermediario en el modelo cinético. Con el objetivo de obtener la evolución teórica de la concentración en función del tiempo, tanto del AC como de sus intermediarios principales, se resolvió el balance de materia para cada una de estas especies. Por tratarse del mismo reactor que el utilizado en los ensayos con BPA, el balance de materia adopta la misma forma que la planteada en el *Capítulo IV*.

El camino de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica del AC se muestra en la **Figura 5.2**. El mecanismo de oxidación del AC contempla dos caminos paralelos de degradación, los cuales se inician con el ataque de los radicales hidroxilo sobre el enlace C(1) –O del AC (*camino A*) y I^\bullet sobre el C(4) del AC (*camino B*).

En la degradación a través del *camino A*, se generan los productos de oxidación primaria 4-CF y ácido 2-hidroxiisobutírico (AHIB). Posteriormente, el ataque de los radicales hidroxilo sobre el C(4) del 4-CF libera un átomo de cloro conduciendo a la formación del intermediario hidroquinona (HQ), la cual posteriormente es oxidada para generar benzoquinona. Paralelamente, un segundo ataque del radical hidroxilo sobre el C(2) del 4-CF produce la hidroxilación de este compuesto conduciendo a la formación del intermediario 4-clorocatecol (4-CC).

Como se mencionó previamente, el *camino B* implica el ataque de radical hidroxilo sobre el C(4) del AC liberando una molécula de cloro para generar el ácido 2-[4-hidroxifenoxi]-isobutírico (AHFIB) y AHIB. Nuevamente, el radical hidroxilo actúa sobre el enlace C(1) –O del AC obteniéndose HQ.

La oxidación posterior de la BQ y del 4-CC genera el intermediario hidroxibenzoquinona (HBQ). Finalmente, el ataque por otro radical hidroxilo puede causar la apertura de sus anillos bencénicos para producir diferentes intermediarios alifáticos, los cuales en una última instancia son mineralizados a CO_2 y H_2O .

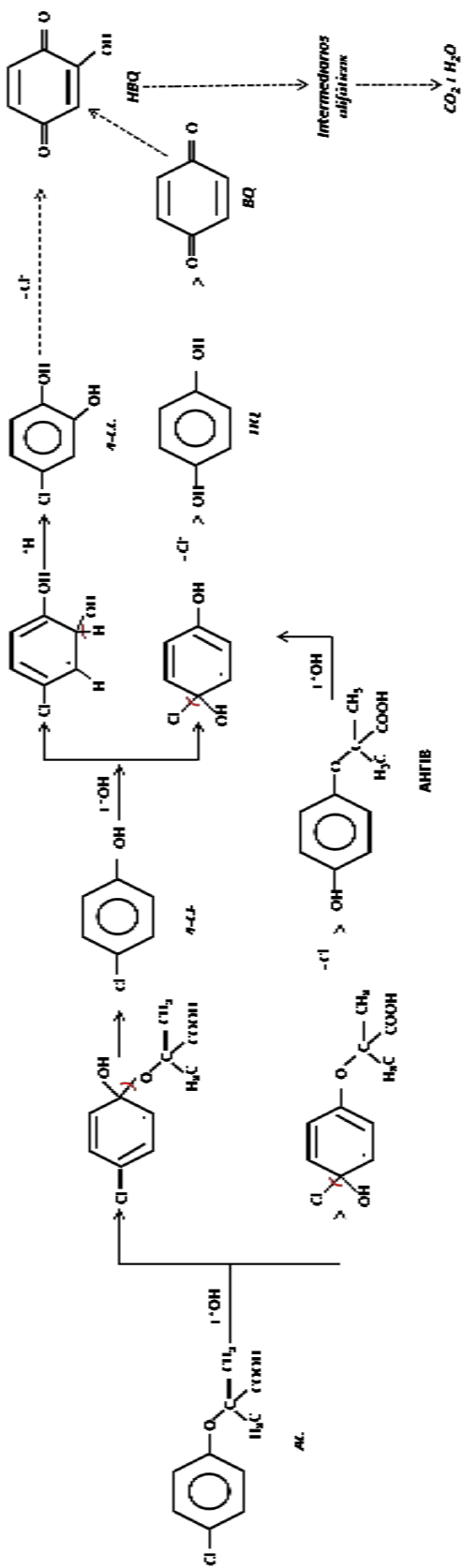


Figura 5.2. Camino de reacción para la degradación fotocatalítica de AChE

Los balances de materia para el AC y para los intermediarios 4-CF y BQ, con sus respectivas condiciones de contorno, pueden expresarse como (Manassero *et al.*, 2014):

$$\varepsilon_L \frac{dC_{AC}(t)}{dt} \Big|_{T_k} = -\frac{V_R}{V_T} a_v \{ \langle r_{AC,1}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{cat}} + \langle r_{AC,2}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \} \quad (5.1)$$

$$C_{AC}(t = 0) = C_{AC,0}$$

$$\varepsilon_L \frac{dC_{4-CF}(t)}{dt} \Big|_{T_k} = \frac{V_R}{V_T} a_v \{ \langle r_{AC,1}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} - \langle r_{4-CF,1}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} - \langle r_{4-CF,2}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \} \quad (5.2)$$

$$C_{4-CF}(t = 0) = 0$$

$$\varepsilon_L \frac{dC_{BQ}(t)}{dt} \Big|_{T_k} = \frac{V_R}{V_T} a_v \{ \langle r_{AC,2}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} + \langle r_{4-CF,2}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} - \langle r_{BQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \} \quad (5.3)$$

$$C_{BQ}(t = 0) = 0$$

en donde $r_{AC,1}$ y $r_{AC,2}$ representan las velocidades de degradación de AC para formar el intermediario 4-CF y BQ, respectivamente. Por otro lado, $r_{4-CF,1}$ y $r_{4-CF,2}$ se refieren a la velocidad de degradación de 4-CF para generar los intermediarios orgánicos secundarios y BQ, respectivamente, y r_{BQ} representa la velocidad de degradación de la benzoquinona (**Figura 5.3**). Por último, a_v es el área de superficie catalítica por unidad de volumen.

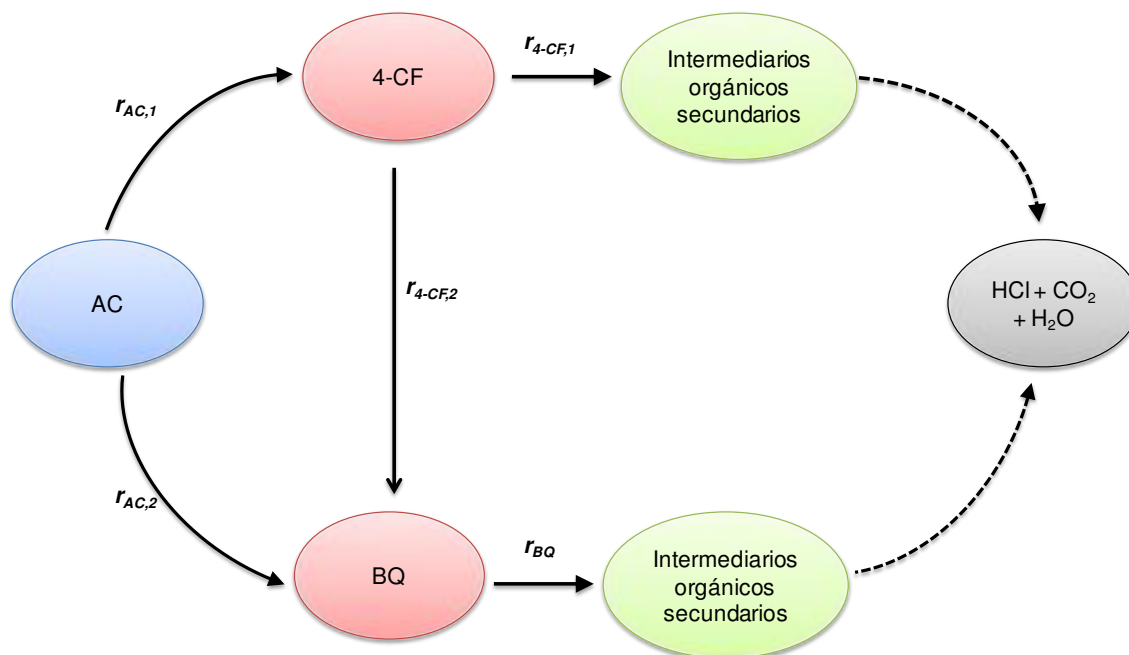


Figura 5.3. Camino de reacción simplificado para la degradación fotocatalítica de AC

5.3. MODELO CINÉTICO

Tal como se observa en las **Ecuaciones (5.1)-(5.3)**, la resolución de los balances de materia implica conocer las expresiones de velocidad de reacción del AC y de sus intermediarios. Para ello, se necesita plantear un esquema cinético que represente apropiadamente la degradación de AC.

En la **Tabla 5.1** se muestra el esquema de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica del AC (*Turchi et al. 1990; Almquist et al. 2001*). Los principales intermediarios considerados en este esquema son el 4-CF y la BQ. Además, X_i y X_j representan intermediarios orgánicos secundarios e Y_l representa especies y radicales inorgánicos.

Tabla 5.1. Esquema de reacción propuesto para la degradación fotocatalítica de AC

Etapa	Reacción	Velocidad de Reacción
Activación	$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$	r_{gs}
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow calor$	$k_2[e^-][h^+]$
Captura de electrones	$e^- + O_{2,ads} \rightarrow \cdot O_2^-$	$k_3[e^-][O_{2,ads}]$
Captura de huecos	$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow \cdot OH + H^+$	$k_4[h^+][H_2O_{ads}]$
	$h^+ + OH_{ads}^- \rightarrow \cdot OH$	
Ataque por los radicales hidroxilo	$AC_{ads} + \cdot OH \rightarrow 4 - CF$	$k_5[AC_{ads}][\cdot OH]$
	$AC_{ads} + \cdot OH \rightarrow BQ$	$k_6[AC_{ads}][\cdot OH]$
	$4 - CF_{ads} + \cdot OH \rightarrow X_i$	$k_7[4 - CF_{ads}][\cdot OH]$
	$4 - CF_{ads} + \cdot OH \rightarrow BQ$	$k_8[4 - CF_{ads}][\cdot OH]$
	$BQ_{ads} + \cdot OH \rightarrow X_j$	$k_9[BQ_{ads}][\cdot OH]$
	$Y_{l,ads} + \cdot OH \rightarrow Y_m$	$k'_1[Y_{l,ads}][\cdot OH]$
Equilibrios de adsorción	$sitio_{O_2} + O_2 \leftrightarrow O_{2,ads}$	
	$sitio_{H_2O} + H_2O \leftrightarrow H_2O_{ads}$	
	$sitio_{H_2O} + H_2O \leftrightarrow OH_{ads}^- + H^+$	
	$sitio_{AC} + AC \leftrightarrow AC_{ads}$	
	$sitio_{AC} + 4 - CF \leftrightarrow 4 - CF_{ads}$	
	$sitio_{AC} + BQ \leftrightarrow BQ_{ads}$	
	$sitio_{Y_l} + Y_l \leftrightarrow Y_{l,ads}$	

La degradación de AC mediante fotocátalisis comprende una serie de etapas que se pueden resumir de la siguiente manera:

Activación: Esta etapa se inicia cuando el TiO₂ es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de separación de bandas. La absorción de estos fotones promueve el pasaje de electrones de la banda de valencia del semiconductor a la banda de conducción del mismo, dejando huecos cargados positivamente en la banda de valencia. Esta etapa se caracteriza por la velocidad de generación electrón-hueco, r_{gs} , la cual está dada por (Alfano *et al.*, 1997):

$$r_{gs}(x) = \frac{\bar{\Phi}}{a_v} \int_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) d\lambda \quad (5.4)$$

en donde $\bar{\Phi}$ representa el rendimiento cuántico primario promediado sobre el rango útil de longitudes de onda. La velocidad volumétrica local de absorción de fotones (e_{λ}^a) se obtiene mediante la resolución de la ETR.

Recombinación: Cuando el par electrón-hueco generado no alcanza a llegar a la superficie del semiconductor se produce un retroceso del proceso, en donde se combinan nuevamente, liberando esta energía, generalmente en forma de calor. En resumen, el proceso de recombinación es simplemente el regreso de los electrones excitados de la banda de conducción a su estado basal, es decir, a la banda de valencia, y en esta transición se libera energía. Para reducir este fenómeno, es importante la adición de oxígeno molecular al sistema, el cual captura el electrón para generar el radical superóxido (**Captura de electrones**), tal como muestra la **Ecuación 5.5**.



Captura de huecos: Esta etapa se caracteriza porque los huecos fotogenerados pueden ser atrapados por moléculas de agua o por los iones hidroxilos adsorbidos sobre las partículas de catalizador, dando lugar a la formación de radicales hidroxilos.

Ataque del radical hidroxilo: Aunque los huecos fotogenerados pueden oxidar directamente las moléculas de contaminante, se considera que la oxidación por parte del radical hidroxilo es la ruta principal para la degradación del AC y de sus intermediarios de reacción (*Mills et al. 1993; Theurich et al. 1996, Doll y Frimmel, 2004*).

Para obtener las ecuaciones cinéticas, se realizaron las siguientes suposiciones:

- (i) Las reacciones fotocatalíticas ocurren entre las moléculas adsorbidas sobre la superficie de las partículas de catalizador (*Pelizzetti et al. 1993*).
- (ii) Se alcanza un equilibrio dinámico entre las concentraciones adsorbidas y las concentraciones en el seno del líquido, tanto de H₂O y O₂ como de las especies inorgánicas y de los compuestos orgánicos (*Almquist et al. 2001; Dijkstra et al. 2002*).
- (iii) El oxígeno molecular y los compuestos orgánicos se adsorben sobre sitios diferentes en la partícula de catalizador (*Turchi et al. 1990*).
- (iv) Se postula un mecanismo de adsorción competitiva entre el AC y sus principales intermediarios de reacción. Teniendo en cuenta esta condición, se pueden escribir las siguientes ecuaciones:

$$[AC_{ads}] = K_{AC} [sitios_{AC}] C_{AC} \quad (5.6)$$

$$[4 - CF_{ads}] = K_{4-CF} [sitios_{AC}] C_{4-CF} \quad (5.7)$$

$$[BQ_{ads}] = K_{BQ} [sitios_{AC}] C_{BQ} \quad (5.8)$$

$$[O_{2,ads}] = K_{O_2} [sitios_{O_2}] C_{O_2} \quad (5.9)$$

en donde K_j representa la constante de equilibrio de adsorción, $[sitios_j]$ es la concentración superficial de sitios de adsorción vacíos y $[j_{ads}]$ y C_j ($j= AC, 4-CF, BQ$ y O_2) son las concentraciones de las especies j adsorbidas sobre las partículas de catalizador y la concentración de j en el seno del líquido, respectivamente.

Haciendo un balance de sitios, es posible relacionar la concentración de sitios vacantes con la concentración total de sitios, $[sitios_{j,T}]$.

Balance de los sitios de adsorción del O_2 :

$$[sitios_{O_2,totales}] = [sitios_{O_2,ocupados}] + [sitios_{O_2}] \quad (5.10)$$

Introduciendo la **Ec. (5.9)** en la **Ec. (5.10)**:

$$[sitios_{O_2,totales}] = K_{O_2} [sitios_{O_2}] C_{O_2} + [sitios_{O_2}] \quad (5.11)$$

$$[sitios_{O_2}] = \frac{[sitios_{O_2,totales}]}{K_{O_2} C_{O_2} + 1} \quad (5.12)$$

Balance para los sitios de adsorción de los compuestos orgánicos principales:

$$[sitios_{AC,totales}] = [sitios_{AC,ocupados}] + [sitios_{AC,vacios}] \quad (5.13)$$

$$[sitios_{AC,totales}] = [AC_{adsorbido}] + [4 - CF_{adsorbido}] + [BQ_{adsorbida}] + [sitios_{AC,vacios}] \quad (5.14)$$

Introduciendo las **Ecuaciones (5.6)-(5.8)** en la **Ecuación (5.14)** y reordenando:

$$[sitios_{AC,vacios}] = \frac{[sitios_{AC,totales}]}{(K_{AC}C_{AC} + K_{4-CF}C_{4-CF} + K_{BQ}C_{BQ} + 1)} \quad (5.15)$$

Considerando que el ataque con el radical hidroxilo es la principal ruta para la degradación de AC y de sus intermediarios, la velocidad de degradación superficial de la especie i ($i= AC, 4-CF, BQ$) puede ser representada por:

$$r_i = k_i[\cdot OH][i_{adsorbido}] \quad (5.16)$$

en donde k_i representa la constante cinética de reacción entre el compuesto orgánico y el radical hidroxilo, $[\cdot OH]$ es la concentración de radicales hidroxilo en la superficie de las partículas de TiO_2 y $[i_{ads}]$ es la concentración superficial de i .

Para el AC, el 4-CF y la BQ las expresiones de velocidad de reacción resultantes son:

$$r_{AC} = k_5[\cdot OH][AC_{ads}] + k_6[\cdot OH][AC_{ads}] = (k_5 + k_6)[\cdot OH][AC_{ads}] \quad (5.17)$$

$$r_{4-CF} = k_7[\cdot OH][4 - CF_{ads}] + k_8[\cdot OH][4 - CF_{ads}] = (k_7 + k_8)[\cdot OH][4 - CF_{ads}] \quad (5.18)$$

$$r_{BQ} = k_9[\cdot OH][BQ_{ads}] \quad (5.19)$$

Aplicando la aproximación de micro-estado estacionario cinético para la concentración de e^- , h^+ y radicales $\cdot OH$, obtenemos las siguientes expresiones:

$$r_{e^-} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - k_3[e^-][O_{2,ads}] \approx 0 \quad (5.20)$$

$$r_{h^+} = r_{gs} - k_4[h^+][H_2O_{ads}] - k_2[e^-][h^+] \approx 0 \quad (5.21)$$

$$r_{OH} = k_4[h^+][H_2O_{ads}] - \sum_i k_i[\cdot OH][i_{ads}] - \sum_l k_l''[\cdot OH][Y_{l,ads}] \approx 0 \quad (5.22)$$

$$r_{OH} = k_4[h^+][H_2O_{ads}] - (k_5 + k_6)[AC_{ads}][\cdot OH] - (k_7 + k_8)[4 - CF_{ads}][\cdot OH] - k_9[BQ_{ads}][\cdot OH] - \sum_l k_l''[\cdot OH][Y_{l,ads}] \approx 0 \quad (5.23)$$

en donde r_{e^-} , r_{h^+} y r_{OH} corresponden a la velocidad de reacción de los electrones, de los huecos y de los radicales hidroxilo, respectivamente.

De las **Ecuaciones (5.20)-(5.23)** se pueden despejar las concentraciones de e^- , h^+ y $\cdot OH$ respectivamente. Operando algebraicamente, se obtiene la siguiente expresión para la concentración de OH :

$$[\cdot OH] = \frac{k_3 k_4 [H_2O_{ads}] [O_{2,ads}] \left\{ -1 + \sqrt{\frac{1 + 4r_{gs} k_2}{k_3 k_4 [H_2O_{ads}] [O_{2,ads}]}} \right\}}{2k_2 \{ (k_5 + k_6)[AC_{ads}] + (k_7 + k_8)[4 - CF_{ads}] + k_9[BQ_{ads}] + \sum_l k_l'' [Y_{l,ads}] \}} \quad (5.24)$$

Para simplificar el modelo se realizaron las siguientes suposiciones:

- (i) No existen limitaciones al transporte de materia,
- (ii) La concentración de O_2 es constante y está en exceso con respecto a la demanda estequiométrica,
- (iii) La concentración de las moléculas de H_2O y de los iones hidroxilo sobre la superficie catalítica permanece constante.

Finalmente, introduciendo la **Ecuación (5.24)** en la **Ecuación (5.17)** y reordenando, se obtiene:

$$r_{AC} = \frac{(\delta_{2,1} + \delta_{2,2})[AC_{ads}]\{-1 + \sqrt{1 + \delta_1 r_{gs}}\}}{\delta_3\{(k_5 + k_6)[AC_{ads}](k_7 + k_8)[4 - CF_{ads}] + k_9[BQ_{ads}]\} + 1} \quad (5.25)$$

donde:

$$\delta_{2,1} = \frac{k_3 k_4 k_5 [H_2 O_{ads}] [O_{2,ads}]}{2k_2 \sum_l k_l'' [Y_{l,ads}]} \quad (5.26)$$

$$\delta_{2,2} = \frac{k_3 k_4 k_6 [H_2 O_{ads}] [O_{2,ads}]}{2k_2 \sum_l k_l'' [Y_{l,ads}]} \quad (5.27)$$

$$\delta_1 = \frac{4k_2}{k_3 k_4 [H_2 O_{ads}] [O_{2,ads}]} \quad (5.28)$$

$$\delta_3 = \frac{1}{\sum_l k_l'' [Y_{l,ads}]} \quad (5.29)$$

Sustituyendo $[AC_{ads}]$, $[4 - CF_{ads}]$ y $[BQ_{ads}]$ por las **Ecuaciones (5.6)**, **(5.7)** y **(5.8)** respectivamente, e introduciendo la expresión final obtenida para el balance de sitios de adsorción de los compuestos orgánicos y reordenando, se obtiene:

$$r_{AC} = \frac{(\delta_{2,1} + \delta_{2,2})K_{AC} C_{AC} [sitios_{AC,totales}]\{-1 + \sqrt{1 + \delta_1 r_{gs}}\}}{1 + \{[sitios_{AC,totales}] \delta_3 (k_5 + k_6) K_{AC} + K_{AC}\} C_{AC} + \{[sitios_{AC,totales}] \delta_3 (k_7 + k_8) K_{4-CF} + K_{4-CF}\} C_{4-CF} + \{[sitios_{AC,totales}] \delta_3 k_9 K_{BQ} + K_{BQ}\} C_{BQ}} \quad (5.30)$$

Además, teniendo en cuenta:

- (i) Que la concentración de sitios de AC totales es aproximadamente constante,

(ii) La definición de la velocidad de generación electrón-hueco (**Ecuación 5.4**) y

$$\text{definiendo: } e^a = \int_{\lambda} e_{\lambda}^a d\lambda,$$

se obtiene la expresión cinética que describe la velocidad de degradación del AC:

$$r_{AC}(x, t) = \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})C_{AC}(x, t)}{1 + \alpha_3 C_{AC}(x, t) + \alpha_1' C_{4-CF}(x, t) + \alpha_2' C_{BQ}(x, t)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.31)$$

donde:

$$\alpha_1 = \delta_1 \bar{\phi} \quad (5.32)$$

$$\alpha_{2,1} = \delta_{2,1} K_{AC} [\text{sitios}_{AC \text{ totales}}] \quad (5.33)$$

$$\alpha_{2,2} = \delta_{2,2} K_{AC} [\text{sitios}_{AC \text{ totales}}] \quad (5.34)$$

$$\alpha_3 = \delta_3 (k_5 + k_6) K_{AC} [\text{sitios}_{AC \text{ totales}}] + K_{AC} \quad (5.35)$$

$$\alpha_1' = \delta_3 (k_7 + k_8) K_{4-CF} [\text{sitios}_{AC \text{ totales}}] + K_{4-CF} \quad (5.36)$$

$$\alpha_2' = \delta_3 k_9 K_{BQ} [\text{sitios}_{AC \text{ totales}}] + K_{BQ} \quad (5.37)$$

Teniendo en cuenta que existen dos caminos de degradación de AC paralelos, la velocidad de degradación puede descomponerse en:

(1) La velocidad de degradación de AC que genera el intermediario 4-CF:

$$r_{AC}(x, t) = \frac{\alpha_{2,1} C_{AC}(x, t)}{1 + \alpha_3 C_{AC}(x, t) + \alpha_1' C_{4-CF}(x, t) + \alpha_2' C_{BQ}(x, t)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.38)$$

(2) La velocidad de degradación de AC que genera el intermediario BQ:

$$r_{AC}(x, t) = \frac{\alpha_{2,2} C_{AC}(x, t)}{1 + \alpha_3 C_{AC}(x, t) + \alpha_1 C_{4-CF}(x, t) + \alpha_2 C_{BQ}(x, t)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.39)$$

Realizando un procedimiento similar para los intermediarios 4-CF y BQ, se obtienen las expresiones de las velocidades de reacción para cada uno de ellos:

$$r_{4-CF}(x, t) = \frac{(\alpha_{4,1} + \alpha_{4,2}) C_{4-CF}(x, t)}{1 + \alpha_3 C_{AC}(x, t) + \alpha_1 C_{4-CF}(x, t) + \alpha_2 C_{BQ}(x, t)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.40)$$

$$r_{BQ}(x, t) = \frac{\alpha_5 C_{BQ}(x, t)}{1 + \alpha_3 C_{AC}(x, t) + \alpha_1 C_{4-CF}(x, t) + \alpha_2 C_{BQ}(x, t)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.41)$$

donde:

$$\alpha_{4,1} = \frac{k_7 K_{4-CF} k_3 k_4 [H_2 O_{ads}] [O_{2,ads}] [sitios_{AC} totales]}{2k_2 \sum_l k_l [Y_l]} \quad (5.42)$$

$$\alpha_{4,2} = \frac{k_8 K_{4-CF} k_3 k_4 [H_2 O_{ads}] [O_{2,ads}] [sitios_{AC} totales]}{2k_2 \sum_l k_l [Y_l]} \quad (5.43)$$

$$\alpha_5 = \frac{k_9 K_{4-CF} k_3 k_4 [H_2 O_{ads}] [O_{2,ads}] [sitios_{AC} totales]}{2k_2 \sum_l k_l [Y_l]} \quad (5.44)$$

Finalmente, teniendo en cuenta que el sistema se encuentra perfectamente mezclado, las concentraciones de los compuestos orgánicos no dependen de la posición x . Entonces, las velocidades de reacción promediadas en el área de reacción catalítica resultan:

$$\langle r_{AC}(x, t) \rangle_{A_{cat}} = \frac{1}{L_R} \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2}) C_{AC}(t)}{[1 + \alpha_3 C_{AC}(t) + \alpha_1 C_{4-CF}(t) + \alpha_2 C_{BQ}(t)]} \int_0^{L_R} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) dx \quad (5.45)$$

$$\langle r_{4-CF}(x, t) \rangle_{A_{cat}} = \frac{1}{L_R} \frac{(\alpha_{4,1} + \alpha_{4,2}) C_{4-CF}(t)}{[1 + \alpha_3 C_{AC}(t) + \alpha_1 C_{4-CF}(t) + \alpha_2 C_{BQ}(t)]} \int_0^{L_R} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) dx \quad (5.46)$$

$$\langle r_{BQ}(x, t) \rangle_{A_{cat}} = \frac{1}{L_R} \frac{\alpha_5 C_{BQ}}{[1 + \alpha_3 C_{AC}(t) + \alpha_1 C_{4-CF}(t) + \alpha_2 C_{HQ}(t)]} \int_0^{L_R} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) dx \quad (5.47)$$

5.4. MODELO DE RADIACIÓN

Como puede observarse, en las ecuaciones que representan la velocidad de reacción está involucrada la velocidad volumétrica local de absorción de fotones $e^a(x)$. Para los estudios cinéticos con AC, la radiación absorbida en el reactor se calculó empleando el método de Monte Carlo (MC). Una de las principales ventajas de MC es su relativamente simple aplicación en reactores con configuraciones complejas (Zazueta *et al.*, 2013) En este sentido, MC se ha aplicado con éxito para modelar el campo de radiación en diferentes reactores fotocatalíticos (Changrani y Raupp 1999; Singh *et al.*, 2007; Imoberdorf *et al.*, 2008; Moreira *et al.*, 2011; Zekri *et al.*, 2013; Zazueta *et al.*, 2013; Boyjoo *et al.*, 2013).

Método de Monte Carlo

Este método utiliza números generados al azar (R_i), comprendidos entre 0 y 1, para determinar las trayectorias y destinos de todos los fotones que llegan a la ventana del reactor ($n_{f,T}$). Por tratarse del mismo reactor que el empleado en el *Capítulo III*, se aplica el mismo modelo uni-dimensional, uni-direccional para modelar el campo de radiación. Para poder almacenar los fotones absorbidos y posteriormente calcular la LVRPA, la longitud del reactor fue dividida en pequeñas celdas espaciales. La **Figura 5.4** muestra

un diagrama de flujo del algoritmo utilizado para calcular la LVRPA en el reactor slurry a través del Método de Monte Carlo.

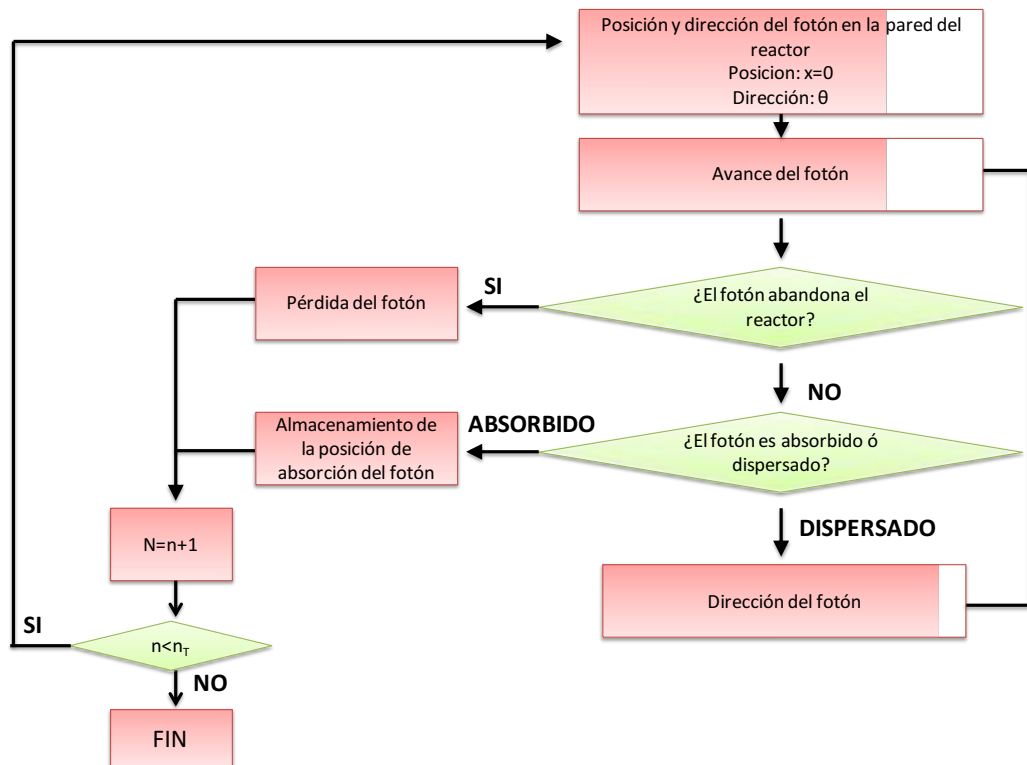


Figura 5.4. Diagrama de flujo del algoritmo utilizado para calcular la LVRPA en un reactor de lecho suspendido con el Método MC

Para construir la trayectoria de cada uno de los fotones, se necesita conocer la dirección, el avance y el destino del fotón, esto es, si el fotón se absorbe, si sufre dispersión o si se pierde (es decir, si el fotón se escapa a través de las ventanas del reactor). Los fenómenos de absorción y de dispersión de la radiación son dependientes de la longitud de onda del fotón considerado. Por lo tanto, el rango de emisión de la lámpara (350-420 nm) fue discretizado en 8 longitudes de onda y se trazaron las trayectorias de los fotones

en el interior del reactor para cada rango de longitudes de onda siguiendo los siguientes pasos:

- (1) *Dirección del fotón en la ventana del reactor* (θ). La radiación emitida por la lámpara que llega al lado interno de la ventana de reactor es difusa. Por lo tanto, se asigna la misma probabilidad a todas las direcciones (*Spadoni et al., 1977*) y el ángulo θ que determina la dirección de los fotones está dado por :

$$\text{sen } \theta = 2R_1 - 1 \quad (5.48)$$

- (2) *Longitud de avance* (l). La distancia que el fotón puede avanzar en el medio de reacción sin interaccionar con una partícula de catalizador se puede calcular de acuerdo a (*Yokota et al., 1999*):

$$l = -\frac{1}{\beta_\lambda} \ln(1 - R_2) \quad (5.49)$$

donde β_λ es el coeficiente de extinción espectral de la suspensión de catalizador. A continuación, la nueva posición del fotón (x_{nueva}) se determina por:

$$x_{nueva} = x_{anterior} + e_x l \quad (5.50)$$

donde $x_{anterior}$ representa la posición anterior del fotón y e_x es el coseno director.

- (3) *Destino del fotón*. Si el fotón permanece en el interior del reactor después de avanzar una distancia l e impacta con una partícula de catalizador, dos eventos pueden tener lugar: absorción o dispersión. La probabilidad de que se produzca uno u otro evento se relaciona con el albedo. A mayor ω_λ , mayor es la probabilidad de que el fotón sufra dispersión (*Spadoni et al., 1977*). Por lo tanto, si se cumple que:

$$1 - \omega_\lambda \geq R_3 \quad (5.51)$$

el fotón se absorbe. La posición de absorción se almacena en la celda correspondiente y termina la trayectoria. De lo contrario, el fotón se dispersa y, a través de la función de fase, se determina una nueva dirección. En este caso, también se adoptó la función de fase de Henyey y Greenstein ($p_{HG,\lambda}$) (Siegel y Howell, 2002).

El coseno del ángulo que determina la nueva dirección del fotón está dado por (Moreira et al., 2010 y Zerki et al., 2013):

$$\cos\theta = \frac{1}{2g_\lambda} \left[1 + g_\lambda^2 - \left(\frac{1 - g_\lambda^2}{1 + g_\lambda(2R_4 - 1)} \right)^2 \right] \quad (5.52)$$

Una vez establecida la nueva dirección, se calcula un nuevo valor l de avance, y la secuencia de eventos comienza nuevamente hasta que el fotón se absorbe o se pierde.

En estas experiencias se utilizó el catalizador de TiO₂ Aeroxide P25. Las propiedades ópticas de la suspensión de catalizador ($\beta_\lambda, \sigma_\lambda$ y g_λ) utilizadas en el programa se encuentran en el *Capítulo III* de esta Tesis.

Una vez finalizada la trayectoria para todos los fotones evaluados, se calculó la LVRPA en cada celda del reactor de acuerdo con:

$$e^a(x) = \sum_{\lambda=350\text{ nm}}^{\lambda=420\text{ nm}} \frac{q_{w\lambda} n_{f\lambda,abs}(x)}{n_{f\lambda,T} \Delta x} \quad (5.53)$$

donde $q_{w\lambda}$ es el flujo de radiación incidente de longitud de onda λ en la ventana del reactor, $n_{f\lambda,abs}$ representa el número de fotones de longitud de onda λ absorbidos en la celda de posición x , $n_{f\lambda,T}$ es el número total de fotones considerado en la simulación y Δx es la longitud de la celda. El valor de $q_{w\lambda}$ se calcula a partir de la distribución

espectral de la radiación emitida por la lámpara (dada por el fabricante) y del flujo de radiación policromática medido experimentalmente por actinometría (*Capítulo II*).

5.5. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las experiencias necesarias para realizar el estudio cinético de la degradación fotocatalítica de AC se llevaron a cabo en un reactor “batch” con reciclado a escala laboratorio. Una descripción detallada de las principales características de este reactor y el modo de operación del mismo se encuentra en el *Capítulo II* de la presente Tesis.

Se realizó un conjunto de experiencias en donde se estudió el efecto de la concentración de catalizador (TiO₂ Aeroxide P25) y del nivel de radiación incidente. En la **Tabla 5.2** se muestran las condiciones experimentales adoptadas.

Tabla 5.2. Condiciones de operación

Variable	Valor
Concentración de catalizador (g cm ⁻³)	0,1; 0,25; 0,5 y 1,0 × 10 ⁻³
Nivel de radiación (%)	30, 62 y 100
Concentración inicial de AC (mg L ⁻¹)	20
pH	Natural (5,0)
Radiación	UV (350-420 nm)
Tiempo de reacción (min)	360

5.6. RESULTADOS

5.6.1. Experiencias Preliminares

a) Fotólisis

Para verificar la ausencia de reacciones de fotólisis del AC, se realizó una experiencia empleando radiación UV pero en ausencia de catalizador. No se observaron cambios significativos en la concentración de AC luego de 5 horas de reacción. En la **Figura 5.5** se muestra la evolución de la concentración de AC en función del tiempo en ausencia y en presencia de catalizador ($C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$).

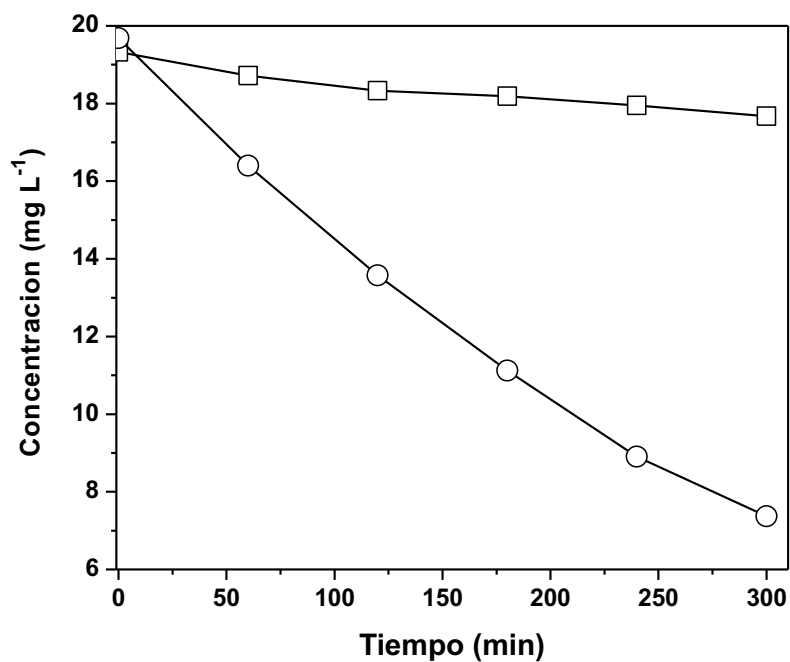


Figura 5.5. Concentración experimental de AC en función del tiempo en ausencia (□) y en presencia de catalizador (○) empleando radiación UV

b) Equilibrio de adsorción

Con el objetivo de determinar el tiempo necesario para establecer el equilibrio de adsorción entre el AC y las partículas de TiO_2 , se mantuvo en recirculación el catalizador ($C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) con el contaminante (20 mg L^{-1}) en ausencia de radiación UV mientras se burbujeaba oxígeno. Después de 120 minutos de contacto, no se observó una variación significativa en la concentración de AC (Datos experimentales no mostrados).

c) Influencia del pH

Se llevaron a cabo 3 experiencias bajo diferentes condiciones de pH para determinar la condición más favorable para degradar el AC. Se utilizaron condiciones de pH ácidas (pH=2), condiciones de pH alcalinas (pH=10) y el pH natural de la suspensión de AC y TiO_2 (pH=5).

En la **Figura 5.6** se muestra el porcentaje de conversión de AC obtenido a los 240 minutos de reacción en función del pH. La condición bajo la cual se obtuvo mayor conversión de AC fue a pH natural de la suspensión, obteniéndose 59,1%, 62,9% y 21,8% de conversión a pH 2, 5 y 10, respectivamente. Si bien no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos a pH 2 y a pH 5, se escogió trabajar al pH natural en las experiencias posteriores para evitar el inconveniente de tener que acidificar la solución de trabajo.

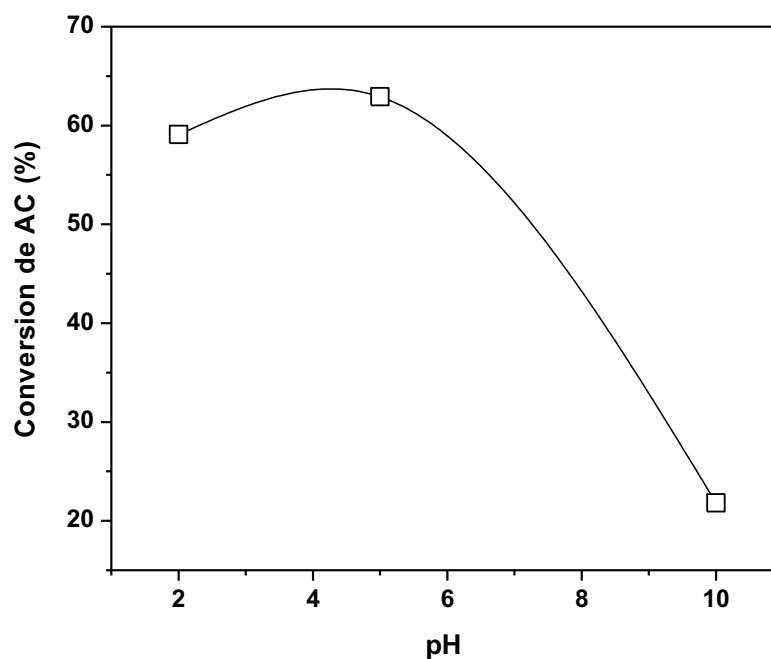


Figura 5.6. Porcentaje de conversión de AC obtenido en 240 minutos de reacción en función del pH. $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $C_{AC} = 20 \text{ mg L}^{-1}$

5.6.2. Ensayos fotocatalíticos

La **Figura 5.7** muestra los resultados obtenidos en una corrida fotocatalítica típica ($C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y 100% de radiación). Se puede observar que la concentración de los dos intermediarios aromáticos principales (4-CF y BQ) aumenta gradualmente a medida que se degrada el AC. Bajo todas las condiciones experimentales ensayadas, la concentración de 4-CF resultó siempre superior que la concentración de BQ.

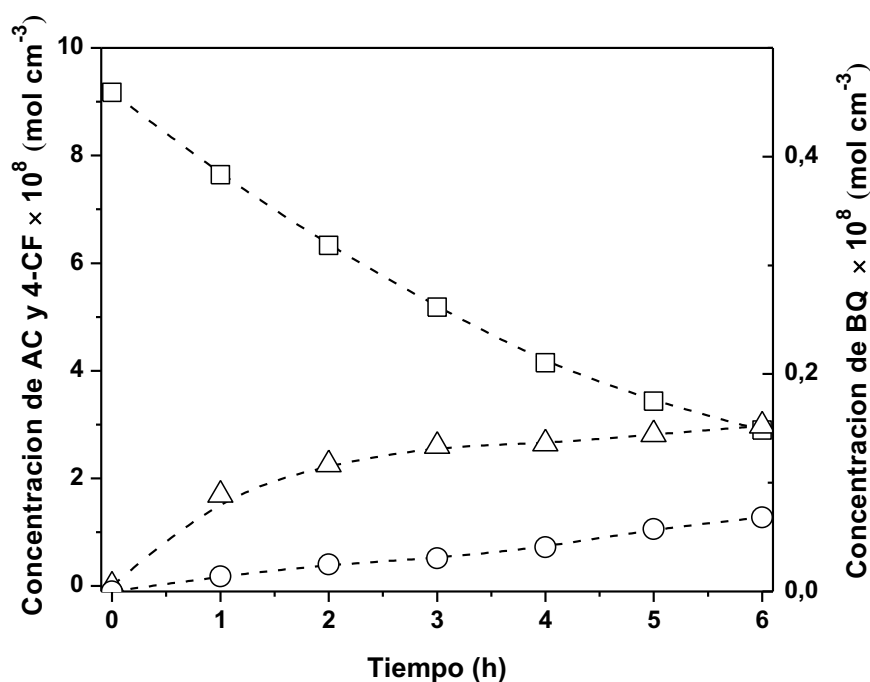


Figura 5.7. Evolución de la concentración de AC, 4-CF y BQ en una corrida fotocatalítica típica. (□) AC; (△) 4-CF; (○) BQ

La velocidad de degradación de AC aumentó al aumentar la concentración de TiO_2 de $0,1$ a $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Sin embargo, no hubo una mejora significativa cuando se incrementó la carga de catalizador de $0,5$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Es por esto que, cuando se modificó el nivel de radiación incidente, la concentración de TiO_2 se fijó en $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

El grado de mineralización del AC a través del tiempo fue monitoreado a través del contenido de carbono orgánico total (COT) de las muestras. En la **Figura 5.8** se muestran la evolución del COT en forma adimensional en función del tiempo para todas las corridas fotocatalíticas. Se observa que bajo ninguna de las condiciones experimentales ensayadas se logró la mineralización completa del AC. Esta situación también se refleja en la **Figura 5.7** en donde se nota claramente la presencia de

compuestos orgánicos al finalizar la experiencia ($t= 6$ horas). El mayor porcentaje de mineralización alcanzado (46%) coincidió con la condición de mayor velocidad de degradación de AC ($C_m= 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y 100% de radiación incidente).

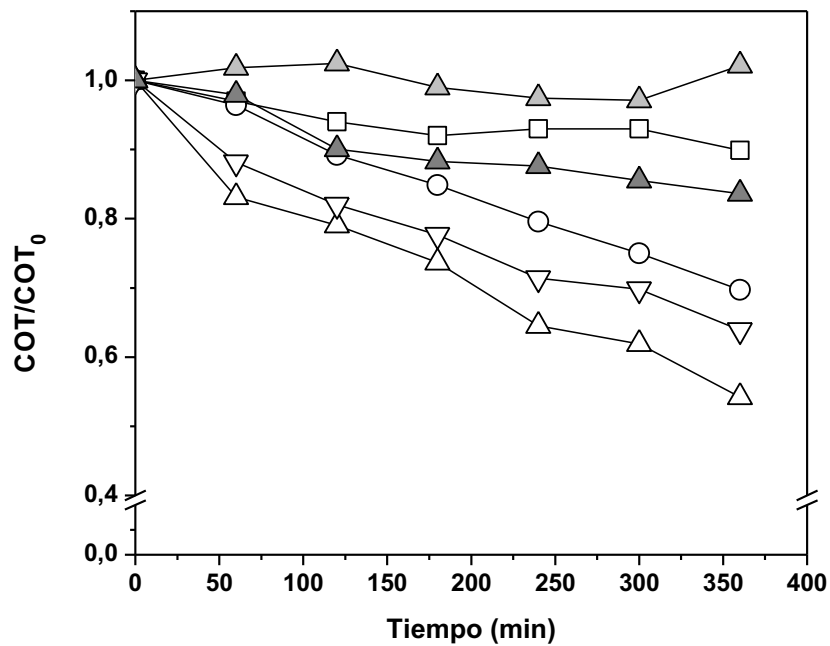


Figura 5.8. Evolución del COT en forma adimensional durante las reacciones de degradación. 100% de radiación: (□) $C_m= 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (○) $C_m= 0,25 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (△) $C_m= 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y (▽) $C_m= 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. 62% de radiación: (▲) $C_m= 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. 30% de radiación: (▲) $C_m= 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

5.6.3. Perfiles de LVRPA

La **Figura 5.9** muestra los perfiles de LVRPA obtenidos en las simulaciones con el método MC para diferentes concentraciones de catalizador. La mayor absorción de fotones se observa en las proximidades de la ventana irradiada y con las mayores cargas de catalizador. Además, los perfiles de LVRPA obtenidos se suavizan a medida que

disminuye la concentración de TiO_2 . En todos los casos, casi toda la radiación absorbida se logró en el espacio comprendido entre la ventana irradiada ($x=0$) y $x=1$ cm. Los perfiles LVRPA obtenidos con diferentes niveles de irradiación se muestran en la **Figura 5.10**.

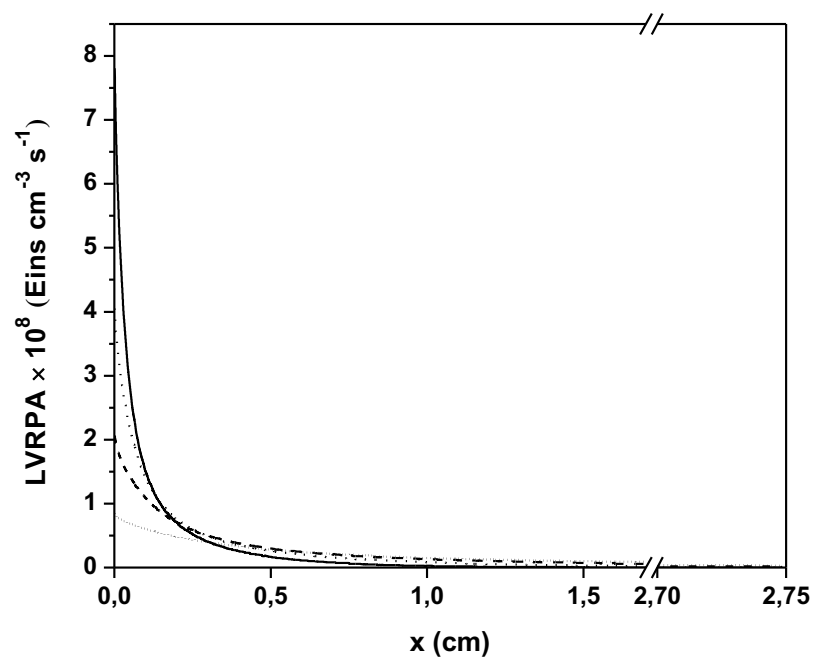


Figura 5.9. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de TiO_2 Aeroxide P25 y 100% de radiación. (.....) $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---) $0,25 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (. . .) $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y (—) $1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

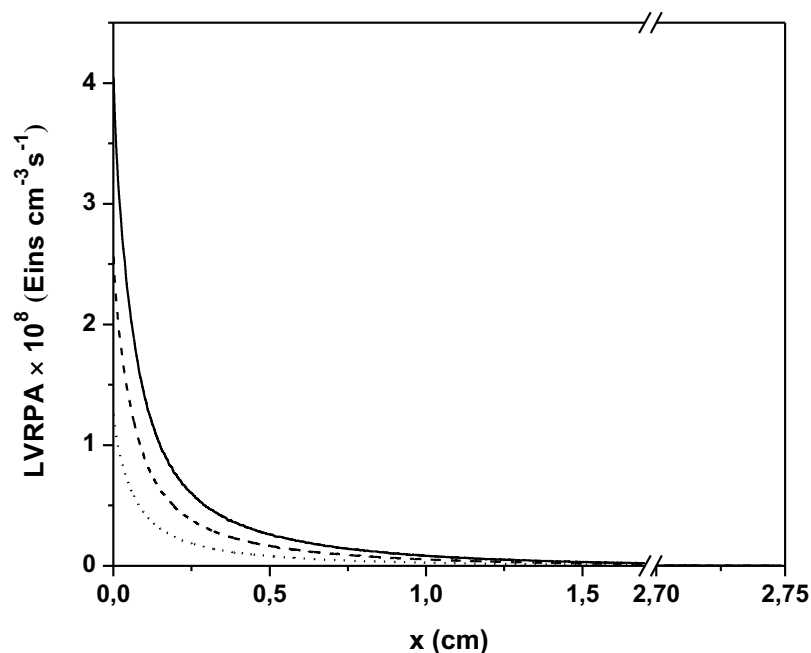


Figura 5.10. Perfiles de LVRPA para $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ de TiO_2 Aeroxide P25 y diferentes niveles de radiación. (—) 100%; (--) 62%, (···) 30%

Adicionalmente, se muestran los perfiles de radiación absorbida para los diferentes rangos de longitudes de onda evaluados (**Figura 5.11**). Se observa claramente que la absorción de radiación por parte del catalizador resulta importante en el rango de longitudes de onda comprendido entre 350 y 390 nm. Para longitudes de onda mayores, la absorción disminuye en forma considerable. Este comportamiento del catalizador coincide con el esperado por parte del TiO_2 Aeroxide P25.

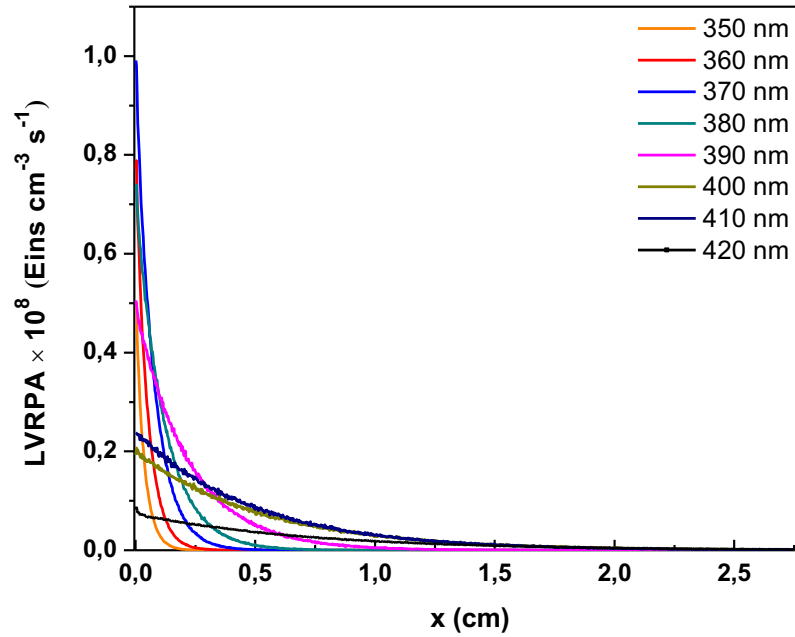


Figura 5.11. Perfiles de LVRPA para cada longitud de onda evaluada. C_m : $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ de TiO_2 Aeroxide P25 y nivel de radiación: 100%.

5.6.4. Estimación de parámetros cinéticos

Para la estimación de los parámetros cinéticos involucrados en las expresiones de las velocidades de reacción (Ecuaciones 5.31, 5.40 y 5.41), se utilizó el algoritmo de optimización de Levenberg–Marquardt. Se verificó que los términos $\alpha_3 C_{AC}$, $\alpha'_1 C_{4-CF}$ y $\alpha'_2 C_{BQ}$ resultaron mucho menores que 1 y se despreciaron. Por lo tanto, las expresiones cinéticas finales empleadas para la estimación de parámetros fueron:

$$r_{AC}(x, t) = (\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})C_{AC}(t) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.54)$$

$$r_{4-CF}(x, t) = (\alpha_{4,1} + \alpha_{4,2})C_{4-CF}(t) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{a_v} e^a(x)} \right) \quad (5.55)$$

$$r_{BQ}(x, t) = \alpha_5 C_{BQ}(t) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_v} e^a(x)} \right) \quad (5.56)$$

La **Tabla 5.3** resume los valores estimados de los parámetros cinéticos. $\alpha_{2,1}$ y $\alpha_{2,2}$ son los parámetros cinéticos involucrados en $r_{AC,1}$ y en $r_{AC,2}$, esto es en la degradación de AC para dar los intermediarios 4-CF y BQ, respectivamente. El valor de $\alpha_{2,1}$ obtenido con el procedimiento de optimización resultó casi 10 veces mayor que $\alpha_{2,2}$. Este resultado demuestra que la degradación de AC a través de 4-CF se ve favorecida por sobre la vía BQ. Por otro lado, el valor relativamente alto de α_5 representa una velocidad significativa de degradación de la BQ. Ambos resultados son consistentes con las bajas concentraciones de BQ detectadas.

Tabla 5.3: Parámetros cinéticos estimados

Parámetro	Valor	Unidades
α_1	$6,07 \times 10^{11}$	$s \text{ cm}^2 \text{ Einstein}^{-1}$
$\alpha_{2,1}$	$5,83 \times 10^{-6}$	cm s^{-1}
$\alpha_{2,2}$	$6,10 \times 10^{-7}$	cm s^{-1}
$\alpha_{4,1}$	$1,41 \times 10^{-6}$	cm s^{-1}
$\alpha_{4,2}$	$7,97 \times 10^{-6}$	cm s^{-1}
α_5	$4,77 \times 10^{-4}$	cm s^{-1}

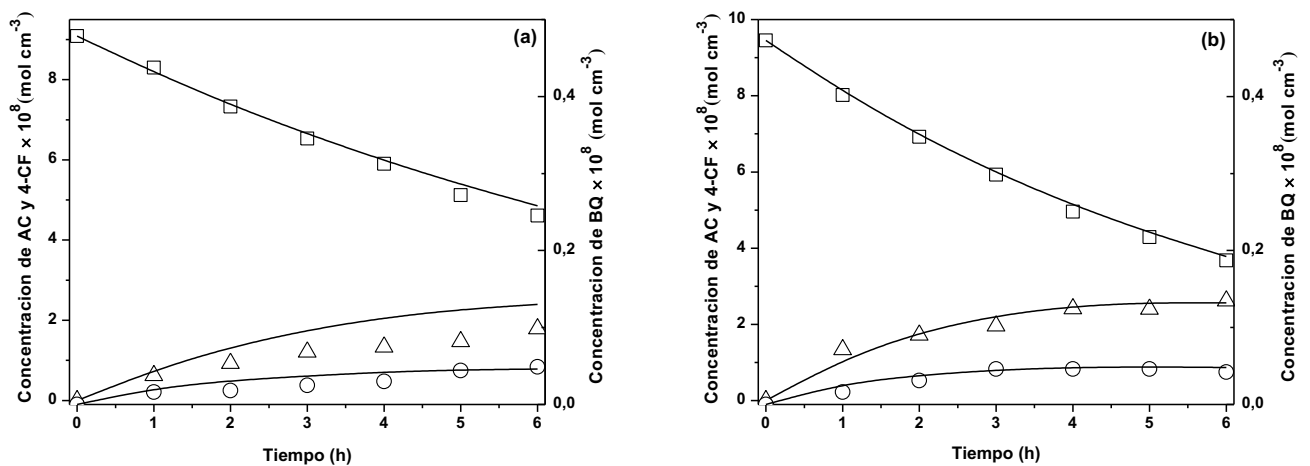
El error cuadrático medio de las predicciones se calculó de acuerdo a:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i,exp} - C_i}{C_{i,exp}} \right)^2} \quad (5.57)$$

donde $C_{i,exp}$ y C_i representan las concentraciones experimentales y teóricas de la especie i , respectivamente y N representa el número total de concentraciones evaluadas, siendo en este caso $N=108$. De esta forma el RMSE obtenido para el AC fue 5,9% y considerando los 3 compuestos orgánicos, el RMSE fue 16,6%.

En las **Figuras 5.12 y 5.13** se representan las concentraciones experimentales y las simuladas por el modelo de AC, de 4-CF y de BQ bajo diferentes condiciones de operación. Como puede observarse, el modelo cinético desarrollado simula adecuadamente la degradación fotocatalítica de AC en un reactor slurry.

Además, los parámetros cinéticos obtenidos resultan independientes de las condiciones de irradiación y la geometría del reactor. Esta información podría ser útil para el diseño y el escalado de un reactor fotocatalítico para este proceso.



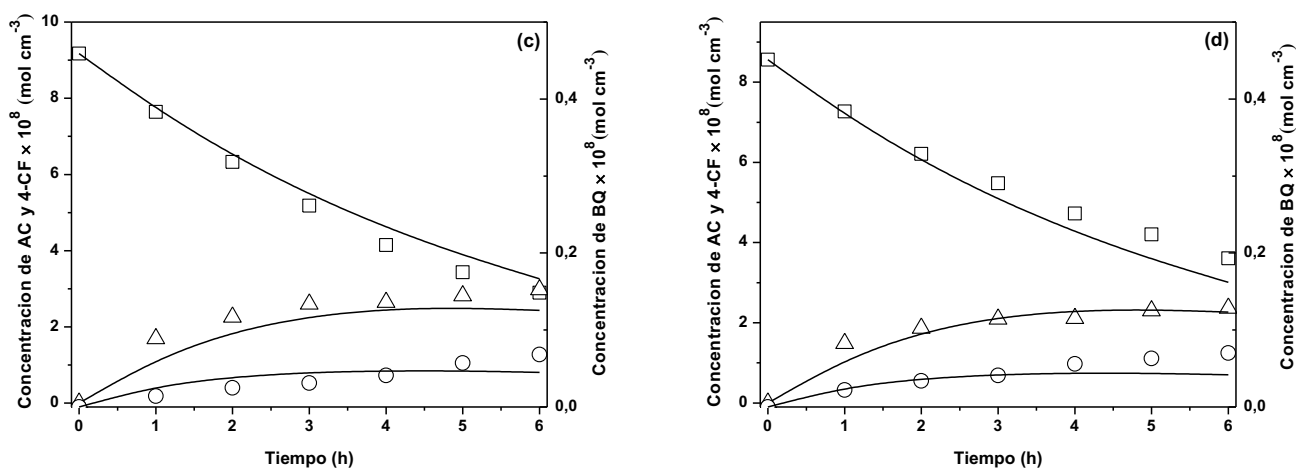


Figura 5.12. Concentraciones experimentales y predichas por el modelo de AC, 4-CF y BQ en función del tiempo para diferentes concentraciones de catalizador. Datos experimentales: (\square): AC; (\triangle): 4-CF; (\circ): BQ. Resultados del modelo: líneas sólidas. (a) $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, (b) $0,25 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, (c) $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, (d) $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

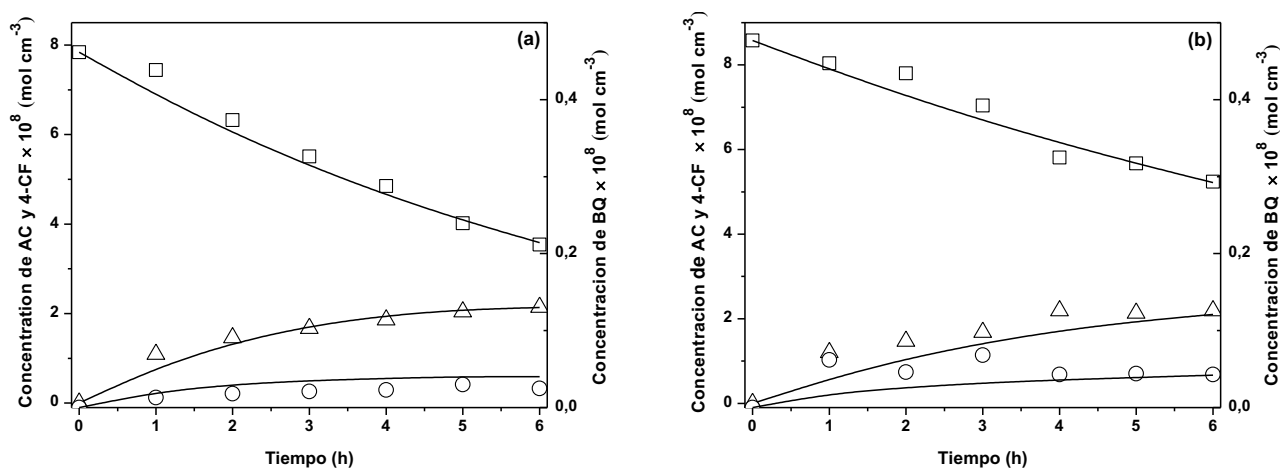


Figura 5.13. Concentraciones experimentales y predichas por el modelo de AC, 4-CF y BQ en función del tiempo para diferentes condiciones de irradiación. Datos experimentales: (\square): AC; (\triangle): 4-CF; (\circ): BQ. Resultados del modelo: líneas sólidas. (a) Nivel de irradiación: 62%, (b) Nivel de irradiación: 30%



CAPÍTULO VI

CAPÍTULO VI

EFICIENCIA DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN REACTORES CON EL CATALIZADOR SOPORTADO

El objetivo de este capítulo fue estudiar la degradación fotocatalítica de AC utilizando reactores con TiO₂ inmovilizado sobre dos tipos de soporte. En un caso, el catalizador fue inmovilizado sobre la ventana del reactor (reactor de pared catalítica). En el segundo caso, el catalizador se depositó sobre anillos de vidrio que rellenaron el reactor (reactor de lecho fijo). Se analizó el efecto del nivel de radiación y del número de recubrimientos sobre la eficiencia del proceso. Asimismo, se realizó una caracterización de las placas de vidrio recubiertas que incluyó medidas de transmitancia y reflectancia difusa para determinar la radiación absorbida por las mismas y se cuantificó la masa de catalizador depositada.

Por último, se realizó una breve comparación entre las tres configuraciones de reactor empleadas.

6.1. CATALIZADOR INMOVILIZADO

La limitada penetración de la radiación y la necesidad de separación de las partículas de catalizador del líquido representan algunos de los inconvenientes prácticos más frecuentes cuando se utiliza el catalizador en suspensión, fundamentalmente en escalas industriales. En este sentido, la inmovilización del catalizador sobre un soporte inerte representa una posible solución. En estas experiencias el TiO_2 se inmovilizó sobre la ventana del reactor (reactor de pared catalítica, RPC) y sobre anillos de vidrio que rellenaron el reactor (reactor de lecho fijo, RLF). En la **Figura 6.1** se muestra una representación esquemática de ambas configuraciones.

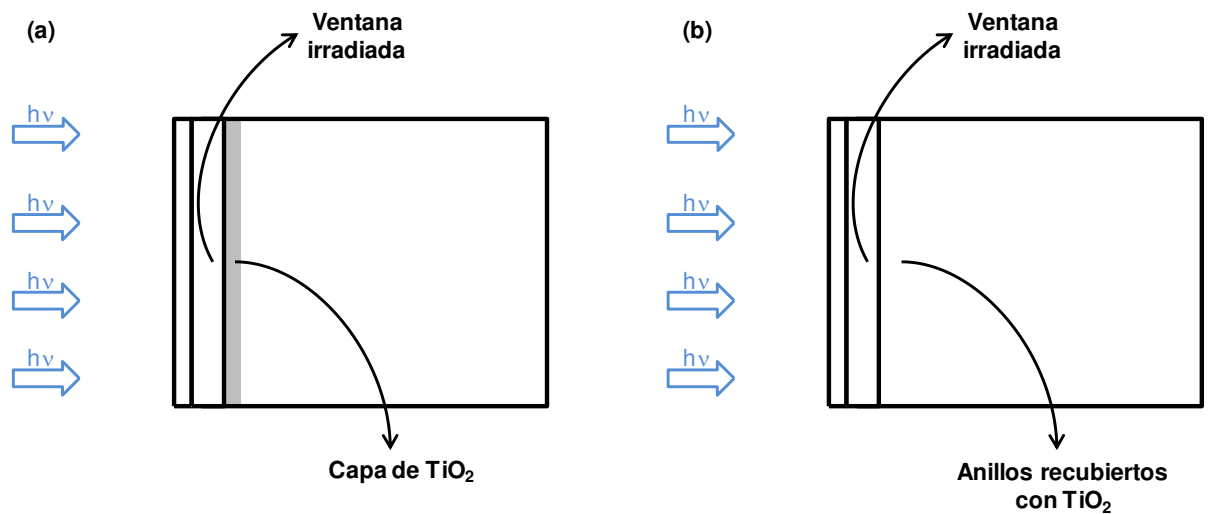


Figura 6.1. Representación esquemática del reactor con el catalizador inmovilizado. a) Reactor de pared catalítica, b) Reactor de lecho fijo

6.1.1. Condiciones experimentales

Se analizó el efecto del nivel de radiación incidente y del número de recubrimientos sobre la eficiencia del proceso. Es por esto que se llevaron a cabo dos conjuntos de corridas experimentales:

- (i) *Variando el número de recubrimientos:* en estas experiencias se utilizó la misma concentración inicial de contaminante, el mismo pH y el máximo nivel de radiación incidente (100%), pero variando la cantidad de recubrimientos de TiO₂ sobre los soportes empleados.
- (ii) *Variando el nivel de radiación incidente:* En este conjunto de experiencias la concentración inicial de contaminante, el pH y la cantidad de recubrimientos se mantuvieron fijos. El número de recubrimientos adoptado se seleccionó en función de los resultados obtenidos en el primer conjunto de experiencias.

Las condiciones experimentales adoptadas en el RPC y en el RLF para llevar a cabo estos ensayos se resumen en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1. Condiciones experimentales adoptadas en los reactores con el catalizador inmovilizado

Parámetros	Valor
Concentración inicial de AC (mg L ⁻¹)	20
Catalizador	TiO ₂ Aeroxide P25
pH	Natural (5,0)
Radiación	UV (350-420 nm)
Nivel de radiación (%)	30, 62 y 100
Número de recubrimientos	1-3-5
Tiempo de reacción (min)	660

6.1.2. Cálculos de eficiencia

Con el objetivo de comparar la actividad fotocatalítica en función del número de recubrimientos de TiO₂ Aeroxide P-25 y del nivel de radiación incidente sobre el reactor, se evaluaron la eficiencia fotónica global η_{AC} y la eficiencia cuántica de reacción $\eta_{Rxn,AC}$. La η_{AC} se determinó de manera similar a la detallada en el *Capítulo IV*. Por el contrario, el cálculo de la velocidad de absorción de fotones necesario para el cálculo de $\eta_{Rxn,AC}$ presenta algunas diferencias con respecto al utilizado con el catalizador en suspensión, ya que por tratarse del catalizador depositado sobre una superficie, se computa la velocidad superficial de absorción de fotones y no la velocidad volumétrica:

$$\eta_{Rxn,AC} = \frac{\text{Velocidad de degradación de AC (mol s}^{-1}\text{)}}{\text{Velocidad de absorción de fotones (Einstein s}^{-1}\text{)}} \quad (6.1)$$

$$= \frac{\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R}{\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} A_{cat}}$$

Dependiendo de la configuración de reactor a la que se haga referencia, $\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}$ representa la velocidad superficial de absorción de fotones promediada en el área de la ventana (RPC) o promediada en el área total de anillos presentes en el volumen del reactor (RLF). A_{cat} representa la superficie catalítica. En el RPC, es equivalente al área de la ventana del reactor, esto es, 19,6 cm². En el RLF A_{cat} representa el área total de los anillos que rellenan el reactor, lo que corresponde a 467,7 cm².

La velocidad de reacción inicial se determinó de forma similar a la realizada en el *Capítulo IV* de esta Tesis para el BPA en el reactor de lecho suspendido. Por lo tanto, la expresión utilizada para calcular $\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R}$ a partir de información experimental, es la siguiente:

$$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} = -\varepsilon_L \frac{V_T}{V_R} \lim_{t \rightarrow 0} \left(\frac{C_{AC}(t) - C_{AC}(t_0)}{t - t_0} \right)_{T_k} \quad (6.2)$$

A partir del valor de la pendiente inicial de las curvas de C_{AC} en función del tiempo, se calculó $\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R}$ para cada una de las corridas experimentales.

6.2. REACTOR DE PARED CATALÍTICA.

6.2.1. Cálculo de la radiación absorbida

Para calcular la radiación absorbida por las placas recubiertas con TiO_2 , se realizaron medidas de transmitancia y reflectancia difusa en el espectrorradiómetro Optronic OL 750 Series. La metodología empleada en estas mediciones es similar a la descrita en el *Capítulo III*, pero en lugar de emplear cubetas con la suspensión de catalizador se emplearon placas de vidrio recubiertas con el catalizador. Las lecturas se realizaron cada 10 nm en un rango de longitudes de onda comprendido entre 350 y 420 nm.

Los cálculos para determinar la radiación absorbida por las placas se realizaron empleando el método de trazado de rayos (*Siegel y Howell, 2002*). Esta técnica se basa en considerar los múltiples fenómenos de reflexión, transmisión y absorción de la radiación en la ventana recubierta del reactor (vidrio + film de TiO_2). Esto es, se considera una serie de ventanas paralelas compuestas por m placas translúcidas idénticas y un grupo de n placas idénticas (**Figura 6.2**). Una cantidad R_m de energía unitaria incidente es reflejada desde el grupo de placas m y una cantidad de energía T_m es transmitida. Para un sistema de m placas, R_m y T_m se determinan a partir de las siguientes relaciones:

$$R_{m+n} = R_m + R_n T_m^2 (1 + R_n R_m + R_n^2 R_m^2 + \dots) = R_m + \frac{R_n T_m^2}{1 - R_m R_n} \quad (6.3)$$

$$T_{m+n} = T_m T_n (1 + R_m R_n + R_m^2 R_n^2 + \dots) = \frac{T_m T_n}{1 - R_m R_n} \quad (6.4)$$

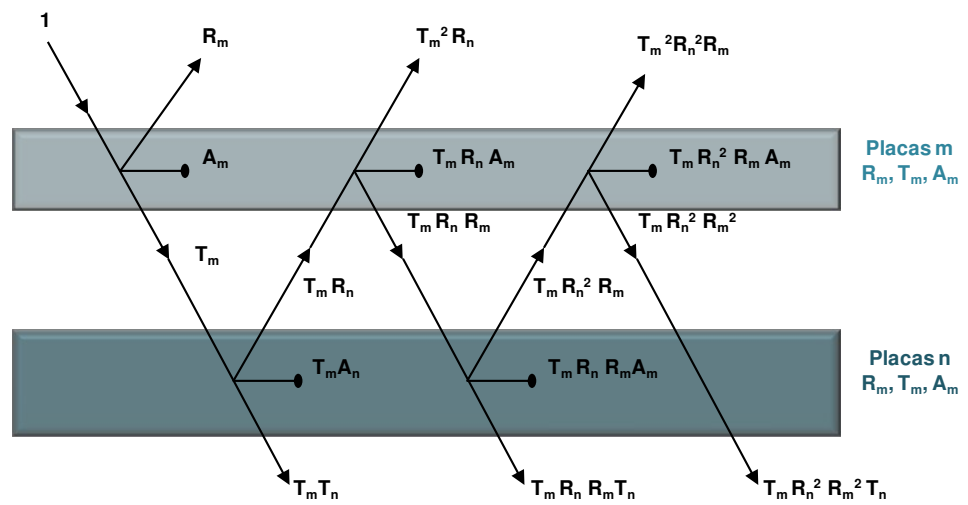


Figura 6.2. Representación esquemática del método de trazado de rayos para múltiples capas de transmisión paralelas

Si consideramos las placas de vidrio recubiertas con TiO_2 , asumimos que m hace referencia a las placas de vidrio sin recubrir, n a los recubrimientos de catalizador y $m+n$ al conjunto vidrio + catalizador. De esta forma las expresiones matemáticas utilizadas para calcular la fracción de radiación absorbida por el recubrimiento de TiO_2 (α_f), resultan:

$$T_{fg} = \frac{T_f T_g}{1 - R_f R_g} \quad (6.5)$$

$$R_{fg} = R_f + \frac{R_g T_f^2}{1 - R_f R_g} \quad (6.6)$$

$$\alpha_f = 1 - T_f - R_f \quad (6.7)$$

En donde T y R representan la transmitancia y reflectancia difusa. Los subíndices f, fg y g representan las propiedades ópticas del recubrimiento de TiO_2 (film), del recubrimiento de TiO_2 + vidrio (film + glass) y del vidrio (glass), respectivamente.

A partir de las mediciones de transmitancia y reflectancia difusa de los vidrios recubiertos y sin recubrir (T_{fg} , R_{fg} , T_g y R_g) se determinó T_f y R_f utilizando las ecuaciones (6.5) y (6.6). Finalmente, se determinó α_f a partir de la ecuación (6.7). De esta forma se obtuvo la fracción de radiación absorbida para 1, 3 y 5 recubrimientos de TiO_2 en función de la longitud de onda.

Como se mencionó anteriormente, cuando se modela el campo de radiación en un reactor con el catalizador inmovilizado, resulta más apropiado referir la velocidad de absorción de fotones por unidad de área de superficie cubierta con TiO_2 ($e_f^{a,s}$ ó LSRPA por sus siglas en inglés).

En esta configuración de reactor, $\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}$ se determina realizando un balance de energía radiante local en términos de los flujos de radiación netos locales, de esta forma $e_f^{a,s}$ está dada por:

$$e_f^{a,s}(x) = q_{f,in}(x) - q_{f,tr}(x) - q_{f,rf}(x) \quad (6.8)$$

donde $q_{f,in}$ representa el flujo radiante local que llega a la superficie catalítica, $q_{f,tr}$ es el flujo de energía radiante local que se transmite a través de las películas de TiO_2 y $q_{f,rf}$ es el flujo de energía radiante local reflejado por la superficie de TiO_2 .

Considerando que el flujo de radiación incide de manera uniforme sobre la superficie irradiada, es posible utilizar los valores promediados de los flujos sobre el área irradiada y de esta forma $e_f^{a,s}$ se puede expresar como (Briggiler Marcó et al., 2011):

$$\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} = \langle q_{f,in} \rangle_{A_{cat}} - \langle q_{f,tr} \rangle_{A_{cat}} - \langle q_{f,rf} \rangle_{A_{cat}} = \langle q_{f,in} \rangle_{A_{cat}} \alpha_f \quad (6.9)$$

Teniendo presente que el catalizador se encuentra inmovilizado sobre la ventana del reactor, es posible suponer que el flujo radiante local que llega a la superficie catalítica ($\langle q_{f,in} \rangle_{A_{cat}}$) y el flujo de radiación incidente sobre la ventana del reactor (q_w) determinado a través de la técnica actinométrica son equivalentes. Además, para radiación policromática se debe considerar la función de distribución normalizada de las longitudes de onda que alcanza la ventana del reactor (f_λ). De esta forma $\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}$ adopta la siguiente forma:

$$\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} = \langle q_w(x) \rangle_{AR} \sum \alpha_{f,\lambda} f_\lambda \quad (6.10)$$

El valor $\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}$ se utiliza para calcular $\eta_{Rxn,AC}$ en el RPC de acuerdo con la **Ec. 6.1**.

6.2.2. Resultados

6.2.2.1. Masa de catalizador depositada

La masa de catalizador depositada sobre las placas de vidrio de borosilicato para 1, 3 y 5 recubrimientos de TiO_2 se muestra en la **Tabla 6.2**. Puede observarse que la masa de catalizador se incrementó en forma proporcional al número de recubrimientos.

El procedimiento de inmovilización debe garantizar la estabilidad a largo plazo del TiO_2 , evitando la posible lixiviación de partículas de catalizador a la solución. Por eso, es importante mencionar que no se observó desprendimiento de catalizador en el transcurso de las experiencias.

Tabla 6.2. Cantidades de TiO_2 depositadas sobre las placas de vidrio borosilicato

Número de recubrimientos	TiO_2 (mg cm^{-2})	TiO_2 en el reactor (mg)
1	0,18	3,53
3	0,64	12,54
5	1,08	21,17

6.2.2.2. Radiación absorbida

Las medidas de transmitancia y reflectancia difusa de los vidrios de borosilicato recubiertos con TiO_2 y sin recubrir se presentan en la **Figura 6.3**. Puede observarse que el número de recubrimientos afecta fundamentalmente los valores de transmitancia. A medida que aumenta el número de recubrimientos, la radiación transmitida por las placas disminuye en forma considerable. Por el contrario, no se observaron diferencias

importantes en las medidas de reflectancia difusa en función del número de recubrimientos de catalizador.

Los valores de α_f calculados a partir de estos datos experimentales mostraron un aumento de la energía absorbida a medida que aumenta el número de recubrimientos de catalizador (**Figura 6.4**).

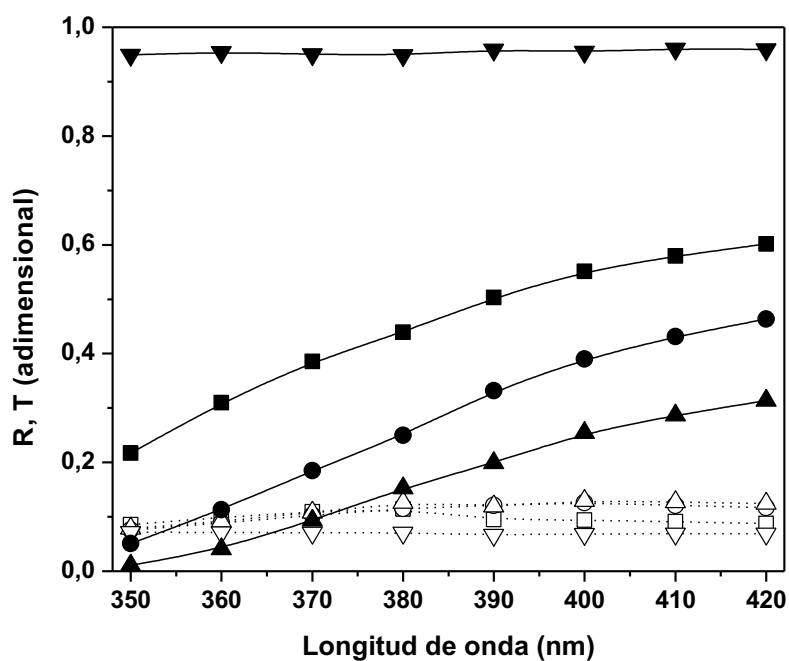


Figura 6.3. Valores experimentales de reflectancia y transmitancia difusa. Símbolos vacíos: medidas de reflectancia; símbolos llenos: medidas de transmitancia (□): 1 recubrimiento de TiO₂, (○): 3 recubrimientos de TiO₂, (△): 5 recubrimientos de TiO₂, (▽): vidrio.

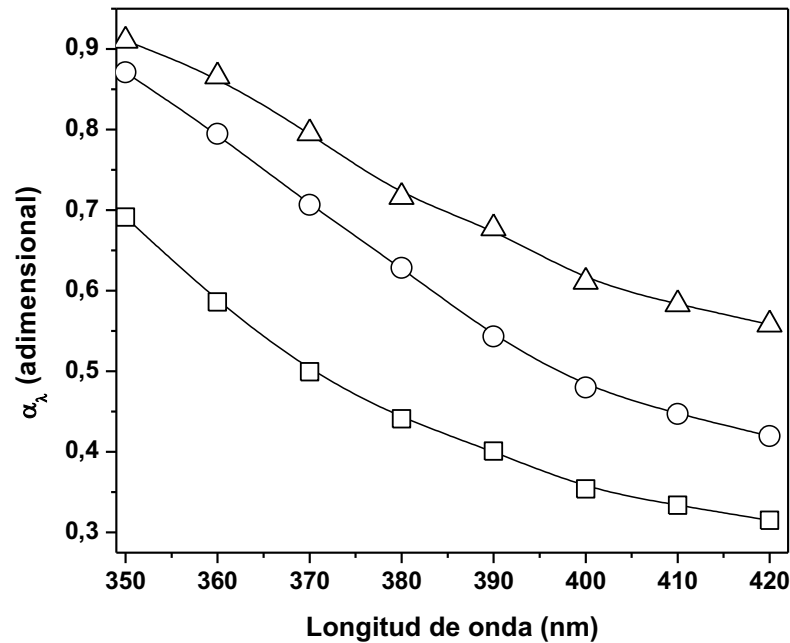


Figura 6.4. Fracción de radiación absorbida en función de la longitud de onda. (□): 1 recubrimiento de TiO₂, (○): 3 recubrimientos de TiO₂ y (△): 5 recubrimientos de TiO₂

6.2.2.3. Eficiencias

(i). Efecto del número de recubrimientos

En la **Tabla 6.3** se muestran las velocidades de reacción, las velocidades de absorción de fotones y las eficiencias obtenidas para 1, 3 y 5 recubrimientos de TiO₂. Teniendo presente que se utilizó el máximo de nivel de radiación incidente en estas experiencias, el denominador de la ecuación utilizada para calcular η_{AC} es $2,98 \times 10^{-7}$ Einstein s⁻¹ ($\langle q_w(x) \rangle_{A_R} A_R$, **Ecuación 4.9, Capítulo IV**). Puede observarse que la velocidad de reacción se incrementa a medida que aumenta el número de recubrimientos. Esto se explica considerando que al aumentar el número de recubrimientos de catalizador, la cantidad de sitios activos y de fotones absorbidos también se incrementa traduciéndose en una mayor velocidad de reacción (*Guillard et al., 2002*). Estos resultados influyen

directamente en los valores obtenidos de la eficiencia fotónica, obteniéndose las mayores eficiencias para la mayor cantidad de recubrimientos.

Por otro lado, la $\eta_{Rxn,AC}$ más elevada se obtuvo con 3 recubrimientos de catalizador (1,93%), demostrando que bajo esta condición existe un mayor aprovechamiento de la radiación absorbida. Teniendo en cuenta la mayor eficiencia obtenida con 3 recubrimientos de TiO₂, se escogió trabajar con esta ventana en las sucesivas experiencias.

Es importante notar que cuando se utilizó la ventana con 5 recubrimientos se alcanzó la mayor velocidad de reacción y la mayor velocidad de absorción de fotones pero, sin embargo, se obtuvo la menor $\eta_{Rxn,AC}$ (1,74%). Este comportamiento puede atribuirse a: (i) posibles limitaciones en la transferencia de materia, (ii) aumento de la recombinación de electrones y huecos, provocando que los fotones absorbidos no sean empleados para la reacción química.

Tabla 6.3. Velocidad de reacción, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del número de recubrimientos realizados con TiO₂ Aeroxide P25

Número de recubrimientos	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R \times 10^9$ (mol s ⁻¹)	$\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} A_{cat} \times 10^8$ (Einstein s ⁻¹)	η_{AC} (%)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
1	1,03	5,66	0,35	1,82
3	1,49	7,72	0,50	1,93
5	1,63	9,39	0,55	1,74

(ii). Efecto del nivel de radiación

Los resultados obtenidos en este conjunto de experiencias muestran que efectivamente existe una fuerte dependencia entre la velocidad de reacción y el nivel de radiación incidente. Cuando el nivel de radiación incidente sobre el reactor fue del 62% y 100% las velocidades de reacción alcanzadas fueron muy similares, siendo aproximadamente el doble de la velocidad obtenida con el 30% de radiación. Es decir, que el aumento del flujo de fotones incidentes incrementó la velocidad de reacción hasta cierto límite. Superado ese límite, la velocidad de reacción se mantuvo prácticamente constante.

Las mayores eficiencias se obtuvieron cuando el reactor se irradió con el 62% de radiación y las menores eficiencias se alcanzaron cuando se utilizó el máximo nivel de radiación (100%). Este hecho puede atribuirse a una mayor velocidad de recombinación de los electrones y huecos generados sobre la película fotocatalítica cuando el nivel de radiación aumenta. En la **Tabla 6.4** se muestran los valores de las velocidades de reacción, las velocidades de incidencia de fotones, las velocidades de absorción de fotones y las eficiencias obtenidas bajo los 3 niveles de radiación.

Tabla 6.4. Velocidad de reacción, flujo de fotones incidentes, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del nivel de radiación incidente utilizando la ventana del reactor con 3 recubrimientos

Nivel de radiación	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R \times 10^9$ (mol s ⁻¹)	$\langle q_w \rangle_{A_R} A_R \times 10^7$ (Einstein s ⁻¹)	$\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} A_{cat} \times 10^8$ (Einstein s ⁻¹)	η_{AC} (%)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
30	0,70	0,90	2,33	0,78	3,01
62	1,59	1,84	4,76	0,86	3,32
100	1,49	2,98	7,72	0,50	1,93

6.3. REACTOR DE LECHO FIJO

6.3.1. Cálculo de la radiación absorbida

La radiación absorbida en cada punto del reactor de lecho fijo se calculó empleando el método de Monte Carlo (MC). Al igual que en el reactor de lecho suspendido, el rango de emisión de la lámpara fue discretizado en 8 longitudes de onda.

El método MC desarrollado para conocer el campo de radiación en el RLF considera que los fotones en la fase acuosa siguen trayectorias rectas hasta que interceptan la pared de un anillo o alguna de las paredes del reactor. Una vez que los fotones alcanzan la pared de un anillo, pueden ser absorbidos por el recubrimiento de TiO₂, reflejados ó transmitidos. Los fotones absorbidos son almacenados en la celda correspondiente, terminan su trayectoria y un nuevo fotón es considerado. Si los fotones son transmitidos ó reflejados, se calcula la nueva dirección y posición de los mismos y pueden interaccionar con otros anillos hasta que son absorbidos ó hasta que alcanzan las paredes ó las ventanas del reactor.

La trayectoria realizada por cada uno de los fotones se trazó siguiendo los siguientes pasos:

(1) *Dirección del fotón en la ventana del reactor (θ)*. Al igual que en el reactor de lecho suspendido, la radiación emitida por la lámpara que llega al lado interno de la ventana del reactor es difusa; por lo tanto, se asigna la misma probabilidad a todas las direcciones (*Spadoni et al., 1977*) y el ángulo θ que determina la dirección de los fotones está dado por :

$$\text{sen } \theta_{in} = 2R_1 - 1 \quad (6.11)$$

(2) *Avance del fotón*. El avance de los fotones en el interior del reactor se estima estocásticamente de acuerdo a:

$$\xi = -MFP \ln(R_2) \quad (6.12)$$

donde la variable ξ representa la distancia que el fotón puede avanzar sin llegar a ningún anillo, R_2 es un número aleatorio y MFP es el camino libre medio de los fotones en el interior del reactor.

El MFP se puede calcular como el volumen que ocupan los anillos en el reactor dividido por el área proyectada total de los mismos ($A_{anillo, T}$), esto es:

$$MFP = \frac{V_{reactor}}{A_{anillo, T}} \quad (6.13)$$

($A_{anillo, T}$) se calculó considerando la longitud de los anillos ($L_{anillo, i}$), el radio externo de los mismos ($R_{anillo, i}$) y la cantidad de anillos utilizados para rellenar el reactor (n_T) (*Imoberdorf et al., 2010*):

$$A_{anillo, T} = \sum_{i=1}^{n_T} A_{anillo, i} = \sum_{i=1}^{n_T} 2L_{anillo, i} R_{anillo, i} \quad (6.14)$$

De esta forma, se obtuvo un *MFP* igual a 4,33 mm.

Finalmente, la nueva posición del fotón se determina por:

$$x_{nueva} = x_{anterior} + e_x \xi \quad (6.15)$$

(3) *Absorción del fotón:* Para evaluar si al incidir sobre la pared de un anillo el fotón resulta absorbido, se utiliza la transmitancia efectiva de los recubrimientos de TiO₂, la cual se evaluó considerando el coeficiente de absorción volumétrico espectral del TiO₂ (κ_λ) y el espesor de los recubrimientos de catalizador (t_{TiO_2}), esto es:

$$T_{capa TiO_2} = \exp(-\kappa_\lambda t_{TiO_2}) \quad (6.16)$$

Los valores de κ_λ se extrajeron de *Marugán et al., 2014*. El espesor promedio de los recubrimientos de TiO₂ se calculó teniendo en cuenta la masa de catalizador depositada y la densidad de los recubrimientos de TiO₂ (*van Grieken et al., 2009*). De esta forma, los valores de espesor de película catalítica obtenidos fueron 0,21; 0,36 y 0,49 μm para 1, 3 y 5 recubrimientos, respectivamente.

A partir de los valores de transmitancia calculados con la **Ec. 6.16** y de un nuevo número aleatorio, se evalúa si el fotón es absorbido:

$$T < R_3 \rightarrow \text{El fotón se absorbe} \quad (6.17)$$

(4) *Transmisión ó reflexión.* Si no se cumple la condición dada por la **Ec. 6.17**, se debe evaluar si el fotón se transmite ó si se refleja. Para determinar el destino

seguido por el fotón se calcula la reflectividad (ρ) sobre la pared del anillo utilizando la ecuación de Fresnel. Finalmente, a través de un nuevo número aleatorio (R_4) se determina si el fotón se refleja ó se transmite:

$$\rho > R_4 \rightarrow \text{El fotón se refleja} \quad (6.18)$$

$$\rho < R_4 \rightarrow \text{El fotón se transmite} \quad (6.19)$$

Si el fotón es transmitido, la dirección de propagación se calcula utilizando la ley de refracción de Snell.

(5) Por último, se calculó la LSRPA en cada celda del reactor de acuerdo con:

$$e^{a,s}(x) = \sum_{\lambda=350 \text{ nm}}^{\lambda=420 \text{ nm}} \frac{q_{w\lambda} n_{f\lambda,abs}(x) V_R}{n_{f\lambda,T} \Delta x A_{cat}} \quad (6.20)$$

6.3.2. Resultados

6.3.2.1. Masa de catalizador depositada

En la **Tabla 6.5** se presentan los resultados obtenidos en la determinación de la masa de catalizador depositada sobre los anillos de vidrio borosilicato de acuerdo a la técnica de Jackson.

Tabla 6.5. Cantidades de TiO₂ depositadas sobre los anillos de vidrio borosilicato

Número de recubrimientos	TiO ₂ (mg cm ⁻²)	TiO ₂ en el reactor (mg)
1	0,021	7,95
3	0,047	20,11
5	0,083	36,48

La masa de TiO₂ depositada en el RLF por unidad de área resultó considerablemente inferior a la cuantificada en el RPC (**Tabla 6.2**). Sin embargo, considerando el área catalítica total, la masa de catalizador depositada en el RLF resultó casi dos veces superior a la obtenida en el RPC. Al igual que en el RPC se verificó una relación lineal entre la cantidad de recubrimientos de TiO₂ y la masa depositada y tampoco se observó desprendimiento de catalizador a la solución.

6.3.2.2. Radiación absorbida

Los perfiles del campo de radiación en el interior del reactor relleno obtenidos en las simulaciones con el método MC, con diferente número de recubrimientos y con diferentes niveles de radiación, se muestran en las **Figuras 6.5 y 6.6**, respectivamente.

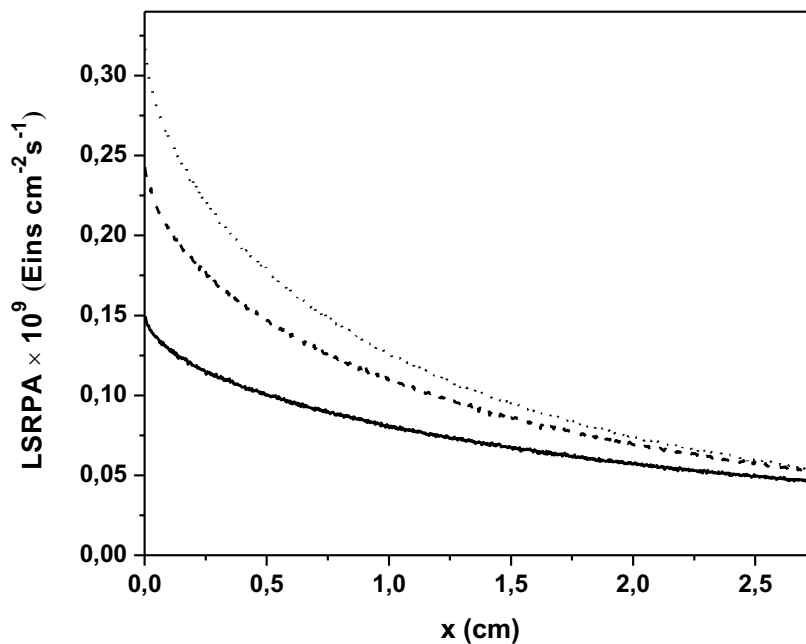


Figura 6.5. Perfiles de LSRPA obtenidos con diferentes número de recubrimientos de TiO_2 y 100% de radiación. (—) 1 recubrimiento, (---) 3 recubrimientos y (····) 5 recubrimientos de TiO_2

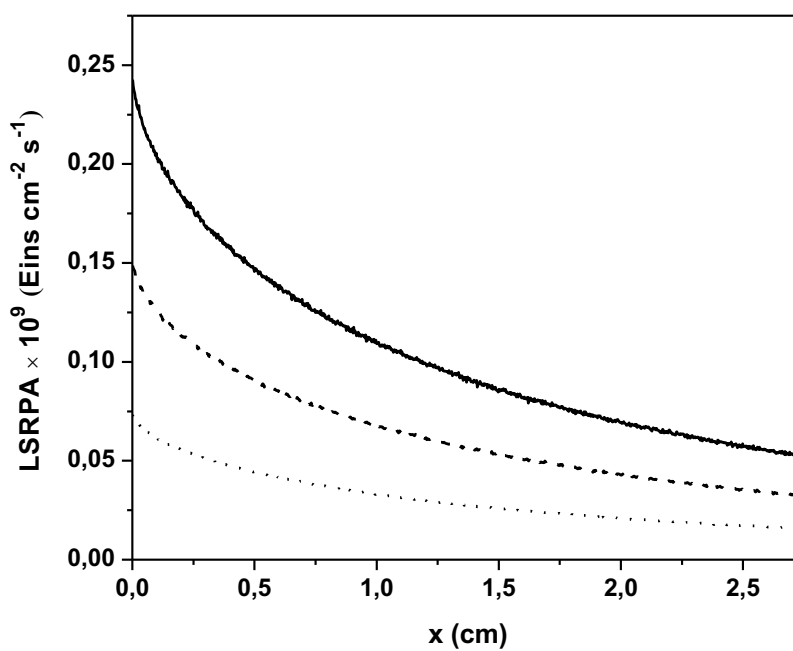


Figura 6.6. Perfiles de LSRPA obtenidos con los anillos recubiertos con 3 recubrimientos de TiO_2 bajo diferentes condiciones de irradiación. (—) 100% de radiación, (---) 62% de radiación y (····) 30% de radiación

En las **Figura 6.6** se observa que la LSRPA es mayor a medida que se incrementa la cantidad de recubrimientos de TiO_2 . Esta diferencia resulta importante cerca de la ventana del reactor ($x=0$), mientras que la LSRPA adquiere prácticamente los mismos valores en el final del reactor. Además, tal como era de esperarse, la LSRPA disminuye al disminuir el nivel de radiación.

Es importante notar que los perfiles del campo de radiación obtenidos en esta configuración de reactor resultan más suaves que los obtenidos al utilizar el reactor de lecho suspendido. Puede observarse que si bien la LSRPA disminuye a medida que nos alejamos de la ventana del reactor, la misma nunca alcanza a hacerse cero. Esta situación indica la ausencia de zonas oscuras en el reactor y por lo tanto conduce a un mejor aprovechamiento del volumen del mismo.

6.3.2.3. Eficiencias

(i). Efecto del número de recubrimientos

En la **Tabla 6.6** se presentan las eficiencias calculadas en el RLF en función del número de recubrimientos. En esta tabla se visualiza un incremento en la velocidad de reacción al aumentar el número de recubrimientos. Cuando se incrementó de 1 a 3 el número de recubrimientos de catalizador, la velocidad de reacción aumentó más del doble de su valor. Sin embargo, entre 3 y 5 recubrimientos el aumento en la velocidad de reacción no resultó tan marcado. Este comportamiento de la velocidad de reacción se refleja directamente en los resultados obtenidos de la eficiencia fotónica. Las eficiencias más altas se obtuvieron con la mayor cantidad de recubrimientos.

Al igual que en el RPC, la mayor $\eta_{Rxn,AC}$ se alcanzó con 3 recubrimientos demostrando también el mayor aprovechamiento de la radiación absorbida bajo esta condición.

Tabla 6.6. Velocidad de reacción, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del número de recubrimientos realizados con TiO₂ Aeroxide P25

Número de recubrimientos	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R \times 10^9$ (mol s ⁻¹)	$\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} A_{cat} \times 10^8$ (Einstein s ⁻¹)	η_{AC} (%)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
1	0,59	3,57	0,20	1,66
3	1,35	4,86	0,45	2,77
5	1,52	5,66	0,51	2,68

(ii). Efecto del nivel de radiación incidente

En la **Tabla 6.7** se muestran las eficiencias calculadas en el RLF en función del nivel de radiación incidente. Los resultados obtenidos en estas experiencias fueron similares a los obtenidos en el RPC. Las mayores eficiencias se alcanzaron cuando se utilizó el 62% de radiación incidente.

Tabla 6.7. Velocidad de reacción, flujo de fotones incidentes, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en función del nivel de radiación incidente utilizando los anillos con 3 recubrimientos

Nivel de radiación	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R \times 10^9$ (mol s ⁻¹)	$\langle q_w \rangle_{A_R} A_R \times 10^7$ (Einstein s ⁻¹)	$\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}} A_{cat} \times 10^8$ (Einstein s ⁻¹)	η_{AC} (%)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
30	0,42	0,90	1,46	0,46	2,84
62	1,19	1,84	3,00	0,65	3,96
100	1,35	2,98	4,86	0,45	2,77

6.4. COMPARACIÓN DE LAS EFICIENCIAS OBTENIDAS EN LAS DIFERENTES CONFIGURACIONES DE REACTOR

Empleando la misma metodología que en el *Capítulo IV* para determinar las eficiencias en un reactor de lecho suspendido (RLS) y utilizando los resultados experimentales mostrados en el *Capítulo V*, se calcularon las eficiencias de la degradación de AC con el catalizador en suspensión. Estos resultados se muestran en el **Apéndice 5**. A los efectos de realizar un estudio comparativo de la eficiencia de degradación de AC en los diferentes reactores utilizados, se seleccionó la condición experimental en la cual se obtuvo la mayor velocidad de reacción inicial (**Tabla 6.8**). Dicho valor de velocidad también se refirió por unidad de masa de catalizador (r_m) a los efectos de realizar una comparación más representativa de los casos estudiados.

Como se mencionó el *Capítulo I*, los reactores que emplean el catalizador inmovilizado, por lo general presentan menores eficiencias para la oxidación de contaminantes químicos en comparación con los reactores que utilizan el TiO_2 en suspensión, principalmente debido a la disminución en el área interfacial disponible y al aumento de las restricciones para la transferencia de materia. Es así que, tal como se esperaba, el RLS fue la configuración que demostró ser más eficiente. Esto se refleja en los mayores valores de r_m y $\eta_{Rxn,AC}$ obtenidos en relación al RPC y al RLF. Es importante notar que a pesar de contar con una masa de TiO_2 similar en el RLS y RPC, la r_m y $\eta_{Rxn,AC}$ se redujeron prácticamente a la mitad en el reactor con el catalizador inmovilizado. Sin embargo, la velocidad de absorción de fotones resultó similar en ambas configuraciones. Esto demuestra claramente que los fotones absorbidos en el RLS resultan más eficientes para degradar la molécula de AC, posiblemente por el hecho de que la interacción entre el catalizador y la molécula de contaminante (necesaria para que

se produzca el proceso de degradación) es más factible que en el RPC, en el cual el proceso de inmovilización reduce notablemente el área catalítica disponible para la reacción.

Por otro lado, la $\eta_{Rxn,AC}$ en el RLF resultó 1,5 veces superior a la $\eta_{Rxn,AC}$ obtenida en el RPC. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que la masa de TiO_2 por unidad de área en el RPC ($1,08 \text{ mg/cm}^2$) resultó superior a la obtenida en el RLF ($0,083 \text{ mg/cm}^2$) (Tablas 6.2 y 6.6), lo que se traduce en un mayor espesor del recubrimiento de catalizador y por lo tanto en una mayor dificultad de la molécula de AC para penetrar en la película de TiO_2 . Otra característica que contribuye a la mayor eficiencia del RLF por sobre el RPC es la mayor área catalítica disponible. Esta situación se ve favorecida, además, por la ausencia de zonas oscuras dentro del RLF.

Tabla 6.8. Condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron las mayores velocidades de reacción en el RLS, RPC y RLF

Reactor	Condición	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} V_R \times 10^9$ (mol s^{-1})	$E^a \times 10^8$ (Einstein s^{-1})	Masa TiO_2 (mg)	$r_m \times 10^7$ ($\text{mol s}^{-1} \text{gTiO}_2^{-1}$)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
RLS	$0,5 \text{ g cm}^{-3}$	3,90	10,90	27,0	1,44	3,62
RPC	5 rec.	1,63	9,39	21,2	0,76	1,74
RLF	5 rec.	1,52	5,66	36,5	0,41	2,68

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

7.1. Conclusiones generales

En esta Tesis se estudió la degradación de dos compuestos disruptores endócrinos, bisfenol A (BPA) y ácido clofíbrico (AC), empleando la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador. El trabajo se centró en el estudio de dos factores claves para implementar la fotocatalisis a escala real. Por un lado, la utilización de catalizadores capaces de utilizar la radiación solar como fuente de energía, evitando el elevado consumo energético derivado del uso de radiación artificial. El otro factor importante involucrado en la aplicación en grandes escalas de esta tecnología se relaciona con la disposición del catalizador, esto es, si se utiliza el catalizador en suspensión o inmovilizado.

De lo expuesto, se derivan dos etapas principales en el desarrollo de esta Tesis:

(1) En la primera etapa se empleó BPA como contaminante y se focalizó en la posibilidad que ofrece la fotocatalisis de utilizar la energía solar para llevar a cabo el proceso. Con este fin, se comparó la eficiencia del proceso fotocatalítico utilizando un catalizador de TiO_2 comercial dopado con carbono (TiO_2 Kronos vlp 7000), que posibilitaba la absorción de radiación en la región visible del espectro, con otro catalizador que sólo muestra actividad en la región UV (TiO_2 Aeroxide P25). Esta etapa involucró la determinación de las propiedades ópticas de los catalizadores. A partir de la distribución espectral obtenida para el coeficiente de absorción se demostró que, a diferencia del catalizador TiO_2 Aeroxide P25, el catalizador dopado con carbono podía absorber radiación visible. Estos resultados coincidieron con los

obtenidos en los ensayos de degradación, mostrando que el contaminante efectivamente podía ser degradado a longitudes de onda correspondientes a la región visible. Sin embargo, la eficiencia obtenida fue muy baja en comparación con la alcanzada en el rango UV. Por otra parte, considerando las eficiencias cuánticas obtenidas con radiación UV, Aeroxide P25 resultó superior a Kronos vlp 7000. Por último, con radiación UV-visible las eficiencias resultaron similares con los dos fotocatalizadores comerciales evaluados.

Es importante destacar que aunque se han logrado avances considerables en el desarrollo de catalizadores que puedan ser activados con radiación visible, se necesita mejorar la eficiencia de estos materiales, de manera de lograr que la fotocatalisis utilice la energía solar como fuente de energía y que de esta manera resulte una tecnología más sustentable.

(2) En la segunda parte de la Tesis se empleó el AC como contaminante. Esta elección se fundamentó considerando el carácter refractario de este compuesto y en la posibilidad de utilizar a futuro la combinación de un proceso fotocatalítico como tratamiento preliminar, seguido de un proceso biológico, haciendo más económico el proceso de depuración.

Se contempló la utilización de diferentes configuraciones de reactores: reactor de lecho suspendido (RLS), reactor de pared catalítica (RPC) y reactor de lecho fijo (RLF).

Es ampliamente conocido que en fotocatalisis la configuración en la que se emplea el TiO_2 en suspensión es una de las formas más eficientes y, por lo tanto, una de las más utilizadas. Sin embargo, el tamaño micrométrico de estos catalizadores hace difícil la recuperación y la posible reutilización de los mismos una vez finalizado el tratamiento.

De hecho, este inconveniente representa una importante limitación para la aplicación a grandes escalas de este proceso. Por el contrario, los reactores que utilizan el catalizador inmovilizado resultan menos eficientes como consecuencia de la menor área catalítica disponible y de las limitaciones a la transferencia de materia. Como punto a favor de estas configuraciones, puede mencionarse que en general estos reactores permiten un uso continuo del fotocatalizador para el procesamiento de efluentes acuosos o en fase gaseosa, sin la necesidad de una filtración post-proceso.

A partir de un esquema de reacción simplificado se obtuvo un modelo cinético para representar la degradación fotocatalítica de AC y de sus principales intermediarios de reacción, 4-CF y BQ, en el RLS. De esta forma se obtuvieron las expresiones cinéticas intrínsecas para representar la degradación del AC y la formación y degradación de 4-CF y BQ. Las expresiones obtenidas incluyeron el efecto de la radiación sobre la velocidad de reacción. Los parámetros cinéticos se estimaron aplicando un procedimiento de regresión no lineal, obteniéndose un buen ajuste entre las predicciones del modelo y la información experimental para diferentes concentraciones de catalizador y diferentes niveles de radiación.

En el estudio de los reactores con el catalizador inmovilizado se analizó la influencia del número de recubrimientos y del nivel de radiación incidente sobre las eficiencias de degradación de AC. En el RPC y en el RLF las condiciones de mayor eficiencia fueron las mismas, esto es, utilizando 3 recubrimientos de catalizador y un 62% de nivel de radiación incidente. En ambas configuraciones, al aumentar el número de recubrimientos la eficiencia disminuye levemente. Comparativamente, bajo las mismas condiciones de operación, el RLF resultó más eficiente que el RPC, probablemente debido a la mayor área catalítica disponible del RLF en relación al RPC.

Por último, de las tres configuraciones evaluadas, el RLS resultó ser la más eficiente tomando como base de comparación la velocidad de reacción inicial.

7.2. Perspectivas futuras

A partir de los resultados obtenidos, surgen nuevas líneas a seguir en estudios futuros:

- La utilización de nuevos catalizadores de TiO_2 con actividad en la región visible.
- Realizar corridas experimentales en el reactor fotocatalítico de lecho relleno utilizando radiación solar simulada y estudiar la influencia de nuevas variables que afectan el proceso, tales como: el pH y la concentración inicial de contaminante.
- Evaluar la desactivación del catalizador inmovilizado.
- Construir un reactor biológico con biomasa inmovilizada con el objetivo de integrarlo al sistema fotocatalítico para poder aumentar la eficiencia del proceso de degradación y para optimizar los costos de tratamiento.
- Determinar las condiciones óptimas para combinar el proceso fotocatalítico con métodos biológicos. Esta etapa comprende la evaluación de la biodegradabilidad y toxicidad de las muestras en diferentes etapas del proceso de degradación.



APENDICES

APENDICE 1.

Difusión

Publicaciones en revistas internacionales

- “*Evaluation of UV and visible light activity of TiO₂ catalysts for water remediation*”. Agustina Manassero, María Lucila Satuf, Orlando Mario Alfano. Chemical Engineering Journal, 225, Abril 2013, 378-386.
- “*Kinetic modeling of the photocatalytic degradation of clofibric acid in a slurry reactor*”. Agustina Manassero, María Lucila Satuf, Orlando Mario Alfano. Environmental Science and Pollution Research, Marzo 2014.

Presentaciones en congresos internacionales

- “*Photocatalytic Degradation of Bisphenol A Using Different Titania Catalysts*”. Manassero, A., Alfano, O. M., Satuf, M. L. VI Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, octubre de 2011, Río de Janeiro, Brasil.
- “*Photocatalytic Degradation of Bisphenol A by TiO₂ Catalysts with Activity in the UV and Visible Region*”. O. M. Alfano, A. Manassero, M. L. Satuf. 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA7, junio de 2012, Oporto, Portugal.
- “*Kinetic Modeling Of The Photocatalytic Degradation Of Clofibric Acid*”. M. L. Satuf, A. Manassero, O. M. Alfano. The 17th International Conference on

Semiconductor Photocatalysis and Solar Energy Conversion (SPASEC-17), noviembre de 2012, Florida, USA.

- “*Photocatalytic Degradation of an Endocring Disrupting Compound. Kinetic Modeling in a Slurry Reactor*”. M. L. Satuf, O. M. Alfano, A. Manassero. 7° Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados-1° Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, octubre de 2013, Recife, Brasil.
- “*Comparison of the UV and Visible Photocatalytic Activity of Two Commercial TiO₂ Catalysts for Environmental Applications*”. O. M. Alfano, M. L. Satuf Y A. Manassero. 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes, octubre de 2013, Almería, España.

Presentaciones en congresos nacionales

- “*Degradación Fotocatalítica de Bisfenol A: Comparación de Eficiencias de Catalizadores de Dióxido de Titanio*”. Manassero, A., Alfano, O. M., Satuf, M. L. V Congreso Iberoamericano sobre Desarrollo y Ambiente de REDIBEC, septiembre de 2011, Santa Fe, Argentina.
- “*Degradación Fotocatalítica de Bisfenol A Utilizando Catalizadores con Actividad en el Visible y en el UV*”. A. Manassero, O. M. Alfano y M. L. Satuf. Argentina y Ambiente 2012, mayo de 2012, Mar del Plata, Argentina.
- “*Catalizadores de TiO₂ activados con radiación UV y visible para la degradación de bisfenol A en agua*”. Agustina Manassero, Orlando M. Alfano y M. Lucila Satuf.

XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis, septiembre de 2012, Santa Fe, Argentina.

- “*Degradación Fotocatalítica de Acido Clofibrico Empleando TiO_2 Inmovilizado*”. Agustina Manassero, Orlando M. Alfano y M. Lucila Satuf. XXIV Congreso Nacional del Agua, octubre de 2013, San Juan, Argentina.

APENDICE 2.

Obtención de la VRPA para una reacción homogénea con geometría unidimensional y simetría azimutal

La ETR para una reacción homogénea aplicando un modelo unidimensional con simetría azimutal en un medio que no emite radiación, está dada por:

$$\mu \frac{dI_{\lambda,\mu}(x,t)}{dx} + \kappa_{\lambda}(t)I_{\lambda,\mu}(x,t) = 0 \quad (\text{A2.1})$$

donde κ_{λ} representa el coeficiente de absorción de las especies absorbentes. Para la reacción actinométrica con ferrioxalato de potasio, κ_{λ} representa la suma del coeficiente de absorción de los iones férrico y ferroso.

Integrando la **Ec. A2.1**:

$$\int_{I_{\lambda}^0}^{I_{\lambda,\mu}} \frac{dI_{\lambda,\mu}(x,t)}{I_{\lambda,\mu}(x,t)} = - \int_0^x \frac{\kappa_{\lambda}(t)}{\mu} dx \quad (\text{A2.2})$$

Se obtiene como solución:

$$I_{\lambda,\mu}(x,t) = I_{\lambda}^0 \exp\left[-\frac{\kappa_{\lambda}(t)}{\mu} x\right] \quad (\text{A2.3})$$

Además, la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) es decir, la radiación absorbida por el actinómetro en cada punto del fotorreactor está dada por:

$$\begin{aligned}
 e_{Act,\lambda}^a(x,t) &= \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(x,t)G_\lambda(x,t) = \kappa_{Fe^{+3},\lambda}(x,t) \int_{\phi} \int_{\mu} I_{\lambda,\Omega}(x,t) d\mu d\phi \\
 &= 2\pi\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t) \int_{\mu=0}^{\mu=1} I_{\lambda,\mu}(x,t) d\mu
 \end{aligned}
 \tag{A2.4}$$

En donde $\kappa_{Fe^{+3},\lambda}$ es el coeficiente de absorción del ión férrico a una dada longitud de onda.

Introduciendo la expresión de $I_{\lambda,\mu}$ (**Ec. A2.3**) en la **Ec. A2.4**, se obtiene la LVRPA para el actinómetro ferrioxalato de potasio:

$$e_{Act,\lambda}^a(x,t) = 2\pi\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)I_\lambda^0 \int_{\mu=0}^{\mu=1} \exp\left[-\frac{\kappa_\lambda(t)}{\mu}x\right] d\mu
 \tag{A2.5}$$

Teniendo en cuenta que para argumentos positivos y reales la función integro exponencial de orden “n” está definida como (*Siegel y Howell, 2002*):

$$E_n(z) = \int_0^1 \mu^{n-2} \exp\left(\frac{z}{\mu}\right) d\mu
 \tag{A2.6}$$

Considerando n=2, la **Ec. A2.5** resulta:

$$e_{Act,\lambda}^a(x,t) = 2\pi\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)I_\lambda^0 E_2[\kappa_\lambda(t)x]
 \tag{A2.7}$$

Integrando desde $\mu=a$ (ángulo crítico) hasta $\mu=1$, la LVRPA queda:

$$e_{Act,\lambda}^a(x,t) = 2\pi\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)I_\lambda^0 \left[E_2[\kappa_\lambda(t)x] - aE_2\left[\frac{\kappa_\lambda(t)x}{a}\right] \right]
 \tag{A2.8}$$

La VRPA para el modelo unidimensional se obtiene como:

$$\begin{aligned} \langle e_{Act,\lambda}^a(x,t) \rangle_{V_R} &= \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} e_{Act,\lambda}^a dx & (A2.9) \\ &= \frac{1}{L_R} 2\pi\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)I_\lambda^0 \int_0^{L_R} \left[E_2[\kappa_\lambda(t)x] - aE_2\left[\frac{\kappa_\lambda(t)x}{a}\right] \right] dx \end{aligned}$$

Resolviendo la integral de la **Ec. A2.9** se obtiene:

$$\langle e_{Act,\lambda}^a(x,t) \rangle_{L_R} = \frac{2\pi\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)I_\lambda^0}{L_R} \frac{1}{\kappa_\lambda(t)} \left[\frac{1-a^2}{2} - E_3[\kappa_\lambda(t)L_R] + a^2 E_3\left[\frac{\kappa_\lambda(t)L_R}{a}\right] \right] \quad (A2.10)$$

Teniendo en cuenta que al comienzo de la reacción la absorción del ión ferroso es despreciable frente al ión férrico:

$$t \rightarrow 0: \kappa_\lambda \rightarrow \kappa_{Fe^{+3},\lambda}$$

$$\langle e_{Act,\lambda}^a(x,t) \rangle_{L_R} = \frac{2\pi I_\lambda^0}{L_R} \left[\frac{1-a^2}{2} - E_3[\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R] + a^2 E_3\left[\frac{\kappa_{Fe^{+3},\lambda}(t)L_R}{a}\right] \right] \quad (A2.11)$$

APENDICE 3.

ETR en un medio paralelo plano con simetría azimutal

La ETR en un medio absorbente y dispersivo puede escribirse como:

$$\frac{1}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(s, \varphi, \theta)}{ds} + I_\lambda(s, \varphi, \theta) = \frac{\omega_\lambda(s)}{4\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} I_\lambda(s, \varphi', \theta') p(\mathbf{\Omega}' \cdot \mathbf{\Omega}) \text{sen}\theta' d\theta' d\varphi' \quad (\text{A3.1})$$

donde θ representa el ángulo polar y φ el ángulo azimutal.

Si s es la longitud medida a lo largo de una dirección arbitraria Ω y θ es el ángulo entre la dirección Ω y el eje x positivo (**Figura A3.1**), la derivada direccional d/ds puede expresarse en término de las derivadas parciales con respecto a la coordenada espacial x de acuerdo a (*Özsisik, 1973*):

$$\frac{d}{ds} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{dx}{ds} = \mu \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{A3.2})$$

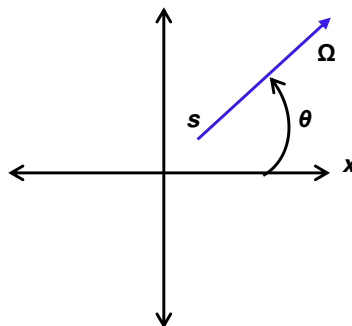


Figura A3.1. Sistema de coordenadas para un sistema plano-paralelo

donde μ representa el coseno del ángulo θ entre la dirección Ω del rayo y el eje x , esto es:

$$\mu \equiv \cos\theta \tag{A3.3}$$

Además, considerando que (i) las derivadas parciales con respecto a y y a z se consideran nulas para este sistema, (ii) que $\text{sen}\theta' d\theta' = -d(\text{cos}\theta') = -d\mu'$ y que (iii) la intensidad no depende del ángulo azimutal, la **Ec. A3.1** adopta la siguiente forma:

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(x, \mu)}{dx} + I_\lambda(x, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') \int_{\varphi'=0}^{2\pi} p(\mu_0) d\varphi' d\mu' \tag{A3.4}$$

donde μ_0 es el coseno del ángulo entre la dirección del rayo incidente y el rayo dispersado, es decir:

$$\Omega' \cdot \Omega = \text{cos}\theta_0 \equiv \mu_0 \tag{A3.5}$$

Además, μ_0 está dado por la siguiente relación:

$$\mu_0 = \mu\mu' + \sqrt{1-\mu^2}\sqrt{1-\mu'^2}\text{cos}(\varphi-\varphi') \tag{A3.6}$$

Para realizar la integración con respecto a φ' la función de fase $p(\mu_0)$ se expande en polinomios de Legendre de acuerdo a:

$$p(\mu_0) = \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu_0) \quad a_0 = 1 \tag{A3.7}$$

Donde $P_n(\mu_0)$ es el polinomio de Legendre de orden n y argumento μ_0 .

Considerando la relación existente entre μ y μ' dada por la **Ec. A3.6** la relación entre los polinomios de Legendre se expresa de acuerdo a:

$$P_n(\mu_0) = P_n(\mu)P_n(\mu') + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\mu) P_n^m(\mu') \text{cos } m(\varphi-\varphi') \tag{A3.8}$$

donde $P_n^m(\mu)$ es la función de Legendre asociada. De esta forma la **Ec. A3.7** se puede reescribir como:

$$p(\mu_0) = \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu)P_n(\mu') + 2 \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^n a_n^m P_n^m(\mu)P_n^m(\mu') \cos m(\varphi - \varphi') \quad (\text{A3.9})$$

Donde

$$a_n^m \equiv a_n \frac{(n-m)!}{(n+m)!}, \quad n = m, \dots, N; 0 \leq m \leq N \quad (\text{A3.10})$$

y $a_0 = 1$

Integrando la **Ec. A3.9** en φ' entre 0 y 2π se obtiene:

$$\int_{\varphi'=0}^{2\pi} p(\mu_0) d\varphi' = 2\pi \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu)P_n(\mu') = 2\pi p(\mu, \mu') \quad (\text{A3.11})$$

Ya que la integración de $\cos m(\varphi - \varphi')$ sobre 2π es cero para los valores enteros de m , y la función de fase resulta entonces independiente del ángulo azimutal.

Finalmente, introduciendo la **Ec. A3.11** en la **Ec. A3.4** se obtiene la ETR para un medio plano paralelo con simetría azimutal:

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{dI_\lambda(x, \mu)}{dx} + I_\lambda(x, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (\text{A3.12})$$

APENDICE 4.

Flujo neto de radiación

El vector flujo de radiación espectral \mathbf{q}_λ se define como:

$$\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{x}) = \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda(\mathbf{x}, \boldsymbol{\Omega}) \boldsymbol{\Omega} d\Omega \quad (\text{A4.1})$$

El componente de este vector en la dirección \mathbf{n} es el flujo neto de radiación espectral y está dado por:

$$q_\lambda(x) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{x}) = \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda(\mathbf{x}, \boldsymbol{\Omega}) \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{n} d\Omega \quad (\text{A4.2})$$

Si consideramos $\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{n} = \cos \theta = \mu$ y $d\Omega = d\mu d\varphi$ entonces

$$q_\lambda(x) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda(\mathbf{x}, \mu, \varphi) \mu d\mu d\varphi \quad (\text{A4.3})$$

Finalmente, para el modelo unidimensional-unidireccional con simetría azimutal resulta

$$q_\lambda(x) = 2\pi \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda(x, \mu) \mu d\mu \quad (\text{A4.4})$$

A su vez, $q_\lambda(x)$ puede escribirse como la diferencia de dos hemi-flujos:

$$q_\lambda(x) = q_\lambda^+(x) - q_\lambda^-(x) \quad (\text{A4.5})$$

donde

$$q_\lambda^+(x) = 2\pi \int_{\mu=0}^1 I_\lambda(x, \mu) \mu d\mu \quad (\text{A4.6})$$

$$q_{\lambda}^{-}(x) = 2\pi \int_{\mu=0}^{-1} I_{\lambda}(x, \mu) \mu d\mu \quad (\text{A4.7})$$

APENDICE 5.

Resultados de las eficiencias en el RLS con AC

En las **Tablas A5.1** y **A5.2** se presentan los resultados obtenidos en las experiencias de degradación de AC en el reactor de lecho suspendido para las diferentes concentraciones de catalizador y los diferentes niveles de radiación.

Tabla A5.1. Velocidad de reacción, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en el RLS utilizando el 100% de radiación

$C_m \times 10^{-3}$ (g cm ⁻³)	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} \times 10^{11}$ (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	$\langle e^a \rangle_{V_R} \times 10^9$ (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	η_{AC} (%)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
0,1	4,51	1,30	0,82	3,46
0,25	6,50	1,77	1,18	3,67
0,5	7,32	2,02	1,32	3,61
1,0	6,07	2,11	1,09	2,84

Tabla A5.2. Velocidad de reacción, flujo de fotones incidentes, velocidad de absorción de fotones y eficiencias obtenidas en el RLS con $C_{mF} = 0,5 \times 10^{-3}$ g cm⁻³

Nivel de radiación	$\langle R_{AC}(x, t_0) \rangle_{V_R} \times 10^{11}$ (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	$\langle q_w \rangle_{A_R} A_R \times 10^7$ (Einstein s ⁻¹)	$\langle e^a \rangle_{V_R} \times 10^9$ (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	η_{AC} (%)	$\eta_{Rxn,AC}$ (%)
30	2,01	0,90	0,62	1,20	3,20
62	3,92	1,84	1,28	1,14	3,06
100	7,32	2,98	2,02	1,32	3,61



NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

<i>ABS</i>	absorbancia (adimensional)
<i>A_{anillo,T}</i>	Área proyectada total de los anillos (mm ²)
<i>A_{cat}</i>	área catalítica (cm ²)
<i>A_R</i>	área de la ventana del reactor(cm ²)
<i>a_v</i>	área catalítica por unidad de volumen de suspensión (cm ⁻¹)
AC	ácido clofíbrico
BQ	benzoquinona
BPA	bisfenol A
<i>C</i>	concentración molar (mol cm ⁻³)
<i>C_m</i>	concentración másica de catalizador (g cm ⁻³)
COT	carbono orgánico total (mg L ⁻¹)
4-CF	4-clorofenol
DE	disruptor endócrino
DOM	método de la ordenada discreta
<i>E^a</i>	fotones absorbidos por unidad de tiempo (Einstein s ⁻¹)
<i>e^a</i>	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (Einstein cm ⁻³ s ⁻¹)
<i>e^{a,s}</i>	velocidad superficial local de absorción de fotones (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
<i>e_x</i>	coseno director
ETR	ecuación de transferencia radiativa

f	distribución espectral de emisión de la lámpara (adimensional)
g	factor de asimetría
HQ	hidroquinona
I	intensidad de radiación específica (Einstein $s^{-1} cm^{-2} sr^{-1}$)
k	constante cinética ($cm^2 mol^{-1} s^{-1}$)
l	longitud de avance en el reactor de lecho suspendido (cm)
L	paso óptico de la celda de medición espectrofotométrica (cm)
L_{anillo}	longitud de los anillos (mm)
L_R	longitud del reactor (cm)
LSRPA	velocidad superficial local de absorción de fotones (Einstein $cm^{-2} s^{-1}$)
LVRPA	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (Einstein $cm^{-3} s^{-1}$)
MFP	Camino libre medio de los fotones en el reactor de lecho fijo (mm)
MPCPs	medicamentos y productos de cuidado personal
$n_{f\lambda,abs}$	fotones de longitud de onda λ absorbidos
$n_{f,T}$	fotones que llegan a la ventana del reactor
n_T	cantidad de anillos que rellenan el reactor
p	función de fase (adimensional)
PAO	proceso avanzado de oxidación
PTFE	poli-(tetrafluoroetileno)
q	flujo de radiación neto (Einstein $s^{-1} cm^{-2}$)

$q_{f,in}$	flujo de radiación local que llega al recubrimiento catalítico de TiO_2 (Einstein $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
$q_{f,tr}$	flujo de radiación local que es transmitido a través del recubrimiento catalítico de TiO_2 (Einstein $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
$q_{f,rf}$	flujo de radiación local que es reflejado a través del recubrimiento catalítico de TiO_2 (Einstein $\text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
R	reflectancia (adimensional)
R	velocidad volumétrica de reacción ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
R_{anillo}	radio externo de los anillos (mm)
R_i	número aleatorio
r	velocidad superficial de reacción ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
r_{gs}	velocidad superficial de generación de pares hueco-electrón (Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
RLF	reactor de lecho fijo
RLS	reactor de lecho suspendido
RMSE	error cuadrático medio (adimensional)
RPC	reactor de pared catalítica
s	coordenada espacial en la dirección Ω (cm)
T	transmitancia (adimensional)
t	tiempo (s)
t_{TiO_2}	espesor de la capa de TiO_2 (μm)
V	volumen (cm^3)

W	espesor de la pared de la celda de medición espectrofotométrica (cm)
X_i	intermediarios orgánicos secundarios
X_j	intermediarios orgánicos secundarios
Y_l	especies y radicales inorgánicos

Letras Griegas

α, α'	parámetros cinéticos
α_f	fracción de radiación absorbida por el recubrimiento de TiO_2 (adimensional)
β	coeficiente de extinción volumétrico (cm^{-1})
β^*	coeficiente de extinción específico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
Γ	coeficiente de reflexión global (adimensional)
ξ	avance del fotón en el reactor de lecho fijo (mm)
ε_L	fracción de volumen líquido (adimensional)
θ	coordenada esférica (rad)
θ_0	ángulo comprendido entre la dirección del rayo incidente y del rayo dispersado (rad)
θ_c	ángulo crítico (rad)
κ	coeficiente de absorción volumétrico (cm^{-1})
κ^*	coeficiente de absorción específico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
λ	longitud de onda (nm)
μ	coseno θ (adimensional)

μ_0	coseno del ángulo θ_0 (adimensional)
μ_c	coseno del ángulo θ_c (adimensional)
ρ	reflectividad (adimensional)
σ	coeficiente de dispersión volumétrico (cm^{-1})
σ^*	coeficiente de dispersión específico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
Φ	rendimiento cuántico (mol Einstein^{-1})
η_{Abs}	eficiencia de absorción de fotones (adimensional)
η_{Rxn}	eficiencia cuántica de reacción (mol Einstein^{-1})
η	eficiencia fotónica global (mol Einstein^{-1})
τ	transmitancia interna de la pared de la celda de medición espectrofotométrica o de la ventana del reactor (adimensional)
Y	coeficiente de transmisión global (adimensional)
φ	coordenada esférica (rad)
ω	albedo (adimensional)
Ω	vector unitario en la dirección de propagación de la radiación
Ω	ángulo sólido (sr)

Subíndices

Act	relativo al actinómetro
f	relativo a una propiedad de la capa de TiO_2
fg	relativo a una propiedad de la capa de TiO_2 + vidrio

g	relativo a una propiedad del vidrio borosilicato sin recubrimiento
HG	Henry y Greenstein
R	reactor
T	total
Tk	tanque
1	relativo a la interfaz aire-cuarzo
2	relativo a la interfaz cuarzo-suspensión

Supraíndice

+	dirección hacia adelante
-	dirección hacia atrás

Símbolos especiales

[]	representa concentración superficial (mol cm^{-2})
$\langle \rangle$	representa valor promedio



BIBLIOGRAFIA

- Abu, T. M.; Faisal, M.; Muneera, M.; Bahnemann, D. Photochemical reactions of a few selected pesticides derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 265, 231-236, 2007.
- Ahmed, S.; Rasul, M. G., Brown, R.; Hashib, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* 92, 311-330, 2011.
- 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. Catal.* 172, 370-379, 1997.
- 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. Sci.* 56, 3421-3430, 2001.
- Artículo 85 de la Ley General de Aguas de España. Disponible en: <https://docs.google.com/viewer?url=https%3A%2F%2Fwww.boe.es%2Fboe%2Fdias%2F1985%2F08%2F08%2Fpdfs%2FA25123-25135.pdf>
- Boyjoo, Y.; Ang, M.; Pareek, V. Light intensity distribution in multilamp photocatalytic reactors. *Chem. Eng. Sci.* 93, 11-21, 2013.
- Brandi, R. J.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Rigorous model and experimental verification of the radiation field in a flat-plane solar collector simulator employed for photocatalytic reactions. *Chem. Eng. Sci.* 54, 2817-2827, 1999.

- Brandi, R. J.; Citroni, M. A.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* 58, 979-985, 2003.
- Briggiler Marcó, M.; Quiberoni, A. L.; Negro, A. C.; Reinheimer, J. A.; Alfano, O. M. Evaluation of the photocatalytic inactivation efficiency of dairy bacteriophages. *Chem. Eng. J.* 172, 987-993, 2011.
- Changrani, R.; Raupp, G. B. Monte Carlo simulation of the radiation field in a reticulated foam photocatalytic reactor. *AIChE J.* 45(5), 1085-1094, 1999.
- Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* 44, 2997-3027, 2010.
- 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, 4895-4907, 2002.
- Doll, T. E.; Frimmel, F. H. Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials-determination of intermediates and reaction pathways. *Water Res.* 38, 955-964, 2004.
- Doll, T. E.; Frimmel, F. H. Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents. *Water Res.* 39, 403-411, 2005a.
- Doll, T. E.; Frimmel, F. H. Removal of selected persistent organic by heterogeneous photocatalysis in water. *Catal. Today* 101, 195-202, 2005b.

- Dordio, A. V.; Candeias, A. J. E.; Pinto, A.P.; Teixeira da Costa, C.; Palace Carvalho, A.J. Preliminary media screening for application in the removal of clofibric acid, carbamazepine and ibuprofen by SSF-constructed wetlands. *Ecol. Eng.* 35, 290-302, 2009.
- Duderstadt, J. J.; Martin, W. R. *Transport Theory*; Wiley: New York, 1979.
- Esplugas, S.; Bila, D.; Krause, L. G. T.; Dezotti, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J. Hazard. Mater.* 149, 631-642, 2007.
- Galván, C. 2010. "Se duplicó en seis años el consumo de medicamentos". *Clarín* 24 ene. 2010: <http://edant.clarin.com/diario/2010/01/24/sociedad/s-02126083.htm>
- Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol.*, C 9, 1-12, 2008.
- Goldstein, S.; Behar, D.; Rabani, J. Mechanism of visible light photocatalytic oxidation of methanol in aerated aqueous suspensions of carbon-doped TiO₂. *J. Phys. Chem.*, C 112, 15134-15139, 2008.
- Guillard, C.; Beaugiraud, B.; Dutriez, C.; Hermann, J.M.; Jaffrezic, H.; Jaffrezic-Renault, N.; Lacroix, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods. *Appl. Catal.*, B 39, 331-342, 2002.

- Hamal, D. B.; Klabunde, K. J. Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂. *J. Colloid Interface Sci.* 311, 514-522, 2007.
- Huang, Y. Q.; Wong, C.K.C.; Zheng, J.S.; Bouwman, H.; Barra, R.; Wahlström, B., Neretin, L.; Wong, M. H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environ Int.* 42, 91-99, 2011.
- Imoberdorf, G.; Taghipour, F.; Keshmiri, M.; Mohseni, M. Predictive radiation field modeling for fluidized bed photocatalytic reactors. *Chem. Eng. Sci.* 63, 4228-4238, 2008.
- Imoberdorf, G.; Vella, G.; Scalfani, A.; Rizzuti, L.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Radiation model of a TiO₂-coated, quartz wool, packed-bed photocatalytic reactor. *AIChE J.* 56(4), 1030-1044, 2010.
- Irie, H.; Washizuka, S.; Hashimoto, K. Hydrophilicity on carbon-doped TiO₂ thin films under visible light. *Thin Solid Films* 510, 21-25, 2004.
- Jackson, N. B.; Wang, C. M.; Luo, Z.; Schwitzgebel, J., Ekerdt, J.; Brock, J. R.; Heller, A. Attachment of TiO₂ powders to hollow glass microbeads: activity of the TiO₂-coated beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde. *J. Electrochem. Soc.* 138, 3660-3664, 2001.
- Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Casinos, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35, 402-417, 2009.

- Kosmulski, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge. III. Update. J. Colloid Interf. Sci. 298 (2), 730-741, 2006.
- Litter, M. I. Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. En Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua, Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J., Eds.; Buenos Aires, Argentina, 2005a; pp 67–83.
- Malengreux, C. M.; Timmermans, A.; Pirard, S. L.; Lambert, S. D.; Pirard, J-P.; Poelman, D.; Heinrichs, B. Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol–gel method and quantification of their photocatalytic activity. Chem. Eng. J. 195-196, 347-358, 2012.
- Manassero, A.; Satuf, M. L.; Alfano, O. M. Evaluation of UV and visible light activity of TiO₂ catalysts for water remediation. Chem. Eng. J. 225, 378-386, 2013.
- Manassero, A.; Satuf, M. L.; Alfano, O. M. Kinetic modeling of the photocatalytic degradation of clofibric acid in a slurry reactor. Environ. Sci. Pollut. Res. (2014) doi 10.1007/s11356-014-2682-5
- Marugán, J.; van Grieken, R.; Pablos, C.; Satuf, M. L.; Cassano, A. E.; Alfano, O. M. Kinetic modelling of Escherichia coli inactivation in a photocatalytic wall reactor. Catal. Today (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.005>
- Mascolo, G.; Comparelli, R.; Curri, M.L.; Lovecchio, G. Lopez, A.; Agostiano, A. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. J. Hazard. Mater. 142, 130-137, 2007.

- McMurray, T. A.; Byrne, J. A.; Dunlop, P. S. M.; Winkelman, J. G. M.; Eggins, B. R.; McAdams, E. T. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic and oxalic acid on immobilised TiO₂ films. *Appl. Catal., A* 262, 105-110, 2004.
- Mills, Morris, S.; Davies, R. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A* 70, 183-191, 1993.
- Mohapatra, D. P.; Brar, S.K.; Tyagi, R.D.; Surampalli, R.Y. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge-Fate of bisphenol A. *Chemosphere* 78, 923-941, 2010.
- Moreira, J.; Serrano, B.; Ortíz, A.; de Lasa, H. Evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor using Monte Carlo simulations and macroscopic balance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 10524-10534, 2010.
- Molinari, R.; Pirillo, F.; Loddo, V.; Palmisano, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catal. Today* 118, 205-213, 2006.
- Moreira, J.; Serrano, B.; Ortíz, A.; de Lasa, H. TiO₂ absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit. *Chem. Eng. Sci.* 66, 5813-5821, 2011.
- Motegh, M.; Cen, J.; Appel, P.W.; van Ommen, J.R.; Kreutzer, M.T. Photocatalytic reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments, *Chem. Eng. J.* 207-208, 607-615 2012.

- Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. Handbook of Photochemistry, second ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
- Nagaveni, K.; Hegde, M. S.; Ravishankar, N.; Subbanna, G. N.; Madras, G. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. Langmuir 20, 2900-2907, 2004.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. Environ. Sci. Technol. 25 (9), 1522-1529, 1991.
- Organización Mundial de la Salud. Water supply and sanitation assessment. Disponible en: http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2000.pdf?ua=1
- Özişik, M. N. Radiative Transfer and interactions with conduction and convection; Wiley: New York, 1973.
- Parra, S.; Stanca, S. E.; Guasaquillo, I.; Thampi, K. R. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. Appl. Catal. B-Environ. 51, 107-116, 2004.
- Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A. ; O'Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Appl. Catal., B 125, 331-349, 2012.
- Pelizzetti, E.; Minero, C. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. Electrochim. Acta 38, 47-55, 1993.

- Rachel, A.; Subrahmanyam, M.; Boule, P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Appl. Catal., B* 37, 301-308, 2002.
- Rosal, R.; Gonzalo, M. S.; Rodríguez, A.; García-Calvo, E. Ozonation of clofibric acid catalyzed by titanium dioxide. *J. Hazard. Mater.* 169, 411-418, 2009.
- Rosenfeldt, E. J. ; Linden, K. G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.* 38, 5476-5483, 2004.
- Ryu, J.; Choi, W. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application. *Environ. Sci. Technol.* 42, 294-300, 2008.
- Sakthivel, S.; Kisch, H. Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 4908-4911, 2003.
- Saquib, M.; M. Muneer. TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments* 56, 37-49, 2003.
- 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, 6643-6649, 2005.
- 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, 43-51, 2007.

- Siegel, R.; Howell, J.R. Thermal Radiation Heat Transfer, fourth ed., Hemisphere Publishing Corp., Bristol, PA, 2002.
- Singh, M.; Salvadó-Estivill, I.; Li Puma, G. Radiation field optimization in photocatalytic monolith reactors for air treatment. *AIChE J.* 53(3), 678-686, 2007.
- Snyder, S. A.; Westerhoff, P.; Yoon, Y.; Sedlak, D. L. Pharmaceutical, Personal Care Products and Endocrine Disruptors in water: Implications for the Water Industry. *Environ. Eng. Sci.*, 20, 449-469, 2003.
- Spadoni, G.; Bandini, E.; Santarelli, F. Scattering effects in photosensitized reactions. *Chem. Eng. Sci.* 33, 517-524, 1977.
- Theurich, J.; Lindner, M.; Bahnemann, D. W. Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: a kinetic and mechanistic study. *Langmuir* 12, 6368-6376, 1996.
- Tsai, W.-T.; Lee, M.-K.; Su, T.-Y.; Chang, Y.- M. Photodegradation of bisphenol A in a batch TiO₂ suspension reactor, *J. Hazard. Mater.* 168, 269-275, 2009.
- Turchi, C. S.; Ollis, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* 122, 178-192, 1990.
- United States Environmental Protection Agency. Drinking water contaminants. Disponible en: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>
- United States Environmental Protection Agency. What Are Endocrine Disruptors? Disponible en: <http://www.epa.gov/endo/pubs/edspoverview/whatare.htm>

- van Grieken, R.; Marugán, J., Sordo, C.; Pablos, C. Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors. *Catal. Today* 144, 48-54, 2009.
- Vogel, J. M. Túnel Vision: The regulation of endocrine disruptors. *Policy Sci* 37, 277-285, 2004.
- Yokota, T.; Cesur, S.; Suzuki, H.; Baba, H.; Takahata, Y. Anisotropic scattering model for the estimation of light absorption rates in photoreactor with heterogeneous medium. *J. Chem. Eng. Jpn.* 32, 314-321, 1999.
- Zazueta, A.; Destailats, H.; Li Puma, G. Radiation field modeling and optimization of a compact and modular multi-plate photocatalytic reactor (MPPR) for air/water purification by Monte Carlo method. *Chem. Eng. J.* 217, 475-485, 2013.
- Zekri, M.; Colbeau-Justin, C. A mathematical model to describe the photocatalytic reality: what is the probability that a photon does its job? *Chem Eng J* 225:547-557, 2013.