

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA QUÍMICA

Título de la Tesis:

**MODELADO Y VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CINÉTICA DE
DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE ORGÁNICO EN MEDIO ACUOSO
EMPLEANDO REACTORES FOTOCATALÍTICOS DE LECHO SUSPENDIDO**

Autor:

BIOQ. MARÍA LUCILA SATUF

Institución donde se realizó:

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Director:

Dr. Orlando M. Alfano

Co-Director:

Dr. Rodolfo J. Brandi

Miembros del Jurado:

Dra. Mónica C. González

Dr. Eduardo E. Miró

Dr. Ricardo J. A. Grau

Año de presentación:

2006

A Claudio y Máximo

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas y entidades que colaboraron para la concreción de esta Tesis.

A mi Director, Dr. Orlando M. Alfano, y a mi Co-Director, Dr. Rodolfo J. Brandi, por brindarme sus conocimientos y experiencia, por su guía permanente y su calidez humana.

A los miembros del Jurado, por su interés y disposición para participar en la evaluación de la presente Tesis.

Al Dr. Alberto E. Cassano, por sus contribuciones en el aspecto científico.

Al Prof. Juan C. Paggi, por sus valiosos aportes y su colaboración en la realización de los ensayos de toxicidad.

A todos los integrantes del personal de apoyo del grupo de Ingeniería de los Fotorreactores, especialmente al Sr. Antonio Negro, al Ing. Miguel A. Citroni y a la Lic. María Julia Martínez, por su predisposición y colaboración durante el trabajo experimental.

A mis compañeros becarios del INTEC, en especial a Gustavo E. Imoberdorf, Cristina S. Zalazar y María Laura Olivares, por su amistad y cooperación en el trabajo diario.

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

Por último, y especialmente, a mi esposo, por sus consejos, su paciencia y comprensión durante los cinco años de doctorado.

RESUMEN

En los últimos años, la búsqueda de nuevos métodos para la purificación del agua y el tratamiento de efluentes se ha convertido en un área de intensa investigación debido a la creciente necesidad de provisión de agua segura a las poblaciones y al incremento de la conciencia mundial acerca de los problemas de contaminación del medio ambiente. Dentro de este campo, la fotocatalisis heterogénea surge como un método promisorio, con ventajas significativas sobre los métodos convencionales de tratamiento de aguas, ya que puede proporcionar la mineralización completa de los contaminantes a temperatura y presión ambientes, resulta efectiva sobre una amplia variedad de compuestos y ofrece la posibilidad de emplear radiación solar como fuente de energía.

En la presente Tesis se realizó el modelado de la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso empleando reactores fotocatalíticos de lecho suspendido. El catalizador utilizado fue dióxido de titanio en polvo. El 4-clorofenol (4-CP) fue seleccionado como contaminante modelo para realizar el trabajo de investigación, debido a que se trata de un compuesto ampliamente utilizado en las industrias farmacéuticas, de pinturas y agroquímicos, constituyendo una importante fuente de contaminación ambiental. Asimismo, a causa de su toxicidad y resistencia a la biodegradación, el 4-CP resulta difícil de eliminar del medio ambiente.

El trabajo comprendió dos etapas principales. La primera consistió en la obtención de una expresión cinética intrínseca que representa la degradación fotocatalítica del 4-CP. Esta parte del trabajo incluyó (i) el diseño, construcción y montaje de un reactor escala laboratorio para llevar a cabo los experimentos, (ii) el desarrollo de un modelo cinético para la degradación del 4-CP y de sus principales intermediarios de reacción, (iii) el modelado del reactor fotocatalítico, con la correspondiente resolución del balance de

radiación y de los balances de materia para las especies involucradas en el proceso, y (iv) la estimación de los parámetros cinéticos del modelo a partir de los datos experimentales. A fin de resolver el balance de radiación en el reactor, se desarrolló un método teórico-experimental para evaluar las propiedades ópticas del fotocatalizador en suspensión acuosa. Se realizó asimismo el análisis de la eficiencia cuántica de la descomposición y mineralización del 4-CP bajo diferentes condiciones experimentales.

La segunda parte del trabajo de Tesis consistió en la aplicación del modelo cinético obtenido en la etapa previa, a un reactor simulador solar fotocatalítico de mayor tamaño, de diferente geometría y modo de operación. Esta etapa involucró la resolución del balance de radiación y de los balances de materia en el nuevo reactor, y el empleo de las expresiones cinéticas obtenidas anteriormente. El trabajo experimental incluyó, además, el estudio de la biodegradabilidad y toxicidad de las muestras a diferentes tiempos de reacción, como una medida adicional para evaluar la eficiencia del tratamiento fotocatalítico.

A partir de los resultados alcanzados, se comprueba que el modelado riguroso de todas las variables que intervienen en el proceso proporciona las herramientas necesarias para el diseño reactores fotocatalíticos, la optimización de su funcionamiento y la realización de cambios de escala.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. El problema del suministro y la contaminación del agua	2
I.1.1. Panorama mundial	2
I.1.2. Situación en América Latina.....	4
I.2. Contaminación acuática	5
I.2.1. Clorofenoles.....	6
I.2.2. 4-Clorofenol.....	8
I.3. Purificación del agua	9
I.3.1. Tecnologías convencionales	10
I.3.1.1. Filtración convencional.....	10
I.3.1.2. Filtración por membranas	11
I.3.1.3. Desinfección	11
I.3.2. Procesos avanzados de oxidación.....	13
I.4. Fotocatálisis heterogénea	15
I.4.1. Fotocatalizadores	16
I.4.2. Dióxido de titanio	18
I.5. Degradación de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea ...	20
I.6. Objetivos de la Tesis y metodología de trabajo.....	21
I.6.1. Objetivos.....	21
I.6.2. Metodología de trabajo	22
CAPÍTULO II. PROPIEDADES ÓPTICAS DE SUSPENSIONES DE DIÓXIDO DE TITANIO.....	25
II.1. Intensidad de radiación en un medio	26
II.2. Ecuación de transferencia de energía radiante.....	27
II.2.1. Resolución de la ecuación de transferencia de energía radiante.....	31
II.3. Determinación de las propiedades ópticas.....	33
II.3.1. Procedimiento experimental	33
II.3.2. Coeficiente de extinción	34
II.3.3. Mediciones de reflectancia y transmitancia difusa.....	35
II.3.4. Modelo de radiación en la celda de medición.....	40

II.3.5.	Condiciones de contorno de la ecuación de transferencia de energía.....	42
II.3.6.	Función de fase	47
II.3.7.	Estimación de parámetros	49
II.3.8.	Resultados.....	50
CAPÍTULO III. EFICIENCIA CUÁNTICA GLOBAL.....		58
III.1.	Eficiencia cuántica de un proceso fotocatalítico	59
III.2.	Clasificación de reactores para el tratamiento de aguas.....	60
III.3.	Dispositivo experimental	62
III.3.1.	Reactor escala laboratorio de longitud variable.....	62
III.3.2.	Fuente de radiación.....	64
III.3.3.	Sistema de reciclo	66
III.4.	Procedimiento experimental	68
III.5.	Análisis.....	69
III.6.	Eficiencia cuántica global de la degradación de 4-CP.....	70
III.7.	Eficiencia cuántica de la mineralización de 4-CP	71
III.8.	Balance de materia.....	71
III.9.	Mineralización del carbono orgánico total.....	73
III.10.	Modelo de radiación en el reactor escala laboratorio	73
III.11.	Resultados de eficiencia cuántica	82
III.11.1.	Efecto del pH	82
III.11.2.	Efecto de la concentración de catalizador.....	89
III.11.3.	Efecto del nivel de irradiación	93
CAPÍTULO IV. MODELO CINÉTICO		96
IV.1.	Mecanismo de reacción	97
IV.1.1.	Velocidad de generación de pares electrón-hueco.....	102
IV.1.2.	Velocidad de degradación de 4-CP.....	104
IV.1.3.	Velocidad de formación y degradación de 4-CC.....	108
IV.1.4.	Velocidad de formación y degradación de HQ.....	109
IV.2.	Balances de materia	111
IV.3.	Procedimiento experimental	113
IV.4.	Resultados experimentales	116

IV.5.	Estimación de parámetros cinéticos.....	121
IV.5.1.	Resultados del modelo	123
CAPÍTULO V. REACTOR SIMULADOR SOLAR FOTOCATALÍTICO.....		130
V.1.	Descripción del reactor simulador solar.....	131
V.2.	Procedimiento experimental.....	133
V.3.	Balances de materia.....	134
V.3.1.	Mezcla perfecta.....	134
V.3.2.	Modelo bidimensional en el reactor.....	134
V.3.2.1.	Balance de materia en el tanque	135
V.3.2.2.	Reactor en estado pseudo-estacionario.....	136
V.3.2.3.	Reactor en estado transiente.	142
V.4.	Modelo de radiación	144
V.4.1.	Ecuación de transferencia de energía radiante.....	144
V.4.2.	Condiciones de contorno	145
V.5.	Resultados numéricos	147
V.6.	Validación del modelo cinético	153
V.7.	Evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad	155
V.7.1.	Toxicidad	156
V.7.2.	Biodegradabilidad.....	158
V.7.3.	Resultados.....	159
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....		162
APÉNDICE I. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL CATALIZADOR		167
APÉNDICE II. DEDUCCIÓN DEL BALANCE DE MATERIA DEL 4-CP EN EL REACTOR ESCALA LABORATORIO.....		171
APÉNDICE III. MODELOS CINÉTICOS ALTERNATIVOS.....		174
APÉNDICE III. DEDUCCIÓN DEL BALANCE DE MATERIA DEL 4-CP EN EL REACTOR ESCALA BANCO.....		183
NOMENCLATURA		186
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		193

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura I.1.	Distribución del agua sobre la superficie terrestre.....	3
Figura I.2.	Distribución de recursos hídricos renovables de América.....	4
Figura I.3.	Estructura química del 4-clorofenol.....	8
Figura I.4.	Esquema de los potenciales redox de semiconductores.....	17
Figura I.5.	Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.....	19
Figura I.6.	Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de TiO ₂	19
Figura I.7.	Esquema de la metodología de trabajo.....	24

CAPÍTULO II

Figura II.1.	Geometría para la definición de intensidad en un medio.....	26
Figura II.2.	Cambios en la intensidad de radiación al atravesar un medio absorbente y dispersivo.....	27
Figura II.3.	(a) Fotografía del espectrofotómetro Optronic OL serie 750. (b) Detalle del accesorio de la esfera integradora.....	36
Figura II.4.	Vista superior esquemática del espectrofotómetro Optronic OL serie 750.....	37
Figura II.5.	Configuraciones de la esfera integradora.....	38
Figura II.6.	Resultados de las mediciones espectrofotométricas de suspensiones de TiO ₂ marca Aldrich.....	39
Figura II.7.	Sistema coordinado para el modelo de radiación unidimensional-unidireccional en la celda espectrofotométrica.....	40
Figura II.8.	Método de la Radiación Neta aplicado a la celda de medición.....	43
Figura II.9.	Método de la Radiación Neta aplicado a flujos de radiación en la celda..	46
Figura II.10.	$p_{H-G,\lambda}$ vs. θ_0 para diferentes valores de g_λ	48
Figura II.11.	Curvas de regresión lineal para el coeficiente de dispersión.....	51
Figura II.12.	Factor de asimetría vs. concentración másica de TiO ₂ Aldrich.....	52
Figura II.13.	Propiedades ópticas vs. longitud de onda.....	53
Figura II.14.	$\log p_{H-G,\lambda}$ vs. θ_0	56
Figura II.15.	Funciones de fase vs. θ_0	57

CAPÍTULO III

Figura III.1. Fotografía del reactor de longitud variable	63
Figura III.2. Vista lateral del reactor de longitud variable	63
Figura III.3. Mecanismo de ventanas móviles.....	64
Figura III.4. Disposición de las lámparas y filtros ópticos.....	65
Figura III.5. Distribución espectral relativa de la potencia de las lámparas y de la transmitancia de los filtros.....	66
Figura III.6. Fotografía del dispositivo experimental.....	67
Figura III.7. Representación esquemática del dispositivo experimental.....	67
Figura III.8. Sistema coordinado para el modelo de radiación en el reactor	74
Figura III.9. Esquema de las condiciones de contorno en el reactor.....	75
Figura III.10. Coeficiente de reflexión global de la ventana en función del ángulo de incidencia	78
Figura III.11. Distribución angular de la intensidad de radiación en diferentes posiciones espaciales dentro del reactor.....	79
Figura III.12. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de TiO ₂ a pH natural	81
Figura III.13. Degradación de 4-CP empleando diferentes valores de pH inicial.....	83
Figura III.14. Distribución espectral del coeficiente de extinción para distintos pH.....	84
Figura III.15. Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador a pH 2,5	84
Figura III.16. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de TiO ₂ a pH 2,5 ...	85
Figura III.17. Eficiencia cuántica de la degradación de 4-CP (%) vs. pH.....	86
Figura III.18. Mineralización de COT a diferentes pH iniciales.....	88
Figura III.19. Eficiencia cuántica de la mineralización (%) vs. pH	89
Figura III.20. Degradación de 4-CP empleando diferentes concentraciones de TiO ₂	90
Figura III.21. Eficiencia cuántica de la degradación de 4-CP (%) vs. concentración de TiO ₂	91
Figura III.22. $\langle e^a(x) \rangle_{V_R}$ vs. concentración de TiO ₂	91
Figura III.23. Mineralización de COT empleando diferentes concentraciones de TiO ₂	92
Figura III.24. Eficiencia cuántica de la mineralización (%) vs. concentración de TiO ₂	93

CAPÍTULO IV

Figura IV.1.	Camino de reacción para la degradación fotocatalítica de 4-CP.....	100
Figura IV.2.	Esquema de los posibles mecanismos de formación del radical 4-CDHCHD	111
Figura IV.3.	Evolución de la concentración de 4-CP y de sus principales intermediarios de reacción	116
Figura IV.4.	Evolución de la concentración de COT, iones cloruro y pH.....	117
Figura IV.5.	Espectros de absorción UV de los compuestos puros.....	118
Figura IV.6.	Espectros de absorción UV de la muestra de reacción	118
Figura IV.7.	Evolución de la concentración de COT, 4-CP y sus principales intermediarios de reacción	119
Figura IV.8.	Evolución de la concentración de OD, 4-CP y sus principales intermediarios de reacción	120
Figura IV.9.	Metodología empleada para la estimación de parámetros cinéticos	122
Figura IV.10.	Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para $L_R = 5$ cm	124
Figura IV.11.	Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para $L_R = 1$ cm y $N_{ir} = 100$ %	125
Figura IV.12.	Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para $C_m = 0,5 \times 10^{-3}$ g cm ⁻³ y $N_{ir} = 100$ %.....	126
Figura IV.13.	Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de catalizador	129

CAPÍTULO V

Figura V.1.	Esquema del reactor simulador solar y sistema coordinado.....	132
Figura V.2.	Fotografía del reactor simulador solar	132
Figura V.3.	Dispositivo experimental	133
Figura V.4.	Transformación de coordenadas	139
Figura V.5.	Distribución espacial de LVRPA en función de las coordenadas $x-z$	146
Figura V.6.	Vista lateral del reactor. Posiciones en función de la coordenada z	147
Figura V.7.	Perfiles en función de la posición x	148
Figura V.8.	Distribución espacial de concentración adimensional de 4-CP en función de x y z	150

Figura V.9. Distribución espacial de concentración en función de x y z para distintos tiempos de reacción	152
Figura V.10. Concentración de 4-CP en función del tiempo para diferentes concentraciones de TiO_2	153
Figura V.11. Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para diferentes concentraciones de TiO_2	154
Figura V.12. Concentración de 4-CP y 4-CC en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de 4-CP	155
Figura V.13. Ejemplar de <i>Daphnia magna</i> con crías	157
Figura V.14. Etapas del ensayo con <i>Daphnia magna</i>	158
Figura V.15. Concentración de 4-CP, 4-CC, HQ, cloruro y COT en función del tiempo	161
Figura V.16. Evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de la muestra tratada en función del tiempo	161

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I

Tabla I.1.	Propiedades físicas y químicas del 4-clorofenol.....	9
Tabla I.2.	Métodos físicos y químicos convencionales para la purificación del agua .	12
Tabla I.3.	Potenciales de oxidación de especies oxidantes	13
Tabla I.4.	Clasificación de los procesos avanzados de oxidación	14
Tabla I.5.	Propiedades físicas del dióxido de titanio anatasa.....	20

CAPÍTULO II

Tabla II.1.	Diámetros de partículas y aglomerados para diferentes marcas de TiO ₂	34
Tabla II.2.	Coefficientes específicos de absorción de TiO ₂ Aldrich obtenidos con diferentes funciones de fase	57

CAPÍTULO III

Tabla III.1.	Características comparativas de los sistemas fotocatalíticos con catalizador suspendido y soportado.....	61
Tabla III.2.	Características de las lámparas	65
Tabla III.3.	Efecto de diferentes condiciones de irradiación sobre la degradación de 4-CP. Eficiencias cuánticas de degradación	94
Tabla III.4.	Efecto de diferentes condiciones de irradiación sobre la degradación de COT. Eficiencias cuánticas de mineralización	95

CAPÍTULO IV

Tabla IV.1.	Esquema de reacción para la degradación fotocatalítica de 4-CP	97
Tabla IV.2.	Condiciones experimentales de operación.....	114
Tabla IV.3.	Esquema experimental de corridas	115
Tabla IV.4.	Parámetros cinéticos	123
Tabla IV.5.	Análisis de la dependencia de la velocidad de reacción con la absorción de fotones	128

CAPÍTULO V

Tabla V.1. Dimensiones y principales características del reactor y del sistema de emisión	131
--	-----

APÉNDICE I

Tabla AI.1. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Aldrich (pH = 6,5)	167
---	-----

Tabla AI.2. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Degussa P25 (pH = 6,5)	168
---	-----

Tabla AI.3. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Hombikat UV 100 (pH = 6,5)	169
---	-----

Tabla AI.4. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Aldrich (pH = 2,5)	170
---	-----

APÉNDICE III

Tabla AIII.1. Esquema de reacción basado en el ataque del 4-CP por huecos	174
--	-----

Tabla AIII.2. Esquema de reacción basado en el ataque del 4-CP por radicales hidroxilo y huecos	178
--	-----

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El acceso al agua potable y a medios adecuados de saneamiento se encuentra directamente ligado a la salud humana y al desarrollo de los pueblos. Por ello, resultan de suma importancia los avances científicos y tecnológicos tendientes a mejorar los métodos de tratamiento y purificación del agua. En el presente capítulo, se realiza una breve introducción acerca del problema del suministro y la contaminación acuática, tanto a nivel mundial como regional. Se presenta una clasificación de las sustancias contaminantes potenciales y se describe especialmente el grupo de los clorofenoles, debido a que el 4-clorofenol es el contaminante modelo empleado en la Tesis. Se detallan y comparan los métodos convencionales y las nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas. Se introducen los fundamentos de la fotocatalisis heterogénea y se reseñan los trabajos previos de aplicación de esta tecnología para la degradación de compuestos orgánicos. Finalmente, se exponen los objetivos de la tesis y la metodología de trabajo empleada.

I.1. El problema del suministro y la contaminación del agua

I.1.1. Panorama mundial

El acceso al agua y al saneamiento, crucial para el desarrollo y bienestar humano, se ha convertido en la actualidad en una prioridad para la comunidad internacional. Uno de los objetivos principales de la Organización Mundial de la Salud consiste en garantizar el acceso a una fuente de agua potable segura a todas las personas, cualquiera sea su nivel de desarrollo y su condición social o económica. En este sentido, las Naciones Unidas proclamaron el periodo de 2005 a 2015 Decenio Internacional para la Acción: “El agua, fuente de vida”, y decidieron otorgar mayor importancia en el plano mundial a las cuestiones relativas al agua.

Según datos del año 2000 (Global Water Supply and Sanitation Assessment 2000 Report), 1.100 millones de personas carecen de un suministro mejorado de agua, lo que supone un 17 % de la población del planeta. Además, un 42 % de la población mundial no tiene acceso a servicios de saneamiento adecuados. Más de 2 millones de personas, en su mayoría en los países en vías de desarrollo, mueren cada año por enfermedades asociadas a condiciones deficientes de agua y saneamiento. Sumado a estos datos alarmantes, se calcula que entre 2002 y 2015 la población mundial experimentará un crecimiento anual de 75 millones de personas.

A pesar de que el 70 % de la superficie mundial se encuentra cubierta por agua, el 97,5 % de ella es agua salada. Y del restante 2,5 %, que es agua dulce, casi las tres cuartas partes se encuentran congeladas en forma de capas de hielo. El agua dulce accesible de los lagos, ríos y mantos acuíferos es inferior al 0,1 % del total de agua de la Tierra (Figura I.1).

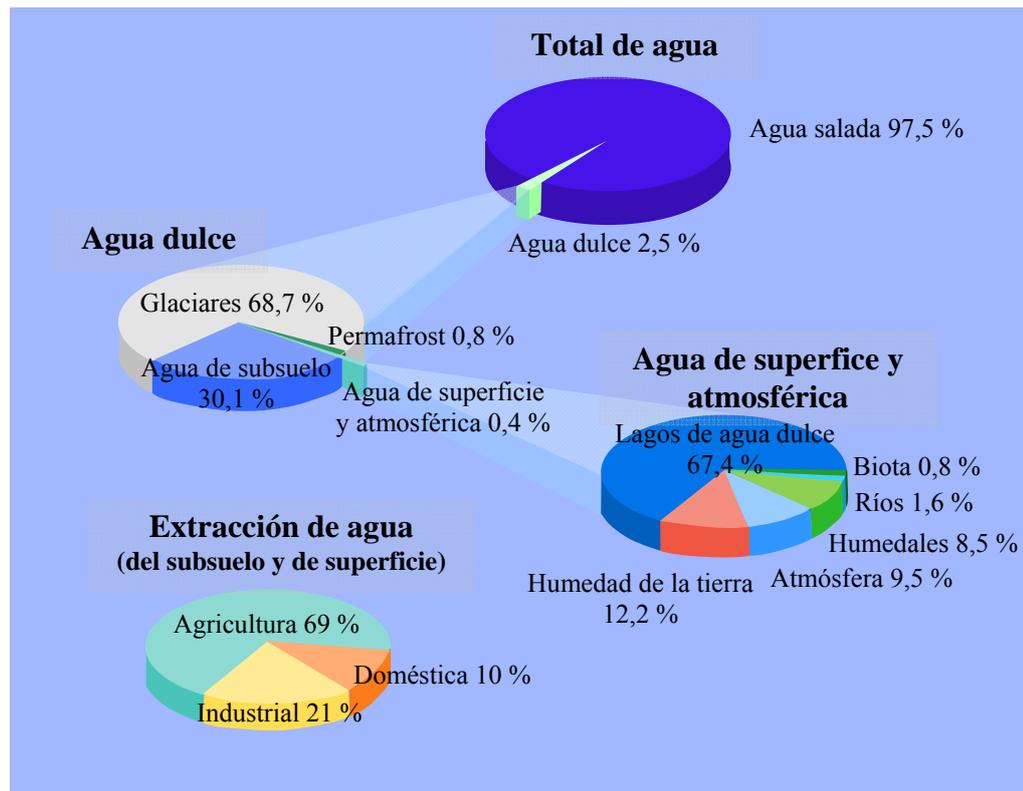


Figura I. 1. Distribución del agua sobre la superficie terrestre.

Aunque muchas regiones cuenten aún con agua suficiente para cubrir las necesidades de cada individuo, se requiere que ésta sea manejada y usada adecuadamente. En el mundo de hoy, se gastan y utilizan de manera ineficiente grandes cantidades de agua y, a menudo, la demanda crece mucho más rápido de lo que la naturaleza nos puede abastecer. Cerca del 70 % de toda el agua dulce disponible se utiliza para la agricultura (Figura I.1). Sin embargo, debido a los sistemas de irrigación ineficientes, particularmente en los países en vías de desarrollo, el 60 % de esta agua se pierde al evaporarse o al retornar a los ríos y acuíferos subterráneos.

Los ecosistemas de agua dulce han sido severamente dañados en los últimos años: se ha perdido cerca de la mitad de los humedales del planeta y más del 20 % de las 10.000 especies conocidas de agua dulce en el mundo se han extinguido. Alrededor del 90 % de las aguas servidas y el 70 % de los desechos industriales en los países en vías de desarrollo

se descargan sin tratamiento alguno, provocando con frecuencia la contaminación del suministro de agua potable (Boletín Informativo, Año Internacional del Agua Dulce, ONU, 2003).

I.1.2. Situación en América Latina

El continente americano representa la región más rica en agua del mundo. Con una precipitación pluvial media anual de 1.084 mm, los recursos hídricos renovables en la región son cercanos a los 24.000 km³ al año, lo que representa más del 55 % del agua total renovable del planeta. La Figura I.2 muestra los valores de distribución de los recursos hídricos renovables de Norte, Centro y Sudamérica y el Caribe.

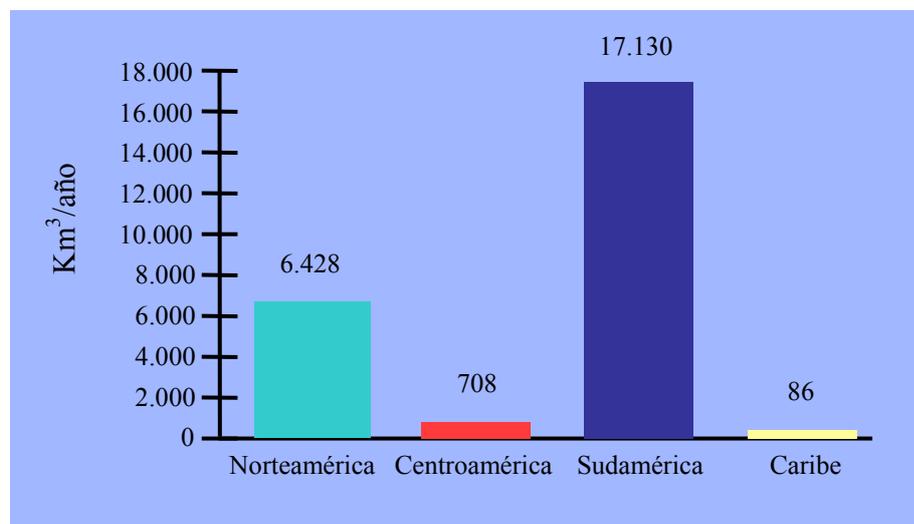


Figura I. 2. Distribución de recursos hídricos renovables de América (IV Foro Mundial del Agua, 2006).

El agua es un factor estratégico para la generación de las riquezas necesarias para el desarrollo humano. El hecho de estar involucrada en todas las actividades productivas y su importancia para la salud la convierten en un factor decisivo de la calidad de vida de los

pueblos. A pesar de los progresos hechos en los últimos años, en América Latina y el Caribe todavía se observan numerosos problemas en el manejo de los recursos hídricos.

El grupo de países del Cono Sur, integrado por Argentina, Chile, Paraguay y Uruguay, representa el 12 % de la población de América Latina. La cobertura total de agua potable en este grupo de países es del 80 %. En el área urbana es del 88 %, mientras que en el medio rural, la cobertura es del 36 %. Estas cifras reflejan una real desigualdad en el acceso, ya que los porcentajes de población sin servicios de agua potable son notablemente más altos en las zonas rurales que en las urbanas.

I.2. Contaminación acuática

La contaminación acuática se refiere a cualquier cambio químico, físico o biológico en la calidad del agua que presenta un efecto nocivo sobre cualquier organismo vivo que bebe, usa o vive en el agua. Según su naturaleza, los contaminantes del agua pueden clasificarse en:

- contaminantes químicos: los agentes químicos representan el grupo de contaminantes más importante debido a su gran número y diseminación. Como contaminante químico se entiende toda sustancia orgánica o inorgánica, natural o sintética, que tiene probabilidades de lesionar la salud de las personas en alguna forma o causar otro efecto negativo en el medio ambiente. El grado de peligro de los contaminantes químicos se puede evaluar según los siguientes parámetros: explosividad, inflamabilidad, toxicidad, reactividad, y poder corrosivo.

- contaminantes físicos: están relacionados con distintas formas de energía que originan cambios en el agua, como por ejemplo altas temperaturas, vibraciones, radiaciones, etc.
- contaminantes biológicos: incluyen los agentes causantes de enfermedades tales como virus, bacterias, hongos y protozoos.

La contaminación puede introducirse en el agua desde fuentes puntuales o difusas. A su vez, las fuentes de contaminación pueden ser resultado de la actividad humana (efluentes industriales y domésticos, empleo de agroquímicos) o de causas naturales (erosión del suelo, erupción de volcanes, incendios forestales).

La definición legal de agua potable consiste en proporcionar una lista de compuestos y asociarlos a un nivel tolerable. En las legislaciones de los diferentes países se consideran entre 80 y 130 compuestos, a pesar de que el número de sustancias sintéticas que el hombre maneja es mayor a 70.000, y para muchas de ellas se desconoce el grado de toxicidad. Las investigaciones realizadas han demostrado que numerosos productos químicos empleados en la industria, agricultura, ganadería y medicina pueden incorporarse al medio ambiente, dispersarse y persistir en extensiones mucho mayores que las esperadas (Fernández Cirelli y du Mortier, 2005).

I.2.1. Clorofenoles

Los clorofenoles constituyen un grupo de compuestos en los cuales el anillo aromático del fenol se sustituye con átomos de cloro (de uno a cinco). Presentan una gran importancia industrial debido a su amplio espectro de propiedades antimicrobianas y sus usos como fungicidas, herbicidas, insecticidas, ovidas y alguicidas. Una mezcla de tetraclorofenoles y pentaclorofenol tiene una aplicación generalizada como conservante

para maderas, pegamentos, pinturas, fibras vegetales y cueros. Además, son compuestos ampliamente utilizados como intermediarios en síntesis de pesticidas, fármacos y colorantes (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986).

Los clorofenoles son ácidos orgánicos débiles, con valores de pKa comprendidos en el rango 5,4–8,9. Con excepción del 2-clorofenol, que es líquido, todos los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente. Presentan olor y sabor fuertes característicos, y pequeñas cantidades (ppb a ppm) confieren gusto desagradable al agua.

La principal fuente puntual de contaminación acuática por clorofenoles es la descarga de desechos industriales. Otra fuente puntual la constituyen las filtraciones de clorofenoles procedentes de vertederos de residuos. La principal fuente no puntual de contaminación proviene de la aplicación de pesticidas que contienen clorofenoles en sus moléculas y de la cloración de aguas residuales que contienen fenol.

El transporte y destino final de los clorofenoles en el medioambiente están controlados por sus propiedades físicas y químicas y por las condiciones ambientales. En general, a medida que aumenta el número de átomos de cloro en la molécula, hay una reducción en la presión de vapor, aumento del punto de ebullición y reducción de la solubilidad en agua (Toxicological profile for chlorophenols, 1999).

Además de su actividad bactericida y fitotóxica, los clorofenoles tienen la capacidad de bioacumularse en los organismos acuáticos. Esta propiedad se incrementa a medida que aumenta la cloración de la molécula y la sustitución se aleja de la posición 2.

El mecanismo de toxicidad de los clorofenoles consiste en el desacoplamiento de la fosforilación oxidativa. En los seres humanos, las manifestaciones tóxicas incluyen depresión del sistema nervioso central seguida de un aumento en la respiración, hipertermia, aumento de la presión sanguínea, debilidad muscular progresiva y cianosis.

La concentración límite permisible de clorofenoles en agua potable no debe exceder 10 ppb.

I.2.2. 4-Clorofenol

El 4-clorofenol (4-CP) es un sólido de color blanco y aspecto cristalino. Contiene un átomo de cloro en la posición *para* de la molécula, tal como se muestra en la Figura I.3.

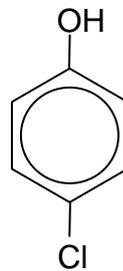


Figura I. 3. Estructura química del 4-clorofenol.

Se utiliza principalmente para la producción de quinizarina (colorante), clofibrate (fármaco), clorfenesina y diclorofeno (fungicidas). También ha sido utilizado como antiséptico local, esterilizante tópico y como solvente para extraer compuestos azufrados y nitrogenados del carbón.

Las principales propiedades físicas y químicas del 4-CP se resumen en la Tabla I.1.

Tabla I. 1. Propiedades físicas y químicas del 4-clorofenol (Toxicological profile for chlorophenols, 1999).

Propiedad	4-Clorofenol
Peso molecular	128,56
Color	Cristales blancos a rosados
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	43,5 C
Punto de ebullición	220 C
Densidad	1,2238 a 78 C/4 C
Olor	Medicinal
Solubilidad:	
agua a 25 C	27000 ppm
solventes orgánicos	Alcohol, glicerol, eter, cloroformo, benceno
pKa	8,85

I.3. Purificación del agua

Si bien el primer paso para mejorar la calidad del agua consiste en proteger la fuente de abastecimiento, una vez que las sustancias contaminantes han entrado en contacto con la misma, su remoción resulta imprescindible. Este hecho, junto con la necesidad de recuperar el agua residual para nuevos usos, requiere el empleo de métodos de purificación del agua.

El agua puede contener metales, materia orgánica disuelta o particulada, color, sabor y olor desagradables, bacterias, virus, parásitos y otros microorganismos, grandes cantidades de calcio y magnesio, hierro y manganeso, carbonatos, bicarbonatos, cloruros o sulfatos en exceso, etc. Determinar la calidad inicial del agua resulta fundamental para elegir el tratamiento adecuado para potabilizarla.

I.3.1. Tecnologías convencionales

Los métodos convencionales para la eliminación de contaminantes del agua comprenden tratamientos físicos, químicos, biológicos o combinaciones de ellos. A continuación se citan los métodos físicos y químicos más utilizados para el tratamiento de aguas (EPA-815-R-98-001, 1998; Leal Ascencio, 2005).

I.3.1.1. Filtración convencional

La filtración es particularmente necesaria en el tratamiento de aguas superficiales, ya que estas pueden poseer gran cantidad de elementos en suspensión. Los métodos convencionales de filtración están precedidos por procesos de coagulación química, floculación, y remoción de los flóculos por sedimentación o flotación. Existen diversos sistemas de filtración, como los filtros lentos de arena, filtros de tierras diatomáceas, filtros directos, empacados y de carbón activado.

La filtración es una combinación de procesos químicos y físicos. La filtración mecánica remueve las partículas suspendidas porque las atrapa entre los granos del medio filtrante. La adhesión también juega un papel importante dado que parte del material suspendido se adherirá a la superficie de los granos filtrantes o al material previamente depositado sobre ellos.

Luego de los procesos de filtración, se aplican los tratamientos de desinfección para asegurar la calidad del agua.

I.3.1.2. Filtración por membranas

Los procesos de filtración por membrana involucran el empleo de presión a través de filtros de membranas semipermeables. Existe una amplia variedad de configuraciones, materiales y distribución de tamaño de poro de las membranas.

Los métodos de filtración por membranas incluyen microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.

I.3.1.3. Desinfección

La presencia de microorganismos patógenos en el agua constituye un gran riesgo para la salud humana, debido a que pueden ocasionar numerosas enfermedades, tanto agudas como crónicas. Entre ellas, podemos citar la salmonelosis (*Salmonella*), shigelosis (*Shigella*), cólera (*Vibrio cholerae*), amebiasis (*Entamoeba histolytica*), esquistosomiasis (*Schistosoma*), desórdenes hepáticos (virus de la hepatitis), etc.

Dentro de los procesos de desinfección, que tienen como objetivo la remoción o inactivación de los organismos causantes de enfermedades, se encuentran el empleo de cloro libre, dióxido de cloro, cloramina, ozono y radiación ultravioleta de longitud de onda corta (250-270 nm), también llamada germicida.

Las ventajas y limitaciones de los métodos convencionales anteriormente citados, así como sus principales características, se resumen en la Tabla I.2.

Tabla I. 2. Métodos físicos y químicos convencionales para la purificación del agua.

Tecnología	Aplicación	Ventajas	Limitaciones
Filtros de arena	Remoción de materia orgánica suspendida y bacterias.	Bajo costo. Operación sencilla.	Baja efectividad en agua con elevada turbidez, presencia de algas y color. Requiere grandes superficies.
Filtros de tierras diatomáceas	Remoción de materia orgánica suspendida y bacterias.	Operación sencilla.	Baja efectividad en agua con elevada turbidez, presencia de algas y color.
Filtros de carbón activado	Remoción de compuestos orgánicos.	Bajo costo. Operación sencilla.	No remueve bacterias, metales ni nitratos. Genera residuos. Requiere reposición frecuente.
Microfiltración (tamaño de poro 0,03 a 10 µm)	Remoción de sólidos disueltos y algunas especies de bacterias.	Operación sencilla.	Remoción parcial de virus. Descomposición de la membrana.
Ultrafiltración (0,002 a 0,1 µm)	Remoción parcial de compuestos orgánicos, bacterias y la mayoría de los virus.	Operación sencilla.	Costo elevado de inversión y operación. Descomposición de la membrana.
Nanofiltración (0,001 µm)	Remoción de compuestos orgánicos, bacterias y virus.	Muy efectivo. Barrera absoluta.	Costo elevado de inversión y operación. Descomposición de la membrana. El agua adquiere características corrosivas.
Ósmosis inversa (< 0,001 µm)	Remoción de compuestos orgánicos, bacterias y virus.	Muy efectivo. Barrera absoluta.	Costo elevado de inversión y operación. Descomposición de la membrana. Gran desperdicio de agua. Requiere el manejo de salmuera.
Cloro libre	Desinfección.	Muy efectivo.	Generación de subproductos tóxicos.
Cloramina	Desinfección.	Baja generación de subproductos. Gran poder residual.	Menor poder desinfectante que el del cloro. Requiere tiempos de contacto prolongados.
Ozono	Desinfección.	Efectivo.	Escaso poder residual. Costo elevado de operación.
Radiación UV	Desinfección.	No genera subproductos tóxicos. Emplea tiempos cortos. Manejo sencillo.	No posee efecto residual. Se requieren altas dosis para inactivar quistes de protozoos. No es eficiente para tratar aguas turbias.

I.3.2. Procesos avanzados de oxidación

Como se ha señalado, la conciencia sobre la importancia del adecuado manejo de los recursos del agua ha aumentado de manera notable en los últimos años. Debido a ello, los controles en la calidad del agua se han vuelto más estrictos y la investigación en el campo de nuevas tecnologías para la purificación del agua ha crecido considerablemente (Pera Titus et al., 2004). En muchos casos, los métodos convencionales resultan insuficientes para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado. Dentro de las tecnologías alternativas que se han desarrollado en los últimos 20 años, se encuentran los “procesos avanzados de oxidación” (PAO), los cuales han demostrado ser efectivos en el tratamiento tanto de agua como de suelo y aire contaminados. Estos procesos involucran la generación y el uso de especies oxidantes poderosas y poco selectivas, siendo el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) el principal agente oxidante. En la Tabla I.3. se muestran los potenciales de oxidación de distintas especies en agua (Litter, 2005a).

Tabla I. 3. Potenciales de oxidación de especies oxidantes.

Especie	Potencial de oxidación (eV)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Ozono (O_3)	2,07
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	1,77
Ion permanganato (MnO_4^-)	1,67
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Oxígeno (O_2)	1,23

Según se observa en la tabla, luego del flúor, el radical hidroxilo es el oxidante más enérgico. Cabe mencionar además que la mayoría de los contaminantes ambientales reacciona con el $\cdot\text{OH}$ 10^6 – 10^{12} veces más rápido que con un oxidante convencional como el O_3 .

Según el mecanismo de generación del radical hidroxilo, los PAO pueden clasificarse en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, tal como se muestra en la Tabla I.4 (Litter, 2005a).

Tabla I. 4. Clasificación de los procesos avanzados de oxidación.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino ($\text{O}_3 + \text{OH}^-$)	Fótólisis directa (UV)
Ozonización + catálisis ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)	Fotólisis del agua en UV de vacío (VUV)
Procesos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) y relacionados	Foto-Fenton (UV + H_2O_2 + $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) y relacionados
Oxidación electroquímica	Foto-ozonización (UV + O_3)
Plasma no térmico	UV + H_2O_2
Ultrasonido - Descarga electrohidráulica	Fotocatálisis heterogénea (UV + semiconductor)
Radiólisis γ	
Oxidación en agua subcrítica y supercrítica	Fotosensibilización (UV/visible + colorante)

Los PAO presentan numerosas ventajas sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas contaminadas. Dentro de ellas, podemos citar las siguientes:

- logran la mineralización completa de la mayoría de los contaminantes orgánicos, o su transformación en compuestos inocuos;
- no generan residuos peligrosos que requieran tratamiento posterior, como la ósmosis inversa o la adsorción con carbón activado;

- no producen subproductos tóxicos disueltos como en el caso de la desinfección con cloro;
- como procesos de post-tratamiento, pueden disminuir la concentración de compuestos indeseables generados por otros métodos de purificación;
- como procesos de pre-tratamiento, permiten incrementar la biodegradabilidad de contaminantes refractarios inicialmente al tratamiento biológico.

Debe señalarse que los PAO, a pesar de mostrar altas eficiencias en la degradación de sustancias orgánicas, sólo resultan adecuados para tratar volúmenes pequeños o medios y muestras con bajas concentraciones de contaminantes. De lo contrario, los costos de su aplicación resultarían extremadamente elevados.

Los procesos fotoquímicos, que emplean radiación UV (o visible, en el caso de la fotosensibilización) para generar las especies reactivas, presentan una velocidad de reacción apreciablemente mayor que la misma tecnología en ausencia de radiación. Esta característica permite ahorrar energía y reactivos, y construir sistemas de tratamiento más compactos. Además, la posibilidad de la utilización de radiación solar como fuente primaria de energía (si bien la radiación UV representa sólo un 3–5 % del espectro solar), otorga a estos procesos un significativo valor medioambiental y económico.

I.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea, que se ubica dentro de los PAO fotoquímicos, emplea radiación UV, oxígeno y un sólido semiconductor como catalizador. La absorción de fotones de determinada energía (mayor o igual a la energía de separación entre la banda de valencia y la banda de conducción del catalizador, o *bandgap*) provoca la formación de portadores de carga en el interior de la partícula del semiconductor, los cuales pueden

migrar hacia la superficie y participar de reacciones de oxidación-reducción con especies adsorbidas sobre la partícula, iniciándose así la descomposición de los contaminantes (Herrmann, 1999).

Además de la degradación de sustancias orgánicas, la fotocatalisis heterogénea se aplica a la remoción de contaminantes metálicos y metaloides como el cromo, el mercurio, el cadmio y el arsénico. Estas especies, que pueden estar presentes en el agua por causas naturales o artificiales, son altamente tóxicas, no se biodegradan fácilmente y los métodos convencionales de tratamiento presentan severas restricciones o su costo es muy elevado. El tratamiento fotocatalítico puede convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies menos tóxicas (Litter, 2005b).

La fotocatalisis heterogénea también se ha empleado en procesos de desinfección, para lograr la inactivación de bacterias y virus.

I.4.1. Fotocatalizadores

Un fotocatalizador se define como una sustancia que se activa con la absorción de fotones y que contribuye a acelerar una reacción, sin ser consumida. Los semiconductores han probado ser los fotocatalizadores más adecuados.

El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste en grupos de estados de energía llenos o bandas de valencia (B. V.) y estados de energía vacíos, o bandas de conducción (B. C.). Entre estas bandas existe un rango en el que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía; a este rango se lo denomina *bandgap* (E_g) o banda prohibida. Del valor del *bandgap* dependen las características electrónicas del material: si es mayor a 4 eV se denomina dieléctrico o aislante, si es

cercano o igual a cero se denomina metal, en la situación intermedia se denomina semiconductor. Como se ha mencionado, los catalizadores empleados en fotocatalisis heterogénea son sólidos semiconductores. La absorción de un fotón en un semiconductor aumenta la energía del electrón de la banda de valencia y le permite promoverse a un nivel de energía desocupado de la banda de conducción. Esta característica se denomina fotoconductividad. La Figura I.4. muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y de conducción para distintos semiconductores. Se muestran además los potenciales redox para las cuplas H^+/H_2 y O_2/H_2O referidas al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH).

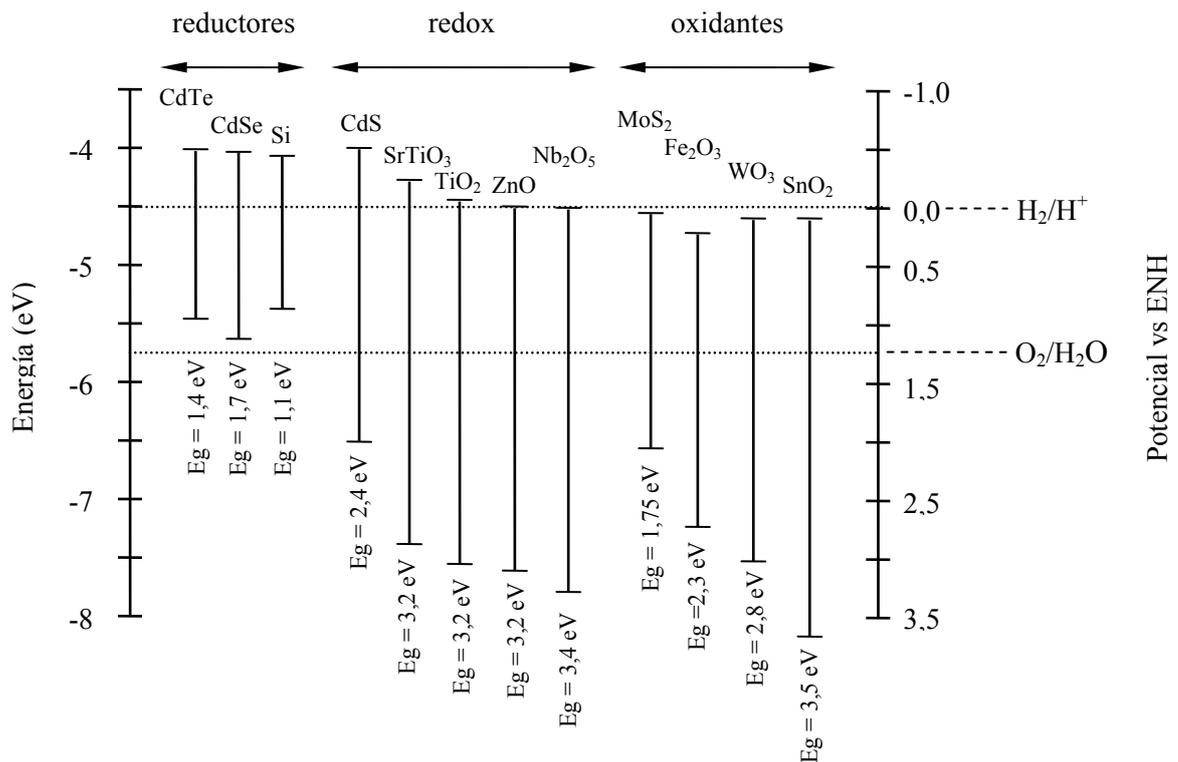


Figura I. 4. Esquema de los potenciales redox de semiconductores (Rodríguez et al., 2005).

Según su capacidad para oxidar o reducir el agua, los semiconductores se pueden clasificar en:

- reductores: pueden producir la reducción del agua y generar H_2 , sin embargo sus potenciales de oxidación son muy débiles para oxidarla. Es el caso del CdTe, CdSe y Si.
- redox: son capaces tanto de oxidar como de reducir el agua. Como ejemplos encontramos al CdS, SrTiO₃, TiO₂, ZnO y Nb₂O₅.
- oxidantes: pueden producir la oxidación del agua y generar O₂ pero no son capaces de reducirla. Es el caso del MoS₂, Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂.

I.4.2. Dióxido de titanio

Los semiconductores que han sido utilizados en aplicaciones medioambientales comprenden al TiO₂, SrTiO₃, SiO₂, ZnO y CdS, entre otros. Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO₂) es el fotocatalizador más estudiado debido a las ventajas que presenta sobre los demás semiconductores, tales como su resistencia a la fotocorrosión, su bajo costo y su alta eficiencia.

La banda de valencia del TiO₂ comprende los orbitales 2p del oxígeno, mientras que la banda de conducción está formada por los orbitales 3d del titanio. El dióxido de titanio presenta tres formas cristalinas naturales: rutilo, anatasa y brookita. Las estructuras de estos cristales se muestran en la Figura I.5.

La forma anatasa es la que presenta mayor actividad fotocatalítica. La energía de *bandgap* del dióxido de titanio anatasa es de 3.2 eV. Es decir que la energía del fotón para superar el *bandgap* y excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción puede ser provista por radiación de longitud menor a 387,5 nm.

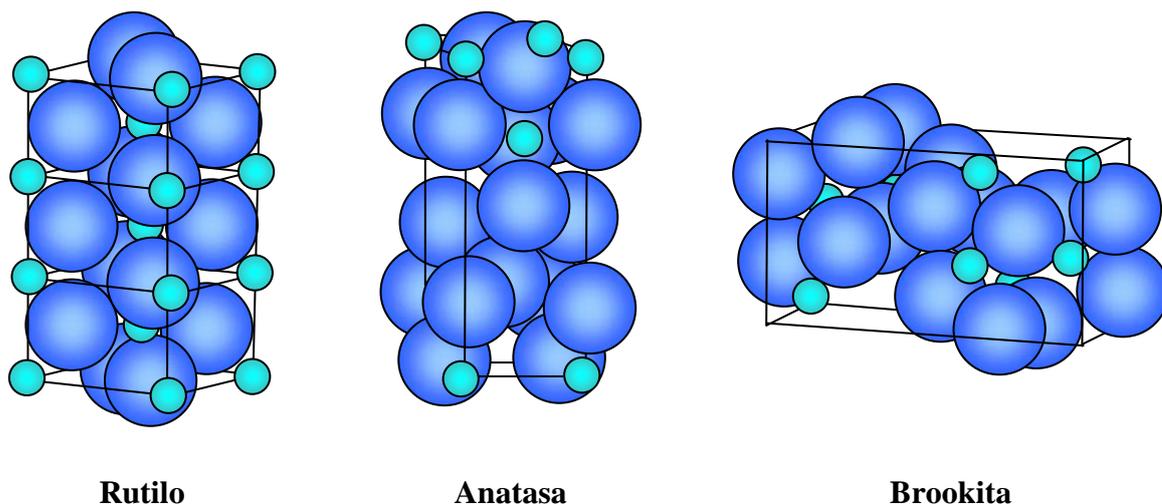


Figura I. 5. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio. Las esferas grandes representan los átomos de oxígeno; las esferas pequeñas representan los átomos de titanio.

Cuando el electrón es promovido a la banda de conducción, deja un hueco o vacancia en la banda de valencia. Los huecos tienen el efecto de una carga positiva. La combinación del electrón en la banda de conducción (e^-_{BC}) y del hueco en la banda de valencia (h^+_{BV}) se denomina par electrón-hueco. Este par electrón-hueco puede participar de reacciones redox en la superficie de la partícula de TiO_2 , tal como se esquematiza en la Figura I.6.

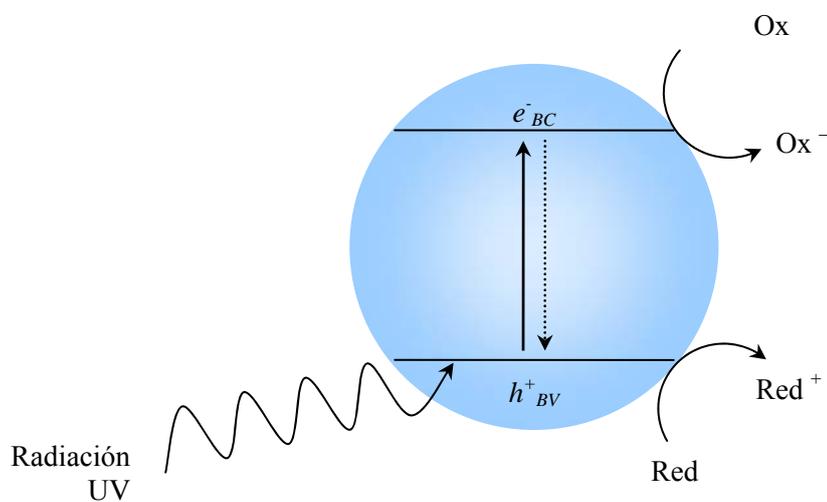


Figura I. 6. Esquema del proceso fotocatalítico en una partícula de TiO_2 .

Además de su uso como catalizador, el dióxido de titanio es el pigmento blanco más utilizado en la industria debido a sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su inocuidad. Otorga blancura y opacidad, y se lo emplea en la industria de la pintura, de recubrimientos, en la industria cerámica, plástica, del papel y de fibras sintéticas. También, debido a su propiedad de absorber la radiación UV, se utiliza en la industria cosmética para la fabricación de protectores solares, jabones, cremas, pastas de dientes, etc.

Las principales propiedades del dióxido de titanio anatasa se sintetizan en la Tabla I.5.

Tabla I.5. Propiedades físicas del dióxido de titanio anatasa.

Propiedad	Valor
Densidad	3,84 g cm ⁻³
Porosidad	0 %
Índice de refracción	2,49
Resistividad (25 C)	10 ¹² ohm cm

I.5. Degradación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea

La literatura publicada acerca de la eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea es considerablemente extensa y ha sido sintetizada en varios trabajos de revisión a lo largo de los últimos años (Hoffmann et al. 1995; Herrmann, 1999; Alfano et al., 2000; Blake, 2001; Malato et al., 2002). La fotocatalisis en medio acuoso se aplica satisfactoriamente a la degradación de una amplia variedad de compuestos orgánicos, como herbicidas, pesticidas, tinturas, colorantes, fenoles y derivados, compuestos halocarbonados y alcoholes. Específicamente en el caso de los clorofenoles, se ha investigado el efecto de numerosos parámetros sobre la velocidad de degradación, tales como la concentración inicial de sustrato, la carga de catalizador, la intensidad y longitud

de onda de la radiación, la temperatura, el pH y la concentración de oxígeno disuelto (Ku et al., 1996; Stafford et al., 1997; Rideh et al., 1997; Doong et al., 2001).

La mayor parte de las expresiones cinéticas disponibles en la bibliografía sobre los procesos fotocatalíticos en medio acuoso se basan en el planteo de ecuaciones empíricas con parámetros ajustables a los resultados experimentales, sin realizar una derivación mecanística de la velocidad de reacción ni tener en cuenta la influencia del campo de radiación sobre la misma. Existen escasas contribuciones centradas en la obtención de expresiones cinéticas intrínsecas para estos procesos, es decir, independientes del dispositivo utilizado y de las condiciones experimentales, y que muestren en forma explícita la dependencia de la velocidad de reacción fotocatalítica con la velocidad de absorción de fotones (Alfano et al., 1997; Almquist y Biswas, 2001; Brandi et al., 2002).

I.6. Objetivos de la Tesis y metodología de trabajo

I.6.1. Objetivos

El objetivo general de la presente Tesis es el modelado de la degradación de un contaminante orgánico en medio acuoso empleando reactores fotocatalíticos de lecho suspendido. Los objetivos específicos se refieren a la obtención de una expresión cinética intrínseca para la degradación de 4-clorofenol por fotocatalisis heterogénea en un reactor escala laboratorio, y su posterior aplicación en un reactor simulador solar fotocatalítico de mayor tamaño, de diferente geometría y modo de operación, con el fin de verificar la utilidad del modelo para llevar a cabo un cambio de escala del proceso.

I.6.2. Metodología de trabajo

1. Estudio de la bibliografía existente acerca de las características físico-químicas y de toxicidad del 4-CP, como así también de los posibles intermediarios de la reacción de degradación, y análisis de los trabajos previos de aplicación de fotocatalisis heterogénea para la destrucción de 4-CP.

2. Diseño, construcción y montaje del reactor fotocatalítico escala laboratorio para llevar a cabo los ensayos de degradación. El reactor posee un diseño especial que permite realizar el estudio cinético empleando diferentes espesores ópticos.

3. Modelado de la reacción de destrucción del contaminante disuelto en agua, utilizando radiación UV y dióxido de titanio como catalizador. Esta etapa comprende el desarrollo de un modelo cinético para la degradación del 4-CP y de sus intermediarios, a partir de un esquema de reacción extraído de la bibliografía específica.

4. Modelado del reactor fotocatalítico escala laboratorio. Comprende: (i) la adopción del tipo y modo de operación del fotorreactor, (ii) el planteo y la resolución de los balances de materia para las especies involucradas en el proceso, (iii) la incorporación de la expresión cinética obtenida en la etapa previa y (iv) el modelado del campo de radiación en el reactor. La resolución del campo de radiación resulta indispensable para la obtención de una expresión cinética intrínseca, ya que el inicio de la reacción fotocatalítica involucra la absorción de fotones. Esta etapa requiere el conocimiento de las propiedades ópticas del sistema, para lo cual se realizó un estudio previo de los parámetros ópticos de las suspensiones de TiO_2 .

5. Desarrollo de técnicas de análisis específicas para la detección y cuantificación del contaminante, de los compuestos intermediarios y de otras especies indicadoras del avance de la reacción.

6. Estimación de los parámetros cinéticos del modelo en base a datos experimentales. Incluye las siguientes actividades: (i) corridas experimentales modificando las variables operativas del proceso, (ii) análisis de las muestras para diferentes niveles de degradación del sistema sustrato/intermediarios, y (iii) estimación de parámetros cinéticos empleando un método de optimización que minimice el error entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales.

7. Aplicación del modelo cinético obtenido a un reactor fotocatalítico de lecho suspendido de mayor tamaño y diferente geometría. Esta etapa involucra el modelado de un reactor simulador solar escala banco, con la correspondiente resolución del balance de radiación y de los balances de materia para las especies químicas involucradas, empleando la expresión cinética obtenida en el reactor escala laboratorio. A fin de validar el modelo, se realizaron corridas experimentales bajo diferentes condiciones operativas.

8. Análisis de los resultados, discusión y conclusiones de la Tesis doctoral.

En la Figura I.7 se presenta un esquema que resume la metodología empleada.

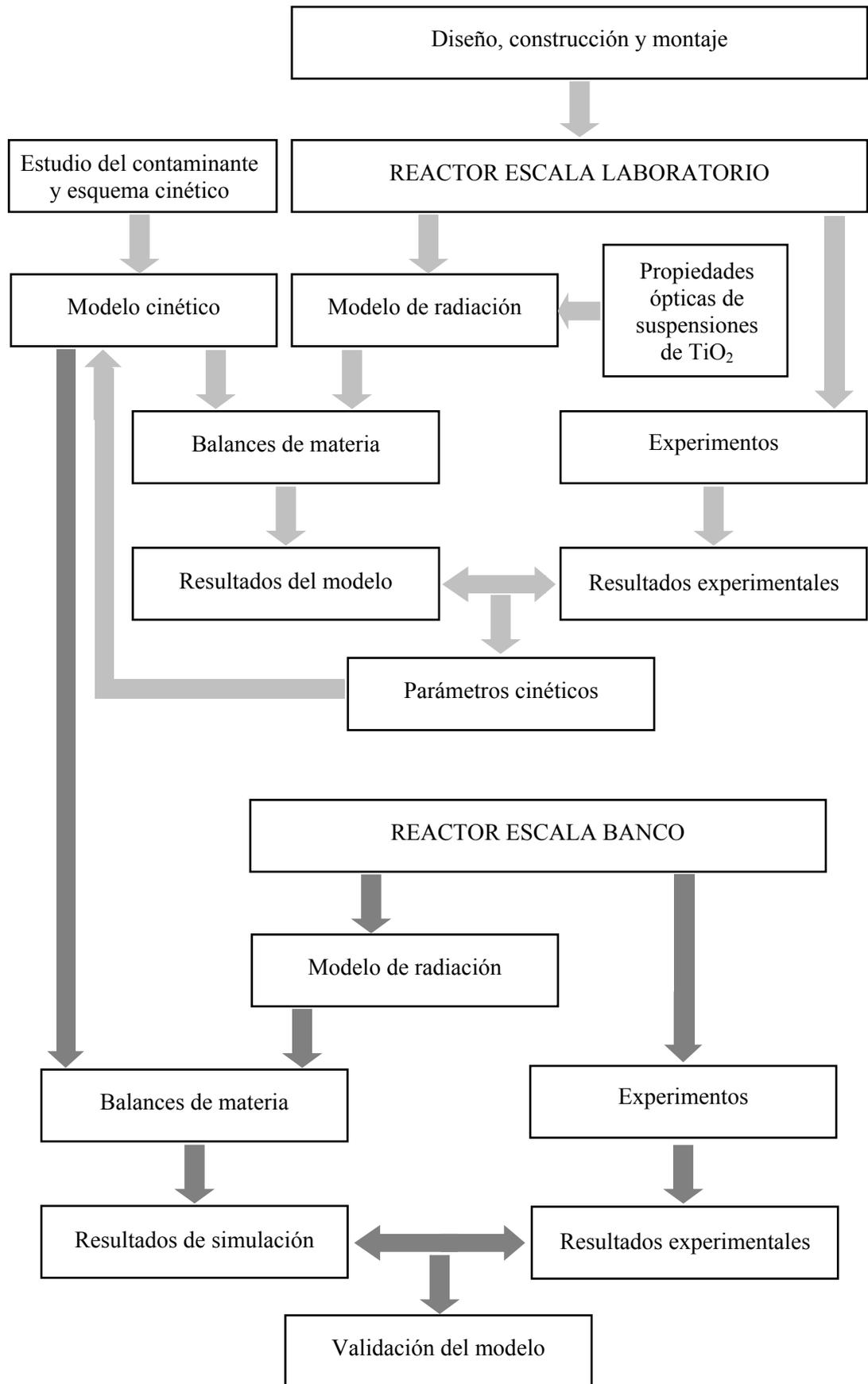


Figura I.7. Esquema de la metodología de trabajo.

CAPÍTULO II. PROPIEDADES ÓPTICAS DE SUSPENSIONES DE DIÓXIDO DE TITANIO

La evaluación del campo de radiación en el interior de los fotorreactores constituye una etapa central en el estudio de las reacciones fotocatalíticas. En los reactores de lecho suspendido, la complejidad de esta tarea reside en la existencia simultánea de los fenómenos de absorción y dispersión de radiación. La aplicación de la ecuación de transferencia de energía radiante (ETR) al sistema en estudio constituye un método riguroso para obtener la distribución espacial y direccional de las intensidades de radiación. Para resolver la ETR, es necesario conocer previamente las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 . Estas propiedades son el coeficiente de absorción, el coeficiente de dispersión y la función de fase de la dispersión.

En el presente capítulo se realiza una breve introducción acerca de los fundamentos y propiedades de la radiación en un medio participativo con absorción y dispersión, y la correspondiente derivación de la ETR. Posteriormente, se detalla el método empleado para determinar las propiedades ópticas de suspensiones de TiO_2 y se presentan los resultados obtenidos.

II.1. Intensidad de radiación en un medio

La *intensidad* de radiación es una cantidad fundamental utilizada para describir la energía transmitida por un rayo en una dada dirección por unidad de tiempo. Se define como la cantidad de energía radiante que atraviesa un área local dA , por unidad de tiempo, por unidad de área proyectada y por unidad de ángulo sólido (Figura II.1) (Siegel y Howell, 2002; Özişik, 1973).

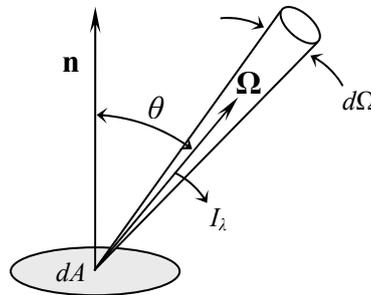


Figura II.1. Geometría para la definición de intensidad en un medio.

El área proyectada se forma tomando el área que atraviesa la energía y proyectándola en la dirección normal a la dirección de la radiación ($dA \cos \theta$). El ángulo sólido elemental ($d\Omega$) está centrado en la dirección de la radiación (Ω) y tiene su origen en dA . La *intensidad espectral* I_λ en una longitud de onda λ representa la intensidad por unidad de intervalo de longitudes de onda alrededor de λ :

$$I_\lambda = \lim_{dA, d\Omega, d\lambda, dt \rightarrow 0} \left[\frac{dE_\lambda}{dA \cos \theta d\Omega d\lambda dt} \right] \quad (\text{II.1})$$

II.2. Ecuación de transferencia de energía radiante

La ecuación de transferencia de energía radiante (ETR) describe 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). Para evaluar el campo de radiación en un reactor fotocatalítico, puede despreciarse la contribución por emisión debido a que el proceso se realiza a temperatura ambiente (Cassano et al., 1995).

Consideremos la intensidad de radiación espectral $I_\lambda(s)$ a lo largo del camino s en un medio que absorbe y dispersa radiación, tal como se muestra en la Figura II.2.

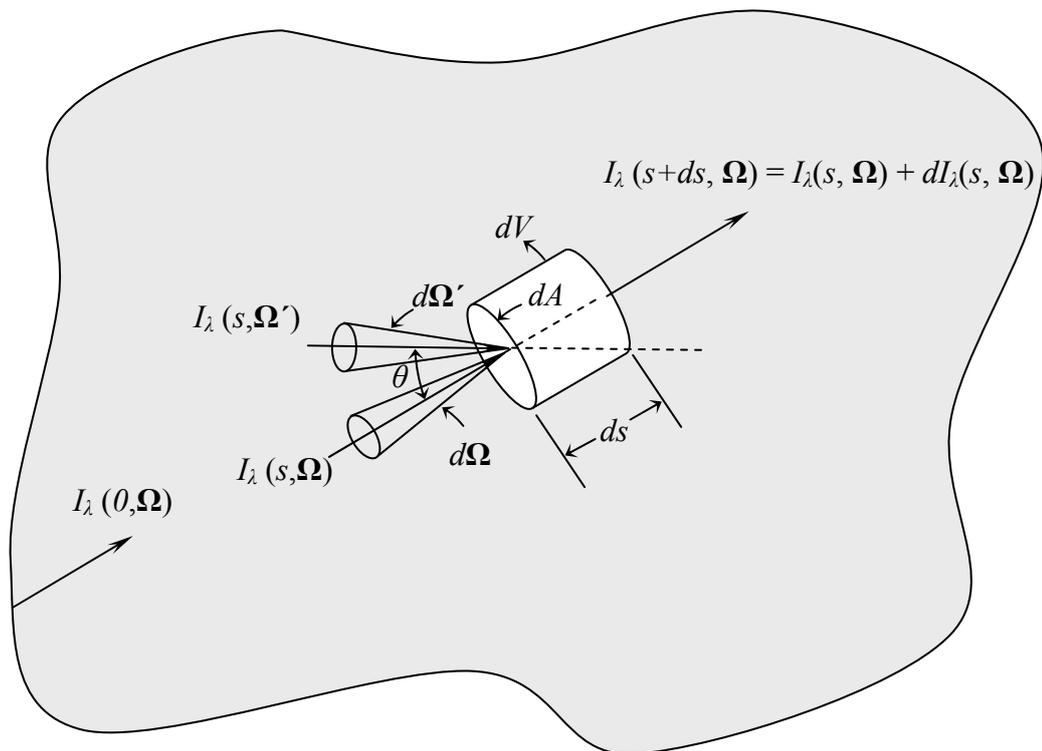


Figura II.2. Cambios en la intensidad de radiación al atravesar un medio absorbente y dispersivo.

Dicha intensidad será atenuada por la *absorción* al recorrer la distancia ds ,

$$dI_{\lambda,a}(s, \mathbf{\Omega}) = -\kappa_{\lambda}(s)I_{\lambda}(s, \mathbf{\Omega})ds \quad (\text{II.2})$$

Es decir que la cantidad $dI_{\lambda,a}(s, \mathbf{\Omega})$ denota la disminución de la intensidad incidente, $I_{\lambda}(s, \mathbf{\Omega})$, debido a la absorción. $\kappa_{\lambda}(s)$ es el coeficiente de absorción volumétrico espectral, que representa la fracción de la radiación incidente que absorbe el medio por unidad de longitud a lo largo del camino s , y tiene unidad de $(\text{longitud})^{-1}$.

Cuando un fotón se encuentra con una o más partículas, puede sufrir un cambio en su dirección y una pérdida o ganancia de energía. La *dispersión* puede clasificarse en: *elástica*, en la cual la energía del fotón no es modificada por la dispersión; e *inelástica*, cuando la energía del fotón cambia. La dispersión de mayor importancia en ingeniería es esencialmente elástica, por lo tanto sólo consideraremos este caso (Siegel y Howell, 2002). A su vez, la dispersión puede ser *isotrópica*, cuando la dispersión en cualquier dirección es igualmente probable; y *anisotrópica*, en la cual existe una distribución determinada de las direcciones de dispersión.

La atenuación de la intensidad debida a la dispersión puede escribirse como

$$dI_{\lambda,dp}(s, \mathbf{\Omega}) = -\sigma_{\lambda}(s)I_{\lambda}(s, \mathbf{\Omega})ds \quad (\text{II.3})$$

donde $dI_{\lambda,dp}(s, \mathbf{\Omega})$ indica la disminución de la intensidad incidente, $I_{\lambda}(s, \mathbf{\Omega})$, debido a la dispersión en todas las direcciones. El coeficiente de dispersión volumétrico espectral, $\sigma_{\lambda}(s)$, representa la fracción de la radiación incidente que dispersa el medio en todas las direcciones, por unidad de longitud a lo largo del camino s . También tiene unidad de $(\text{longitud})^{-1}$.

A su vez, la intensidad de radiación puede incrementarse por la contribución de la radiación que proviene de otras direcciones y, debido a la dispersión, se incorpora en su misma dirección. Para computar dicha contribución, consideremos la radiación que incide

en la dirección Ω' en la Figura II.2. La intensidad dispersada en la dirección Ω proveniente de Ω' se define como la energía dispersada en esa dirección por unidad de ángulo sólido de la radiación dispersada $d\Omega$ y por unidad de área normal y ángulo sólido de la radiación incidente en Ω' :

$$dI_{\lambda,dg}(s, \Omega' \rightarrow \Omega) = \frac{\text{energía espectral dispersada en la dirección } \Omega}{d\Omega dA \cos\theta d\Omega' d\lambda} \quad (\text{II.4})$$

La función de fase $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ describe la distribución angular de la radiación dispersada. Relaciona la magnitud $dI_{\lambda,dg}(s, \Omega' \rightarrow \Omega)$ con la intensidad dispersada en todas las direcciones $dI_{\lambda,dp}(s, \Omega')$,

$$dI_{\lambda,dg}(s, \Omega' \rightarrow \Omega) = dI_{\lambda,dp}(s, \Omega') \frac{p(\Omega' \rightarrow \Omega)}{4\pi} \quad (\text{II.5})$$

La intensidad $I_{\lambda}(s, \Omega')$, cuando atraviesa el volumen elemental dV , recorre el camino $ds/\cos\theta$. Entonces, la intensidad proveniente de Ω' y dispersada en la dirección Ω está dada por

$$dI_{\lambda,dg}(s, \Omega' \rightarrow \Omega) = \sigma_{\lambda}(s) I_{\lambda}(s, \Omega') \frac{ds}{\cos\theta} \frac{p(\Omega' \rightarrow \Omega)}{4\pi} \quad (\text{II.6})$$

Según la expresión (II.4),

$$\left(\begin{array}{l} \text{energía espectral} \\ \text{dispersada en la dirección } \Omega \end{array} \right) = dI_{\lambda,dg}(s, \Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega dA \cos\theta d\Omega' d\lambda \quad (\text{II.7})$$

Introduciendo la ecuación (II.6) en la ecuación (II.7), resulta

$$\left(\begin{array}{l} \text{energía espectral} \\ \text{dispersada en la dirección } \Omega \end{array} \right) = \sigma_{\lambda}(s) I_{\lambda}(s, \Omega') ds \frac{p(\Omega' \rightarrow \Omega)}{4\pi} d\Omega dA d\Omega' d\lambda \quad (\text{II.8})$$

Dividiendo la ecuación (II.8) por $d\Omega dA d\lambda$, la contribución de esta energía dispersada a la intensidad espectral en la dirección Ω es $\sigma_{\lambda}(s) I_{\lambda}(s, \Omega') ds [p(\Omega' \rightarrow \Omega)/4\pi] d\Omega'$. Para tener en cuenta las contribuciones por

dispersión provenientes de las intensidades incidentes desde todas las direcciones, se debe integrar sobre todo $d\Omega'$. Finalmente, el incremento de intensidad en la dirección Ω debido a la dispersión es

$$dI_{\lambda,dg}(s, \Omega) = \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{4\pi} ds \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_{\lambda}(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega' \quad (\text{II.9})$$

Teniendo en cuenta la pérdida de intensidad por absorción y dispersión, y la ganancia por dispersión en la dirección considerada, el cambio en la intensidad $I_{\lambda}(s, \Omega)$ al atravesar ds está dado por

$$dI_{\lambda}(s, \Omega) = dI_{\lambda,a}(s, \Omega) + dI_{\lambda,dp}(s, \Omega) + dI_{\lambda,dg}(s, \Omega) \quad (\text{II.10})$$

Introduciendo las ecuaciones (II.2), (II.3) y (II.9) en la ecuación (II.10), y reordenando, resulta

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_{\lambda}(s)I_{\lambda}(s, \Omega) - \sigma_{\lambda}(s)I_{\lambda}(s, \Omega) + \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{4\pi} \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_{\lambda}(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega' \quad (\text{II.11})$$

El coeficiente de extinción espectral β_{λ} representa la suma del coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión,

$$\beta_{\lambda}(s) = \kappa_{\lambda}(s) + \sigma_{\lambda}(s) \quad (\text{II.12})$$

Por lo tanto, los términos de atenuación por absorción y dispersión pueden combinarse, y la ecuación (II.11) se escribe como

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} + \beta_{\lambda}(s)I_{\lambda}(s, \Omega) = \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{4\pi} \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_{\lambda}(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega) d\Omega' \quad (\text{II.13})$$

El albedo espectral, ω_{λ} , se define como el cociente entre el coeficiente de dispersión y el coeficiente de extinción,

$$\omega_{\lambda}(s) \equiv \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{\beta_{\lambda}(s)} = \frac{\sigma_{\lambda}(s)}{\kappa_{\lambda}(s) + \sigma_{\lambda}(s)} \quad (\text{II.14})$$

Para un medio exclusivamente dispersivo $\omega_\lambda \rightarrow 1$, mientras que en un medio donde sólo existe absorción, $\omega_\lambda \rightarrow 0$. Introduciendo ω_λ en la ecuación (II.13) resulta

$$\frac{1}{\beta_\lambda(s)} \frac{dI_\lambda(s, \mathbf{\Omega})}{ds} + I_\lambda(s, \mathbf{\Omega}) = \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_\lambda(s, \mathbf{\Omega}') p(\mathbf{\Omega}' \rightarrow \mathbf{\Omega}) d\Omega' \quad (\text{II.15})$$

El término del lado derecho de la ecuación anterior se denomina función o término fuente, $S_\lambda(s, \mathbf{\Omega})$. Por consiguiente, la ETR puede escribirse como

$$\frac{1}{\beta_\lambda(s)} \frac{dI_\lambda(s, \mathbf{\Omega})}{ds} + I_\lambda(s, \mathbf{\Omega}) = S_\lambda(s, \mathbf{\Omega}) \quad (\text{II.16})$$

La ecuación (II.16) se denomina forma diferencial de la ETR, aunque se trata en realidad de una ecuación íntegro-diferencial, ya que $I_\lambda(s, \mathbf{\Omega})$ se encuentra dentro de la integral de la función fuente. A su vez, la ecuación (II.16) puede integrarse formalmente a lo largo del camino s en la dirección $\mathbf{\Omega}$, con la condición de contorno $I_\lambda(s, \mathbf{\Omega}) = I_{0,\lambda}$ en $s = s_0$:

$$I_\lambda(s, \mathbf{\Omega}) = I_{0,\lambda} \exp\left[-\int_{s_0}^s \beta_\lambda(s') ds'\right] + \int_{s_0}^s \beta_\lambda(s') S_\lambda(s', \mathbf{\Omega}) \exp\left[-\int_{s'}^s \beta_\lambda(s'') ds''\right] ds' \quad (\text{II.17})$$

La ecuación (II.17) recibe el nombre de forma integral de la ETR.

II.2.1. Resolución de la ecuación de transferencia de energía radiante

La solución de la ETR proporciona los valores de intensidad de radiación $I_\lambda(s, \mathbf{\Omega})$ en un medio para cada punto espacial, cada dirección y cada intervalo de longitudes de onda. Existen numerosos métodos para resolver la ETR, los cuales pueden clasificarse según la forma de la ecuación que se emplee (Siegel y Howell, 2002): forma diferencial (ecuación (II.16)) o forma integral (ecuación (II.17)). Dentro de los métodos utilizados para resolver la forma diferencial de la ETR, se encuentran: el Método de la ordenada

discreta o Método S_N , el Método de los armónicos esféricos o Método P_N , la aproximación de Schuster-Schwarzshild y el Método de los dos flujos. Los métodos para resolver la forma integral de la ETR pueden a su vez clasificarse en: aproximados (Aproximación de medio frío, Aproximación de medio transparente, etc.), determinísticos (Método de volúmenes finitos, Método de elementos finitos y diferencias finitas) y estocásticos (Método de Monte Carlo, Cadenas de Markov).

El método empleado en la presente Tesis para resolver la ETR es el Método de la ordenada discreta (MOD), en el cual la variable angular Ω se discretiza en un número determinado de direcciones, y luego la ETR se escribe para cada dirección, incluyendo términos acoplados que describen redistribuciones angulares. Este método permite resolver con un alto grado de exactitud una amplia variedad de problemas de transferencia de radiación, incluyendo geometrías multidimensionales, en coordenadas rectangulares, esféricas y cilíndricas. Los pasos más importantes del MOD pueden resumirse de la siguiente forma (Duderstadt y Martin, 1979):

- (i) Se selecciona un conjunto de M direcciones discretas Ω_m , $m = 1, 2, \dots, M$ y los correspondientes pesos para la integración numérica sobre los ángulos:

$$w_1, w_2, \dots, w_M.$$

- (ii) Se evalúa la ETR en cada dirección discreta Ω_m :

$$\frac{1}{\beta_\lambda(s)} \frac{dI_\lambda(s, \Omega_m)}{ds} + I_\lambda(s, \Omega_m) = \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega_m) d\Omega' \quad (\text{II.18})$$

- (iii) El término integral se expresa como una sumatoria, empleando las direcciones y los pesos elegidos en el paso (i):

$$\int_{\Omega'=0}^{4\pi} I_\lambda(s, \Omega') p(\Omega' \rightarrow \Omega_m) d\Omega' \cong \sum_{n=1}^M w_n I_\lambda(s, \Omega_n) p(\Omega_n \rightarrow \Omega_m) \quad (\text{II.19})$$

- (iv) Se elige una malla espacial discreta, y el término diferencial se representa como una diferencia finita en los puntos discretos espaciales $s_r = 1, 2, \dots, R$.

Se obtiene de esta forma un sistema de ecuaciones algebraicas para cada ángulo y cada punto de la malla discreta, que puede resolverse numéricamente con las condiciones de contorno adecuadas. Sin embargo, como las ecuaciones del sistema se encuentran acopladas por el término fuente (para resolver una dada dirección, es necesario conocer las intensidades en el resto de las direcciones posibles), se debe proponer un esquema de resolución iterativo que continúe hasta que se alcance un determinado criterio de convergencia.

II.3. Determinación de las propiedades ópticas

Para resolver la ETR, es necesario conocer previamente los parámetros ópticos κ_λ , σ_λ y la función de fase. Se desarrolló entonces un método experimental que permite evaluar las propiedades ópticas de las suspensiones acuosas de TiO_2 en función de la longitud de onda de la radiación incidente (Satuf et al., 2005). El método involucra tres etapas: (i) mediciones espectrofotométricas de transmitancia y reflectancia difusa de suspensiones de dióxido de titanio, (ii) solución de la ETR en la celda de medición y (iii) aplicación de un procedimiento de regresión no lineal multiparamétrico a fin de ajustar las predicciones del modelo con los datos experimentales.

II.3.1. Procedimiento experimental

Se evaluaron tres marcas comerciales de TiO_2 : Aldrich (99,9+% anatasa, cat. 23203-3, lote 10908DZ), Degussa P25 (\approx 75% anatasa–25% rutilo, lote RV 2130) y

Hombikat UV 100 (anatasa, lote IF 9308/53). Para preparar las suspensiones acuosas de TiO_2 , se secaron previamente los catalizadores en polvo a 150 C durante 12 horas. Luego, se dispersó el TiO_2 en agua ultra pura y las suspensiones resultantes se sometieron a ultrasonido por 1 hora. Las mismas se mantuvieron en agitación mecánica hasta el momento de la medición. Las muestras analizadas contenían una concentración de catalizador dentro del rango $0,2 \times 10^{-3}$ a $2,0 \times 10^{-3}$ g cm^{-3} .

Cuando las partículas de TiO_2 se dispersan en agua, forman aglomerados. Los diámetros de las partículas y de los correspondientes aglomerados para cada marca de catalizador se muestran en la Tabla II.1. Estos resultados fueron obtenidos por Cabrera et al. (1996) al pH natural de las suspensiones (pH = 6,5).

Tabla II.1. Diámetros de partículas y aglomerados para diferentes marcas de TiO_2 (pH 6,5).

Muestra	d_p (nm)	d_a (nm)
Aldrich	150–200	300
Degussa	30–90	700
Hombikat	80–100	900

II.3.2. Coeficiente de extinción

Para determinar el coeficiente de extinción β_λ , se realizaron mediciones espectrofotométricas de absorbancia (ABS_λ) de las suspensiones de TiO_2 en la región UV, empleando cubetas de cuarzo de 5 mm de paso óptico. A fin de evitar la llegada al detector de los rayos dispersados por las partículas y minimizar la ganancia de radiación por dispersión, se colocó una rendija vertical de 1,5 mm de ancho delante del detector. De esta manera, aplicando la ecuación (II.16) a la celda de medición, es posible despreciar el

término fuente $S_\lambda(s, \Omega)$ y calcular directamente el valor de β_λ , ya que sólo se cuantifica la fracción de la intensidad incidente que se *pierde* por absorción y dispersión al atravesar el paso óptico de la celda (L).

$$dI_\lambda = -\beta_\lambda I_\lambda ds \quad (\text{II.20})$$

$$\int_{I_\lambda(0)}^{I_\lambda(L)} \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = -\beta_\lambda \int_0^L ds \quad (\text{II.21})$$

$$-\ln\left(\frac{I_{L,\lambda}}{I_{0,\lambda}}\right) = -2,303 \log\left(\frac{I_{L,\lambda}}{I_{0,\lambda}}\right) = \beta_\lambda L \quad (\text{II.22})$$

Dado que

$$ABS_\lambda = -\log\left(\frac{I_\lambda}{I_{0,\lambda}}\right) \quad (\text{II.23})$$

el coeficiente de extinción se calcula como

$$\beta_\lambda = \frac{2.303 ABS_\lambda}{L} \quad (\text{II.24})$$

Se denomina coeficiente de extinción específico, β_λ^* , al coeficiente de extinción por unidad de concentración másica de catalizador C_m . Para obtener β_λ^* , se aplicó una regresión lineal estándar a las curvas β_λ vs. C_m para cada longitud de onda evaluada (Cabrera et al., 1996).

II.3.3. Mediciones de reflectancia y transmitancia difusa

Para determinar el coeficiente de dispersión y la función de fase, se realizaron mediciones independientes de reflectancia y transmitancia difusas de las suspensiones de TiO_2 . Paralelamente, se resolvió la ETR en la celda de medición, de manera de obtener valores teóricos de reflectancia y transmitancia difusas, empleando valores estimativos de

los parámetros desconocidos (σ_λ y p). Mediante un algoritmo de optimización, se obtuvieron luego los parámetros ópticos que minimizan la diferencia entre los datos experimentales y los valores teóricos.

Las mediciones de reflectancia y transmitancia difusa de las suspensiones fueron realizadas en un espectrofotómetro Optronic OL serie 750, equipado con una esfera integradora OL 740-70, cuyas fotografías se presentan en la Figura II.3a y b, respectivamente. En la Figura II.4 se esquematiza una vista superior del sistema de medición, que incluye la fuente de radiación, el monocromador y el accesorio de la esfera integradora. La esfera está recubierta de politetrafluoretileno (PTFE), y posee dos aberturas: un puerto para la muestra a medir (puerto de muestra) y un puerto para la muestra de referencia (puerto de comparación). El detector se encuentra ubicado en la parte superior de la esfera. Este accesorio cuenta también con un compartimento para mediciones de transmitancia difusa.



(a)



(b)

Figura II.3. (a) Fotografía del espectrofotómetro Optronic OL serie 750.

(b) Detalle del accesorio de la esfera integradora.

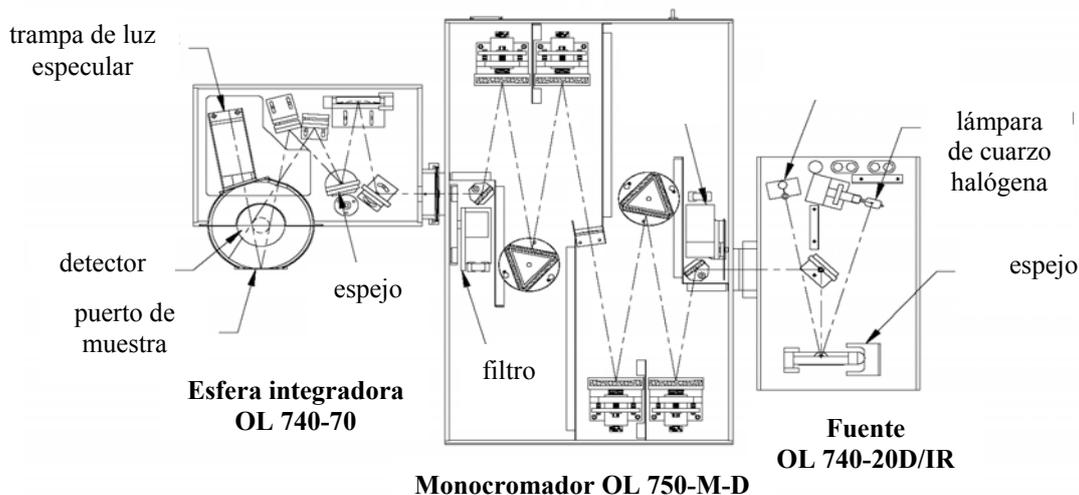


Figura II.4. Vista superior esquemática del espectrofotómetro Optronic OL serie 750.

A fin de trabajar en el rango de mínimo error instrumental, se utilizaron celdas rectangulares de cuarzo con un paso óptico de 1 mm para las mediciones transmitancia difusa, y de 5 mm para reflectancia difusa. Las lecturas se realizaron en la región UV, entre 295 y 405 nm, a intervalos de 5 nm.

Las configuraciones de la esfera integradora empleadas para cada tipo de medición se muestran esquemáticamente en la Figura II.5. 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 II.5a). Para medir la reflectancia de la muestra de catalizador, 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 II.5b). 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. 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 compartimento para transmitancia vacío (Figura II.5c). Para medir la transmitancia de las muestras, la celda con la suspensión de catalizador se colocó en el compartimento correspondiente (Figura II.5d).

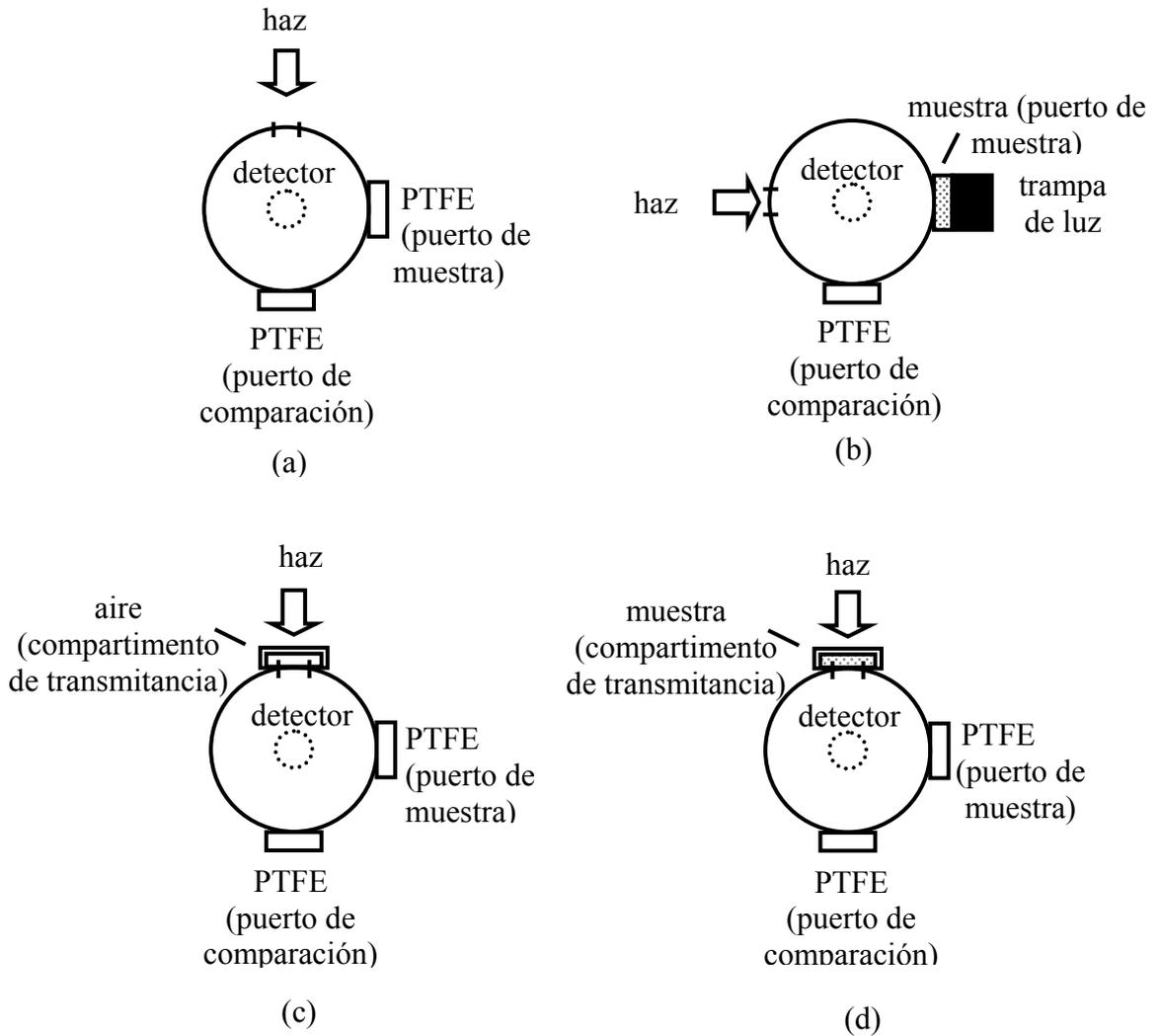
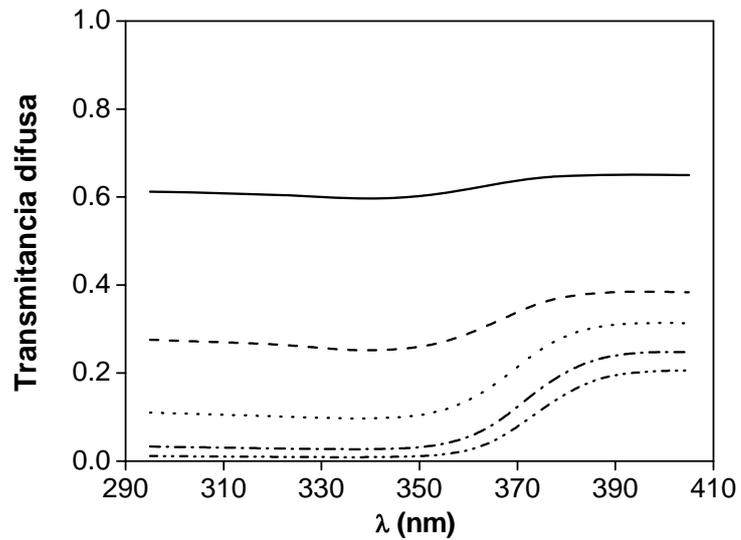
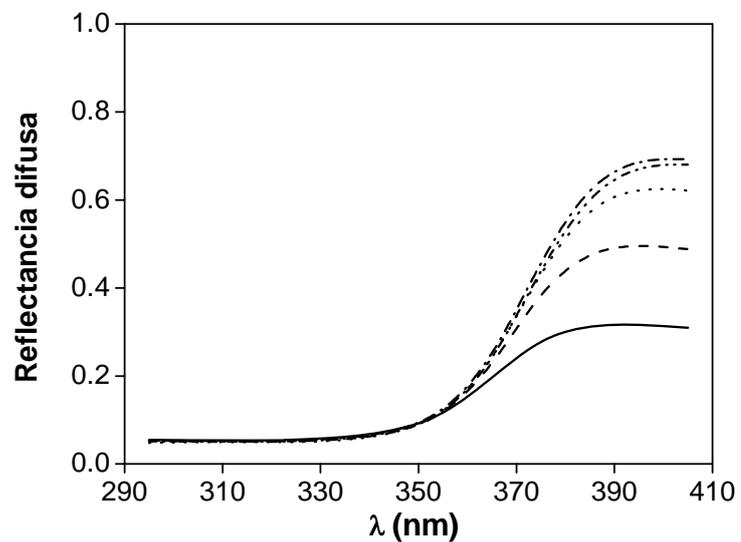


Figura II.5. Configuraciones de la esfera integradora: (a) y (b), mediciones de reflectancia; (c) y (d), mediciones de transmitancia.

La Figura II.6 muestra los espectros obtenidos de transmitancia y reflectancia difusa de las suspensiones de TiO₂ marca Aldrich, en el rango de concentraciones estudiado.



(a)



(b)

Figura II.6. Resultados de las mediciones espectrofotométricas de suspensiones de TiO₂ marca Aldrich. (a) Transmitancia difusa. (b) Reflectancia difusa.

(—): $0,2 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (····): $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$;
(-·-·): $1,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (-·-·): $2,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

II.3.4. Modelo de radiación en la celda de medición

La ETR para un medio participativo, con absorción y dispersión, puede escribirse como

$$\frac{1}{\beta_\lambda(s)} \frac{dI_\lambda(s, \varphi, \theta)}{ds} + I_\lambda(s, \varphi, \theta) = \frac{\omega_\lambda(s)}{4\pi} \int_{\varphi'=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} I_\lambda(s, \varphi', \theta') p(\mathbf{\Omega}' \cdot \mathbf{\Omega}) \sin\theta' d\theta' d\varphi' \quad (\text{II.25})$$

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

La celda rectangular empleada para las mediciones espectrofotométricas puede representarse como planos paralelos infinitos con simetría azimutal, como se muestra en la Figura II.7. Por lo tanto, se aplica un modelo de transporte de radiación unidimensional (x en el espacio) - unidireccional (θ en la dirección de propagación) para resolver la ETR en la celda.

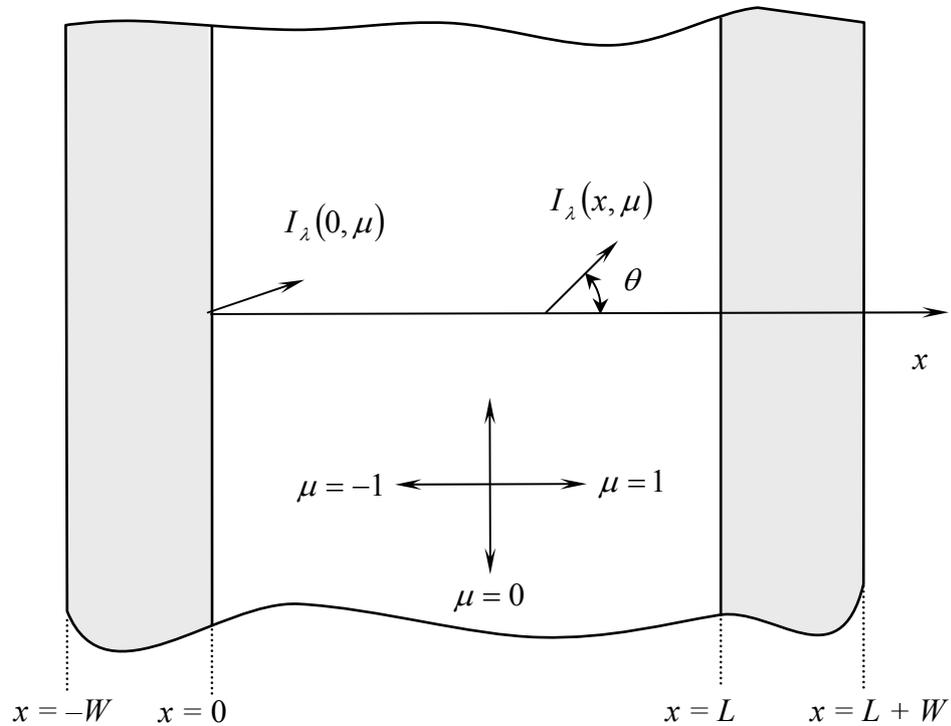


Figura II.7. Sistema coordenado para el modelo de radiación unidimensional-unidireccional en la celda espectrofotométrica.

La derivada direccional d/ds puede expresarse en términos de derivada parcial con respecto a la coordenada espacial x :

$$\frac{d}{ds} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{dx}{ds} = \mu \frac{\partial}{\partial x} \quad (\text{II.26})$$

donde μ representa el coseno del ángulo θ . Las derivadas parciales con respecto a las coordenadas y y z se consideran nulas para el sistema de planos paralelos. Considerando a su vez que $\text{sen}\theta' d\theta' = -d(\text{cos}\theta') = -d\mu'$, y que la intensidad no depende del ángulo azimutal, la ETR puede describirse como

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + I_\lambda(x, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{4\pi} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') \int_{\varphi'=0}^{2\pi} p(\mu_0) d\varphi' d\mu' \quad (\text{II.27})$$

donde μ_0 es el coseno del ángulo θ_0 entre las direcciones de la radiación incidente y de la radiación dispersada:

$$\mathbf{\Omega}' \cdot \mathbf{\Omega} = \text{cos}\theta_0 = \mu_0 \quad (\text{II.28})$$

μ_0 está dado por la siguiente relación:

$$\mu_0 = \mu\mu' + (1 - \mu^2)^{1/2} (1 - \mu'^2)^{1/2} \text{cos}(\varphi - \varphi') \quad (\text{II.29})$$

La función de fase $p(\mu_0)$ puede expandirse en polinomios de Legendre como (Özişik, 1973)

$$p(\mu_0) = \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu_0) \quad (\text{II.30})$$

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

Cuando μ_0 se relaciona con μ y μ' en la forma de la ecuación (II.29), existe la siguiente relación entre los polinomios de Legendre:

$$P_n(\mu_0) = P_n(\mu)P_n(\mu') + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\mu)P_n^m(\mu') \text{cos } m(\varphi - \varphi') \quad (\text{II.31})$$

donde $P_n^m(\mu)$ es la función de Legendre asociada. Incorporando la ecuación (II.31) en (II.30), resulta

$$p(\mu_0) = \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu) P_n(\mu') + 2 \sum_{n=0}^N \sum_{m=1}^{\infty} a_n^m P_n^m(\mu) P_n^m(\mu') \cos m(\varphi - \varphi') \quad (\text{II.32})$$

$$\text{donde } a_0 = 1 \quad (\text{II.33})$$

$$\text{y } a_n^m \equiv a_n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} \quad n = m, \dots, N; \quad 0 \leq m \leq N \quad (\text{II.34})$$

Integrando la ecuación (II.32) en φ' entre 0 y 2π , se obtiene

$$\int_{\varphi'=0}^{2\pi} p(\mu_0) d\varphi' = 2\pi \sum_{n=0}^N a_n P_n(\mu) P_n(\mu') = 2\pi p(\mu, \mu') \quad (\text{II.35})$$

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.

Al incorporar la ecuación (II.35) en (II.27), la ETR resulta

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + I_\lambda(x, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (\text{II.36})$$

II.3.5. Condiciones de contorno de la ecuación de transferencia de energía

Los efectos de las paredes de la celda sobre la radiación fueron considerados para plantear las condiciones de contorno de la ETR. Dichos efectos son absorción y reflexiones múltiples. Debido al delgado espesor de las paredes de la celda (W), y con el objeto de simplificar los cálculos, se despreciaron los efectos de la refracción.

A fin de modelar la absorción y reflexión, se empleó el Método de la Radiación Neta (Siegel y Howell, 2002), por el cual las intensidades que se alejan de cada interfaz pueden escribirse en términos de las intensidades que llegan a las mismas (Figura II.8).

Además, se considera que no ingresa radiación por la pared posterior de la celda, es decir,

$$I_{\lambda}(L+W, -\mu) = 0.$$

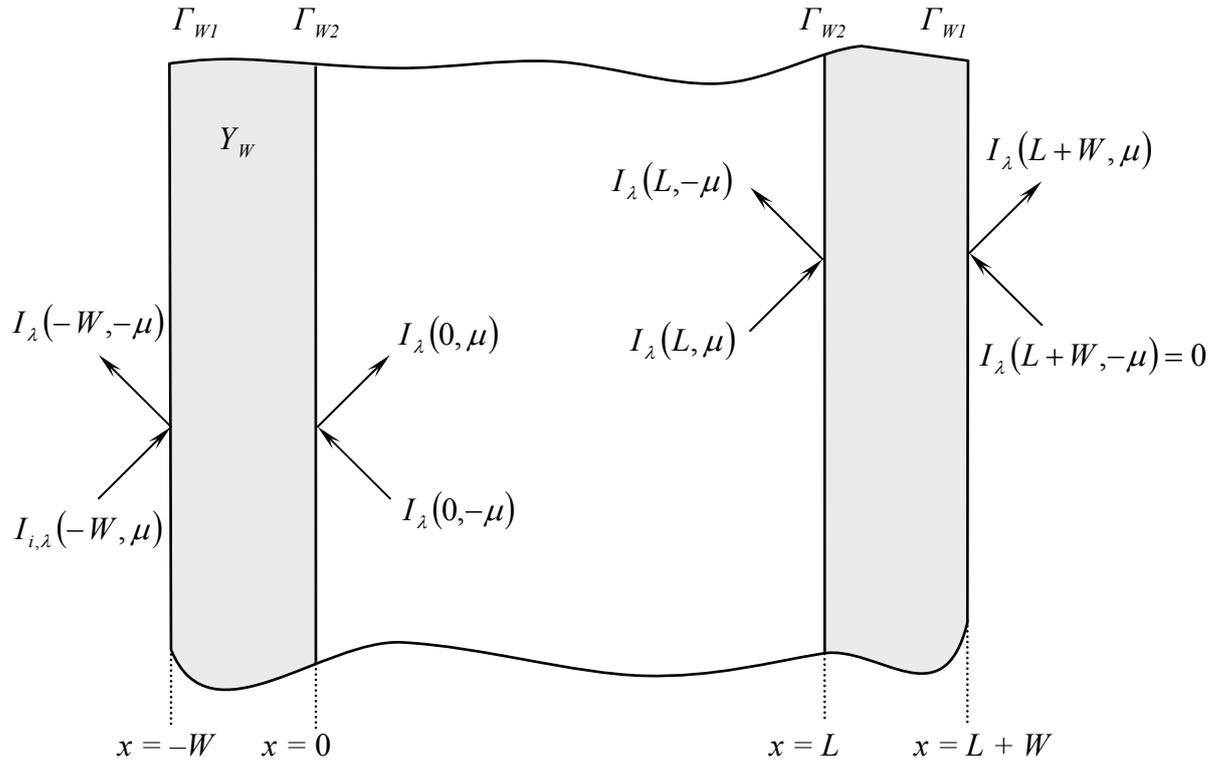


Figura II.8. Método de la Radiación Neta aplicado a la celda de medición.

De esta manera, se obtuvieron las siguientes ecuaciones (Satuf et al., 2005):

$$I_{\lambda}(-W, -\mu) = \Gamma_{W1} I_{i,\lambda}(-W, \mu) + Y_W I_{\lambda}(0, -\mu) \quad (\text{II.37})$$

$$I_{\lambda}(0, \mu) = \Gamma_{W2} I_{\lambda}(0, -\mu) + Y_W I_{i,\lambda}(-W, \mu) \quad (\text{II.38})$$

$$I_{\lambda}(L, -\mu) = \Gamma_{W2} I_{\lambda}(L, \mu) \quad (\text{II.39})$$

$$I_{\lambda}(L+W, \mu) = Y_W I_{\lambda}(L, \mu) \quad (\text{II.40})$$

donde Y_w representa el coeficiente de transmisión global de la pared, y Γ_{w1} y Γ_{w2} denotan los coeficientes de reflexión globales de la pared externa e interna de la celda, respectivamente. Los coeficientes globales se determinaron experimentalmente a través de mediciones de reflectancia y transmitancia difusa de la celda conteniendo agua ultra pura. Estos coeficientes dependen del ángulo de la radiación incidente sobre las paredes pero, como una aproximación, se obtuvieron valores “promediados” en todas las direcciones. El procedimiento y los cálculos correspondientes se explicarán más adelante.

El dominio espacial de la ETR aplicada a la celda de medición se extiende desde $x = 0$ hasta $x = L$, por lo tanto las condiciones de contorno de la ecuación (II.36) están dadas por las ecuaciones (II.38) y (II.39).

Las medidas espectrales de transmitancia (T_λ) y reflectancia (R_λ) difusa pueden interpretarse en términos de flujos netos de radiación. El vector flujo de radiación espectral \mathbf{q}_λ se define como

$$\mathbf{q}_\lambda(\mathbf{x}) = \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda(\mathbf{x}, \mathbf{\Omega}) \mathbf{\Omega} d\Omega \quad (\text{II.41})$$

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

$$q_\lambda(\mathbf{x}) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{q}_\lambda(\mathbf{x}) = \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda(\mathbf{x}, \mathbf{\Omega}) \mathbf{\Omega} \cdot \mathbf{n} d\Omega \quad (\text{II.42})$$

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

$$q_\lambda(\mathbf{x}) = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda(\mathbf{x}, \mu, \varphi) \mu d\mu d\varphi \quad (\text{II.43})$$

Para el modelo unidimensional-unidireccional con simetría azimutal, resulta

$$q_\lambda(x) = 2\pi \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda(x, \mu) \mu d\mu \quad (\text{II.44})$$

El flujo neto $q_\lambda(x)$ puede escribirse a su vez como la diferencia de dos hemi-flujos:

$$q_{\lambda}(x) = q_{\lambda}^{+}(x) - q_{\lambda}^{-}(x) \quad (\text{II.45})$$

donde

$$q_{\lambda}^{+}(x) = 2\pi \int_{\mu=0}^1 I_{\lambda}(x, \mu) \mu d\mu \quad (\text{II.46})$$

$$q_{\lambda}^{-}(x) = 2\pi \int_{\mu=0}^{-1} I_{\lambda}(x, \mu) \mu d\mu \quad (\text{II.47})$$

De acuerdo con las definiciones anteriores, podemos escribir los valores de reflectancia y transmitancia difusa como

$$R_{\lambda} = \frac{q_{\lambda}^{-}(-W)}{q_{\lambda}^{+}(-W)} \quad (\text{II.48})$$

$$T_{\lambda} = \frac{q_{\lambda}^{+}(L+W)}{q_{\lambda}^{+}(-W)} \quad (\text{II.49})$$

De manera análoga a las ecuaciones obtenidas para las intensidades, el Método de la Radiación Neta aplicado a los flujos (Figura II.9) permite obtener las siguientes ecuaciones, considerando que el valor del flujo incidente en $x = -W$ es igual a 1 y que no ingresa radiación por la parte posterior de la celda:

$$q_{\lambda}^{-}(-W) = \Gamma_{w1} + Y_w q_{\lambda}^{-}(0) \quad (\text{II.50})$$

$$q_{\lambda}^{+}(0) = \Gamma_{w2} q_{\lambda}^{-}(0) + Y_w \quad (\text{II.51})$$

$$q_{\lambda}^{-}(L) = \Gamma_{w2} q_{\lambda}^{+}(L) \quad (\text{II.52})$$

$$q_{\lambda}^{+}(L+W) = Y_w q_{\lambda}^{+}(L) \quad (\text{II.53})$$

Si la celda de medición contiene agua ultra pura, y consideramos que la absorción de radiación por el agua es despreciable, podemos escribir

$$q_{\lambda}^{+}(0) = q_{\lambda}^{+}(L) \quad (\text{II.54})$$

$$q_{\lambda}^{-}(L) = q_{\lambda}^{-}(0) \quad (\text{II.55})$$

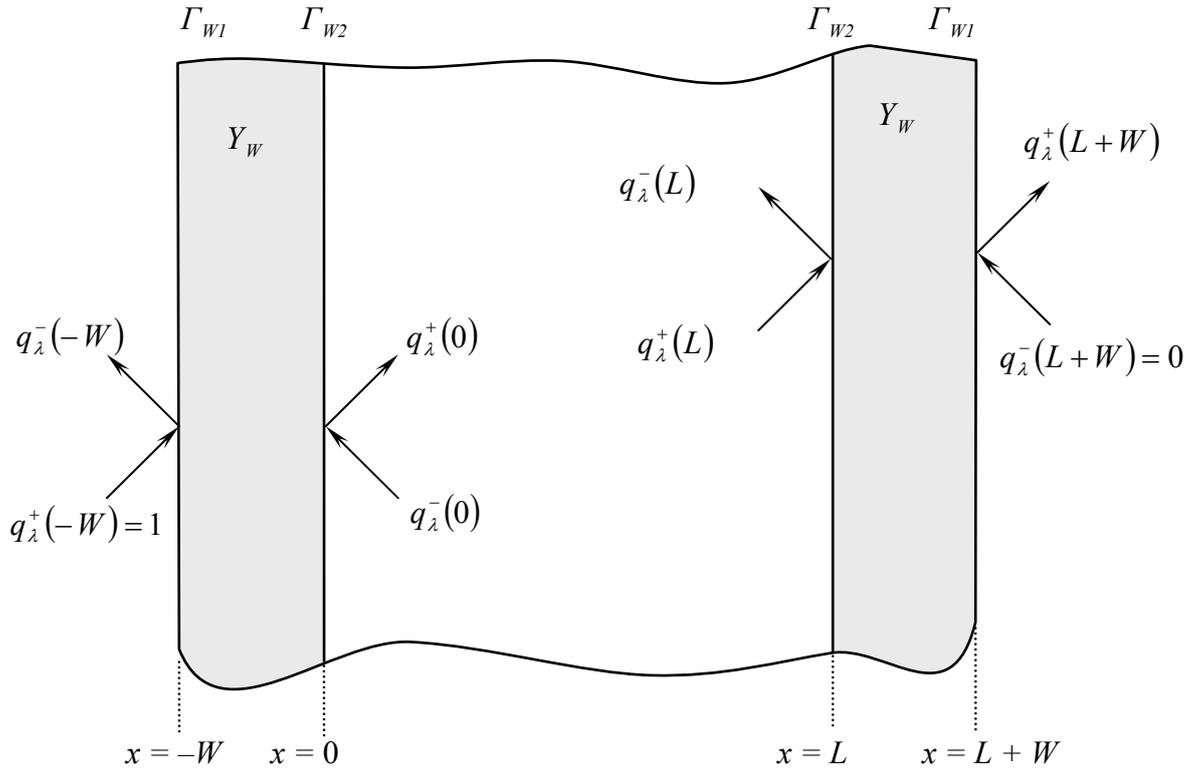


Figura II.9. Método de la Radiación Neta aplicado a flujos de radiación en la celda.

A partir de las ecuaciones anteriores se arriba a las siguientes expresiones:

$$R_\lambda = q_\lambda^-(-W) = \Gamma_{W1} + \Gamma_{W2} T_\lambda \quad (\text{II.56})$$

$$T_\lambda = q_\lambda^+(L + W) = \frac{Y_W^2}{(1 - \Gamma_{W2}^2)} \quad (\text{II.57})$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente de transmisión global de la celda de cuarzo es cercano a 1, $Y_W \rightarrow 1$, consideramos que los valores de los coeficientes de reflexión de la pared externa e interna son iguales, es decir $\Gamma_{W1} = \Gamma_{W2} = \Gamma_W$. Finalmente, los valores de Y_W y Γ_W pueden obtenerse a partir de las mediciones de transmitancia y reflectancia difusa de la celda con agua:

$$\Gamma_w = \frac{R_\lambda}{1 + T_\lambda} \quad (\text{II.58})$$

$$Y_w = \left[T_\lambda (1 - \Gamma_w^2) \right]^{1/2} \quad (\text{II.59})$$

II.3.6. Función de fase

La función de fase describe la distribución angular de la radiación dispersada. En principio, el comportamiento dispersivo puede obtenerse a partir de soluciones de las ecuaciones electromagnéticas de Maxwell que gobiernan el campo de radiación para un sistema medio-partícula. Sin embargo, estas soluciones dan como resultado relaciones complejas y, por lo tanto, para aplicaciones prácticas, se suelen emplear funciones más simples pero que mantienen las características de anisotropía de las funciones de fase exactas (Siegel y Howell, 2002). Dentro de las funciones de fase que han sido empleadas para describir la dispersión producida por las partículas de TiO₂, podemos citar la función de fase difusa (Cabrera et al., 1996):

$$p(\mu_0) = \frac{8}{3\pi} \left[(1 - \mu_0^2)^{1/2} - \mu_0 \cos^{-1} \mu_0 \right] \quad (\text{II.60})$$

y la función de fase isotrópica (Brandi et al., 1999):

$$p(\mu_0) = 1 \quad (\text{II.61})$$

En esta Tesis se propone el empleo de la función de fase de Henyey y Greenstein (HG), caracterizada por

$$p_{H-G,\lambda}(\mu_0) = \frac{(1 - g_\lambda^2)}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda\mu_0)^{3/2}} \quad (\text{II.62})$$

donde g_λ es el factor de asimetría adimensional, definido como

$$g_\lambda = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p_{H-G,\lambda}(\mu_0) \mu_0 d\mu_0 \quad (\text{II.63})$$

Los coeficientes de expansión de Legendre para $p_{H-G,\lambda}$, correspondientes a la expresión (II.30), están dados por

$$a_n = (2n + 1)g_\lambda^n \quad (\text{II.64})$$

Como puede observarse a partir de la expresión (II.62), la función $p_{H-G,\lambda}$ está determinada por un único parámetro libre (g_λ). Según los valores del factor de asimetría, $p_{H-G,\lambda}$ puede variar suavemente desde una función isotrópica ($g_\lambda = 0$) hasta una función representada por un delgado pico hacia adelante ($g_\lambda = 1$) o un delgado pico hacia atrás ($g_\lambda = -1$). La Figura II.10 muestra el diagrama de $p_{H-G,\lambda}$ vs. θ_0 , en coordenadas polares, para tres valores arbitrarios de g_λ : $-0,5$; $0,0$ y $0,5$.

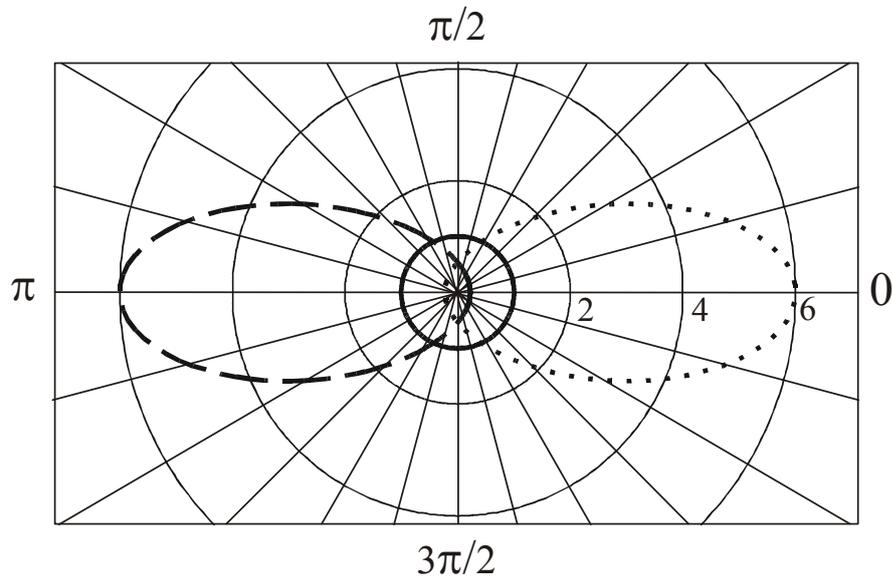


Figura II.10. $p_{H-G,\lambda}$ vs. θ_0 para diferentes valores de g_λ .

(—): $g_\lambda = 0,0$; (---): $g_\lambda = -0,5$; (····): $g_\lambda = 0,5$.

El conocimiento de g_λ es suficiente para obtener, con un alto grado de exactitud, las soluciones de problemas de radiación con dispersión múltiple, lo cual convierte a $p_{H-G,\lambda}$ en una función ideal para los cálculos numéricos. Por lo expuesto, se eligió $p_{H-G,\lambda}$ como la función de fase para el modelo de radiación en la celda.

II.3.7. Estimación de parámetros

La ecuación (II.36), con sus correspondientes condiciones de contorno (ecuaciones (II.38) y (II.39)), fue resuelta a fin de obtener los valores teóricos del campo de radiación en la celda conteniendo las suspensiones de TiO₂. Para ello se aplicó el MOD, empleando la cuadratura de Gauss para desarrollar el término integral y un esquema de diferencias finitas centradas para los términos con derivada espacial.

Debe señalarse que ω_λ y g_λ son parámetros desconocidos y que nos encontramos ante un problema inverso de radiación, donde las propiedades ópticas serán determinadas a partir de un conjunto de medidas de radiación. Según las ecuaciones (II.46)–(II.49), los valores de reflectancia y transmitancia difusa pueden expresarse como

$$R_\lambda = \frac{q_\lambda^-(-W)}{q_\lambda^+(-W)} = \frac{2\pi \int_{\mu=-1}^0 I_\lambda(-W, \mu) \mu d\mu}{2\pi \int_{\mu=0}^1 I_{i,\lambda}(-W, \mu) \mu d\mu} \quad (\text{II.65})$$

$$T_\lambda = \frac{q_\lambda^+(L+W)}{q_\lambda^+(-W)} = \frac{2\pi \int_{\mu=-1}^0 I_\lambda(L+W, \mu) \mu d\mu}{2\pi \int_{\mu=0}^1 I_{i,\lambda}(-W, \mu) \mu d\mu} \quad (\text{II.66})$$

Las predicciones teóricas de transmitancia y reflectancia difusa se calcularon a partir de los valores de $I_\lambda(x, \mu)$ obtenidos de la solución de la ETR. Sin embargo, la ETR proporciona los valores de intensidad en las paredes internas de la celda ($x = 0$ y $x = L$).

Para obtener las intensidades en $x = -W$ y $x = L+W$, se emplearon las ecuaciones (II.37) y (II.40), que tienen en cuenta los efectos ópticos de las paredes de la celda.

A fin de ajustar los valores teóricos con los resultados experimentales, se aplicó un método de regresión no lineal multiparamétrico: el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Este algoritmo de optimización proporciona una solución numérica al problema matemático de minimizar una suma de cuadrados de funciones no lineales que dependen de parámetros en común. Específicamente, el método de optimización calcula los valores de ω_λ y g_λ que minimizan las diferencias entre las predicciones del modelo y las medidas experimentales.

II.3.8. Resultados

A partir de los valores de ω_λ y β_λ , se calcularon los coeficientes espectrales de dispersión y absorción para cada marca y cada concentración de catalizador:

$$\sigma_\lambda = \beta_\lambda \omega_\lambda \quad (\text{II.67})$$

$$\kappa_\lambda = \beta_\lambda - \sigma_\lambda \quad (\text{II.68})$$

Los coeficientes específicos de dispersión σ_λ^* y absorción κ_λ^* , calculados por unidad de concentración másica de catalizador, se obtuvieron aplicando una regresión lineal estándar a los datos de σ_λ vs. C_m y κ_λ vs. C_m , respectivamente, para cada longitud de onda del rango analizado. En la Figura II.11 se muestran las curvas de regresión de los coeficientes de dispersión para las tres marcas de TiO_2 y para tres longitudes de onda: $\lambda = 345 \text{ nm}$, 365 nm y 385 nm .

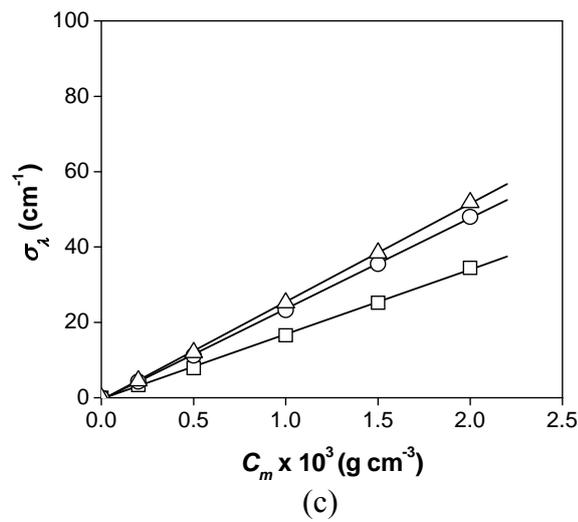
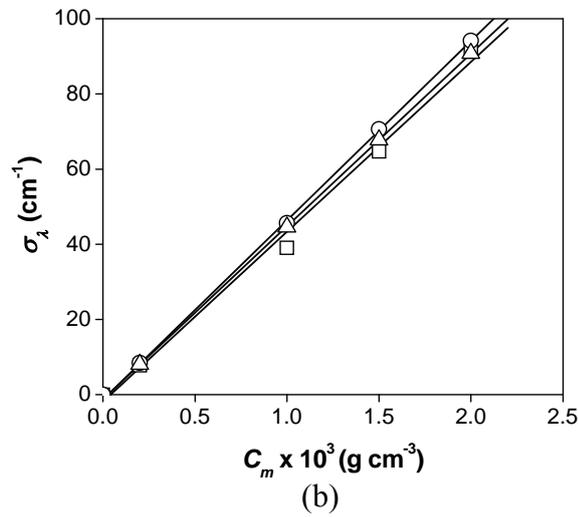
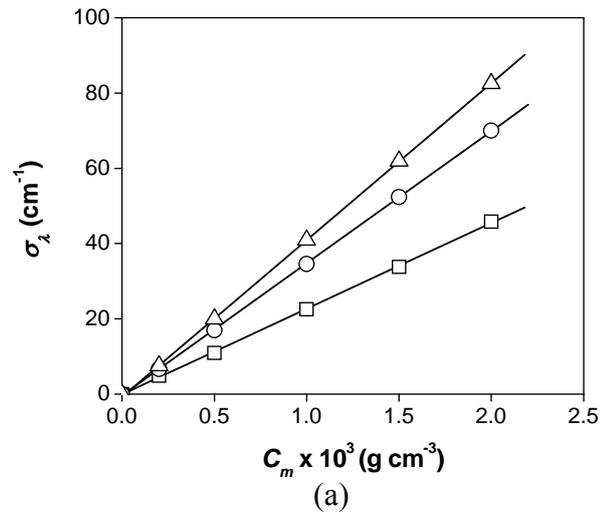


Figura II.11. Curvas de regresión lineal para el coeficiente de dispersión. (a) Aldrich; (b) Degussa P25; (c) Hombikat UV 100. \square : 345 nm; \circ : 365 nm; \triangle : 385 nm.

Los valores del factor de asimetría, para cada longitud de onda, se obtuvieron calculando el promedio de g_λ para todas las concentraciones de catalizador analizadas. La Figura II.12 presenta los valores de g_λ en función de la concentración de TiO₂ Aldrich, para tres longitudes de onda.

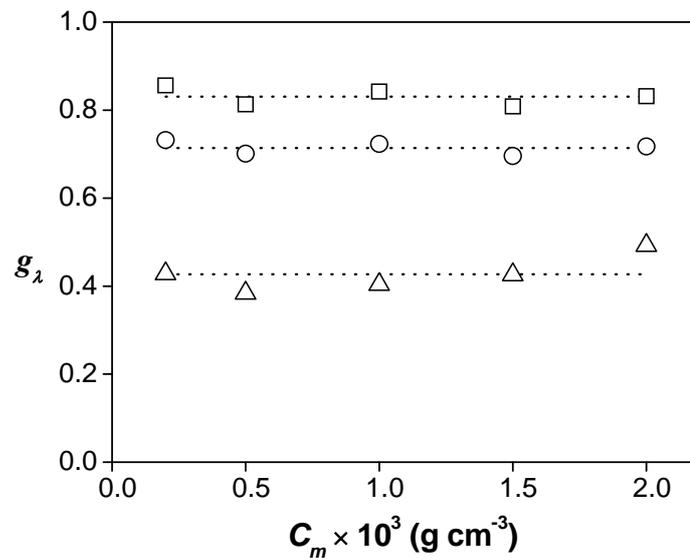


Figura II.12. Factor de asimetría vs. concentración másica de TiO₂ Aldrich.

□: 315 nm; ○: 345 nm; △: 375 nm. (· · · ·): valor promedio

Las Figuras II.13a–c muestran las propiedades ópticas calculadas para las tres marcas comerciales de TiO₂: Aldrich, Degussa P25 y Hombikat UV100. Los coeficientes específicos de extinción, absorción y dispersión, así como el factor de asimetría de la función de fase, se grafican en función de la longitud de onda de la radiación incidente.

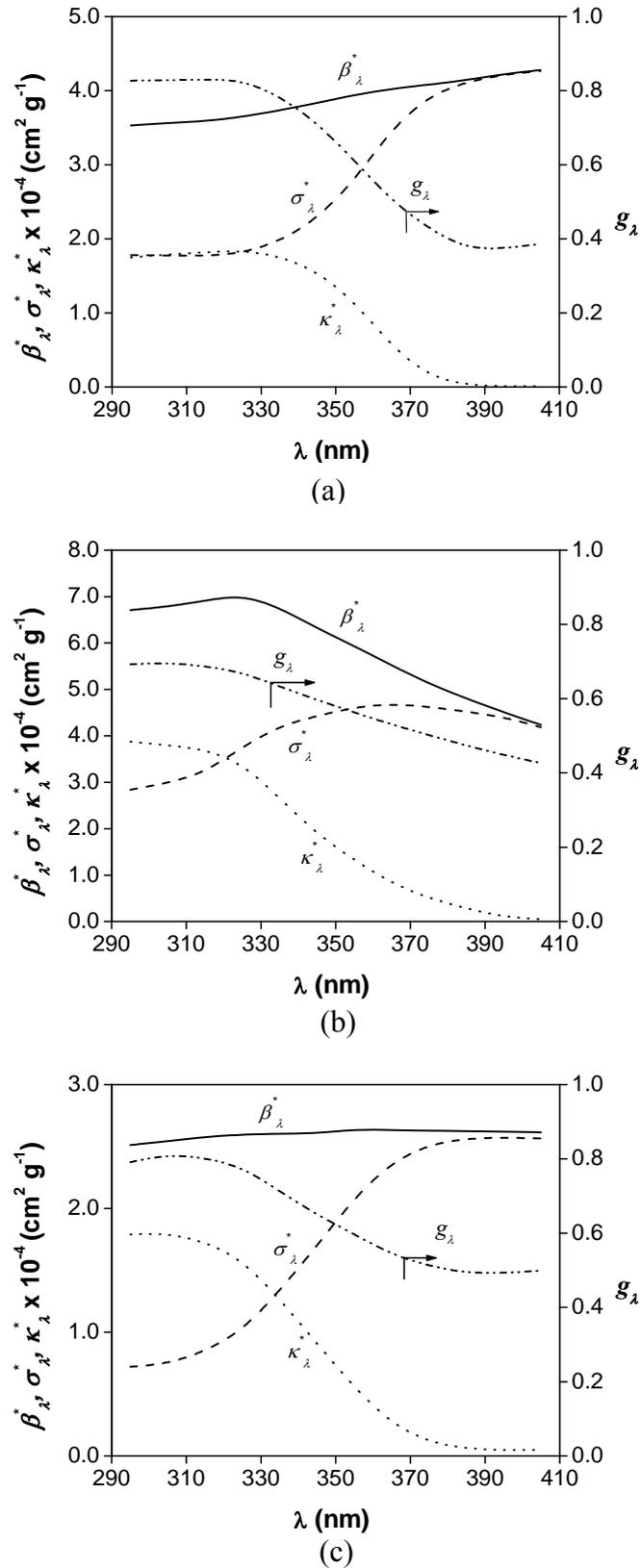


Figura II.13. Propiedades ópticas vs. longitud de onda. (a) Aldrich, (b) Degussa P25, (c) Hombikat UV100. (—): β_λ^* ; (---): σ_λ^* ; (····): κ_λ^* ; (- · - ·): g_λ .

Como puede observarse en la Figura II.13a, el coeficiente de absorción específico del TiO₂ Aldrich decrece a medida que aumenta λ hasta llegar prácticamente a 0 a 390 nm, que corresponde al valor teórico del ancho de banda o *bandgap* del semiconductor. Las otras marcas de TiO₂ muestran una leve absorción aún a longitudes de onda mayores a 390 nm. Este efecto puede atribuirse a la absorción de alguna impureza presente en los catalizadores.

Comparando los coeficientes de absorción de las diferentes marcas, los valores de κ_{λ}^* del TiO₂ Degussa son mayores que los correspondientes a Aldrich y Hombikat en todo el rango de longitudes de onda, y especialmente para $\lambda < 330$ nm, donde los valores de κ_{λ}^* de Degussa duplican los κ_{λ}^* de las otras muestras. También puede notarse que los coeficientes de dispersión son mayores para la marca Degussa P25.

Si analizamos los valores de los coeficientes de absorción y dispersión en cada muestra, encontramos que, para longitudes de onda corta, κ_{λ}^* es comparable o incluso mayor a σ_{λ}^* , dependiendo del tipo de catalizador considerado. Por ejemplo, para $\lambda < 320$ nm, los valores de κ_{λ}^* son similares a los de σ_{λ}^* para el catalizador Aldrich ($\omega_{\lambda} \approx 0.5$), mientras que para las otras marcas, $\kappa_{\lambda}^* > \sigma_{\lambda}^*$ ($\omega_{\lambda} < 0.5$). Para longitudes de onda más largas ($\lambda > 370$ nm), prácticamente toda la extinción de las suspensiones de TiO₂ se debe al fenómeno de dispersión.

Con respecto al factor de asimetría g_{λ} , su distribución espectral es similar para las marcas comerciales Aldrich y Hombikat, con valores más bajos entre 380 y 400 nm y valores mayores alrededor de 300 nm (Figuras II.13a y c). El comportamiento cualitativo de g_{λ} para la suspensión de TiO₂ Degussa es ligeramente diferente, ya que presenta una

variación más suave dentro del rango espectral considerado (Figura II.13b). Se debe remarcar que los valores de g_λ son positivos en todo el rango de longitudes de onda analizado para las tres marcas de catalizador, variando desde 0,4 a 0,8, aproximadamente. Este comportamiento indica una dirección preferencial hacia adelante de la radiación dispersada en las suspensiones particuladas de titanio.

Para cada marca de catalizador, la Figura II.14 muestra las curvas de $\log p_{H-G,\lambda}$ vs. θ_0 , para tres longitudes de onda características: 315 nm, 345 nm y 375 nm. Puede notarse que existe mayor anisotropía angular de la función de fase a longitudes de onda cortas. Por ejemplo, para la muestra Aldrich y $\lambda = 315$ nm, $p_{H-G,\lambda}$ en la dirección hacia delante ($\theta_0 = 0$) es aproximadamente 3 órdenes de magnitud mayor que en la dirección hacia atrás ($\theta_0 = \pi$). Por otro lado, para el mismo catalizador y $\lambda = 375$ nm, $p_{H-G,\lambda}$ en $\theta_0 = 0$ es sólo un orden de magnitud mayor que la correspondiente función de fase en $\theta_0 = \pi$.

A fin de notar el efecto de la función de fase en la determinación de las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 , se comparan a continuación los coeficientes de absorción del titanio Aldrich a tres longitudes de onda (315 nm, 345 nm y 375 nm), estimados con distintas funciones de fase: (i) difusa, (ii) isotrópica y (iii) HG. En la Tabla II.2 se muestran los valores de κ_λ^* para los tres casos citados. Los coeficientes obtenidos con la función de fase HG son hasta dos o tres veces mayores que los obtenidos en trabajos previos con las otras funciones. Estos resultados muestran claramente que el conocimiento de la función de fase constituye una etapa importante para estimar las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 y, a partir de los valores de estos parámetros, calcular la distribución de la radiación en un sistema heterogéneo real.

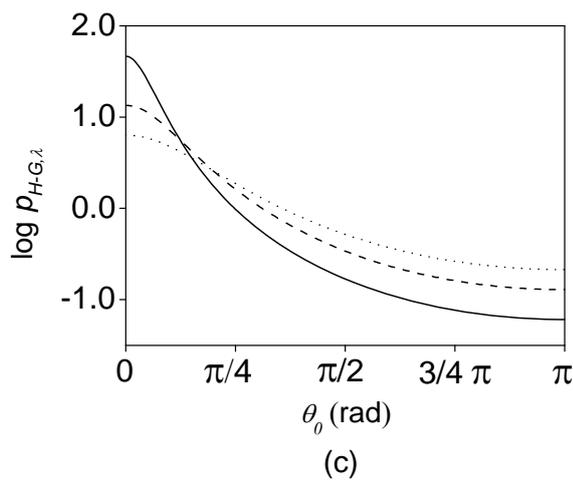
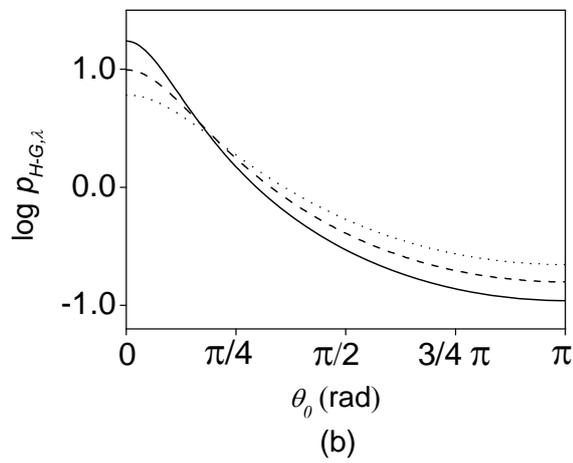
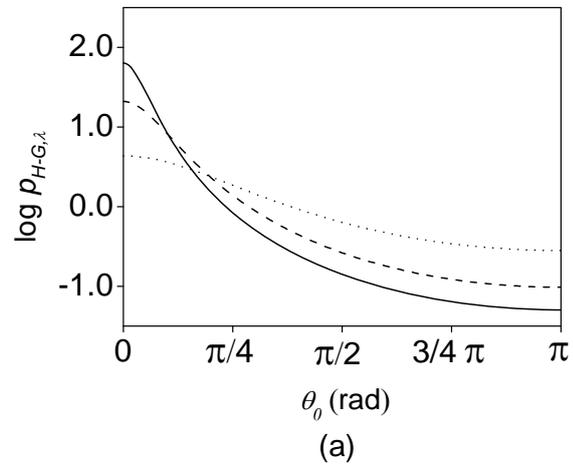


Figura II.14. $\log p_{H-G,\lambda}$ vs. θ_0 . (a) Aldrich; (b) Degussa P25; (c) Hombikat UV 100.
 (—): 315 nm; (---): 345 nm; (····): 375 nm.

Tabla II.2. Coeficientes específicos de absorción de TiO₂ Aldrich obtenidos con diferentes funciones de fase.

λ (nm)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)		
	difusa	isotrópica	H-G
315	5267	8797	18189
345	4973	8340	15636
375	115	951	1449

En la Figura II.15 se representan gráficamente las tres funciones de fase analizadas vs. el ángulo de incidencia, en coordenadas polares. Como puede observarse, la función de fase HG obtenida en la presente Tesis difiere notablemente de las funciones de fase isotrópica y difusa empleadas en trabajos previos (Cabrera et al., 1996; Brandi et al., 1999).

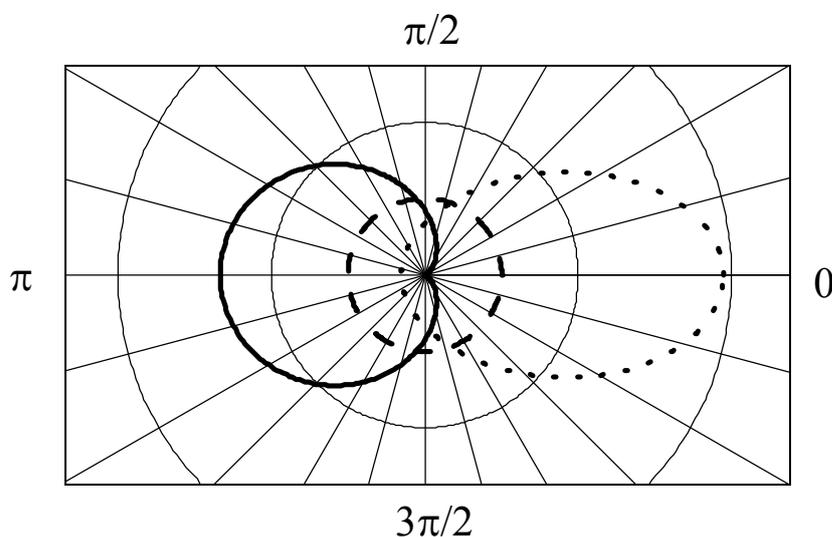


Figura II.15. Funciones de fase vs. θ_0 . (—): difusa; (---): isotrópica; (····): HG, $g_{\lambda} = 0,4$.

Los valores de κ_{λ}^* , σ_{λ}^* y g_{λ} , obtenidos a pH 6,5, para las tres marcas comerciales de catalizador se reportan en las Tablas AI.1–3 del Apéndice I.

CAPÍTULO III. EFICIENCIA CUÁNTICA GLOBAL

La eficiencia de los procesos fotocatalíticos puede ser evaluada a través de numerosos parámetros. Uno de ellos es la eficiencia cuántica global, que relaciona la velocidad de reacción con la velocidad de absorción de energía radiante. En este capítulo se presenta el estudio de la eficiencia cuántica global de la degradación fotocatalítica del 4-CP en un reactor de lecho suspendido. A fin de valorar la conversión del contaminante en CO₂, se evalúa también la eficiencia del proceso de mineralización. Se describe detalladamente el reactor en el cual se realizaron los ensayos experimentales, el procedimiento empleado y los métodos de análisis. Para determinar la absorción de fotones dentro del reactor, se desarrolla un modelo de radiación unidimensional-unidireccional. Las velocidades de reacción y las eficiencias cuánticas son analizadas considerando tres variables operativas: pH inicial del medio, concentración de catalizador y nivel de irradiación.

III.1. Eficiencia cuántica de un proceso fotocatalítico

Se han definido numerosos parámetros a fin de evaluar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos y comparar los resultados obtenidos bajo diferentes condiciones experimentales (Satuf et al., 2006). Entre ellos, podemos citar el rendimiento cuántico (Φ_λ) y la eficiencia cuántica (η). Estos parámetros presentan variaciones según el tipo de catalizador empleado, las condiciones de operación de los experimentos y, particularmente, la naturaleza de la reacción considerada. Cuando la radiación incidente es monocromática se reporta Φ_λ , mientras que η se utiliza cuando la fuente de energía es policromática.

La eficiencia cuántica η puede definirse como la relación entre el número de moléculas de reactivo degradadas (o moléculas de producto formadas) en un tiempo dado t y el número de fotones absorbidos en el rango espectral empleado, durante el mismo periodo de tiempo (Braun et al., 1991). En términos de velocidades, η puede expresarse como

$$\eta_i = \frac{[\text{velocidad de reacción de la especie } i]}{[\text{velocidad de absorción de fotones}]} \quad (\text{III.1})$$

La determinación de la velocidad de absorción de fotones en reactores con el catalizador suspendido, tipo *slurry*, resulta compleja debido a la existencia simultánea de los fenómenos de absorción y dispersión de radiación. Se han desarrollado diferentes metodologías a fin de evaluar la absorción de fotones en suspensiones acuosas de TiO₂. Uno de estos enfoques involucra mediciones actinométricas o radiométricas para calcular la radiación incidente en un reactor y la radiación transmitida a través de él. Luego, a partir de un balance macroscópico de radiación y algunas suposiciones, puede obtenerse la velocidad de absorción de fotones (Palmisano et al., 1993; Stafford et al., 1997; Salaices et al., 2001). Sin embargo, estos métodos no permiten evaluar en forma precisa los fotones

dispersados hacia atrás (*backscattering*) en la ventana de entrada de radiación al reactor. Otras metodologías emplean modelos probabilísticos a fin de estimar la distribución de radiación en un fotorreactor heterogéneo (Yokota et al., 1999; Curcó et al., 2002; Yang et al., 2005). No obstante, la resolución de la ETR constituye el enfoque más riguroso para calcular la absorción de fotones en un reactor fotocatalítico (Cabrera et al., 1998; Brandi et al., 2003).

III.2. Clasificación de reactores para el tratamiento de aguas

Según su modo de operación, los reactores químicos pueden clasificarse en:

- discontinuos o *batch*
- semicontinuos
- continuos
- continuos con recirculación

Para su aplicación en el tratamiento de aguas, los reactores discontinuos se restringen a investigaciones a escala laboratorio, ya que no permiten el manejo de grandes volúmenes, mientras que a escala piloto o industrial los reactores continuos son los más empleados.

Específicamente, los reactores fotocatalíticos pueden clasificarse de acuerdo a sus características de diseño (de Lasa, 2005). Según la disposición del catalizador, encontramos:

- reactores con catalizador suspendido (tipo *slurry*): las partículas de catalizador se encuentran dispersas libremente en la fase fluida;

- reactores con catalizador soportado: el catalizador se inmoviliza sobre un determinado material inerte, como por ejemplo fibra de vidrio, membranas, sílica gel, arena de cuarzo, esferas de vidrio, etc.

Las ventajas y desventajas de los reactores con catalizador suspendido y soportado se resumen en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Características comparativas de los sistemas fotocatalíticos con catalizador suspendido y soportado

Catalizador suspendido	Catalizador soportado
<i>Ventajas</i>	<i>Ventajas</i>
Elevada superficie activa por unidad de volumen.	No requiere la separación adicional del catalizador.
Buena transferencia de materia, aún a bajos caudales.	Permite la operación continua.
Eficaz aprovechamiento de la radiación.	Es adecuado para el tratamiento de gases.
Baja pérdida de carga.	
Distribución uniforme del catalizador.	
<i>Desventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Requiere una etapa posterior de separación del catalizador.	Posibles limitaciones en la transferencia de materia.
	Desactivación del catalizador.
	Pérdida de carga significativa.
	Baja área reactiva por unidad de volumen.

Según la naturaleza de la fuente de radiación, los reactores pueden ser:

- irradiados con luz artificial: emplean lámparas que emiten radiación UV. La radiación UV-A cubre el rango de longitudes de onda desde 315 a 400 nm, la radiación UV-B desde 280 a 315 nm y, finalmente, la radiación UV-C desde 200 a 280 nm. Como el *bandgap* del TiO₂ anatasa es de 3,2 eV, la radiación que participa en las reacciones fotocatalíticas se encuentra debajo

de los 388 nm. Las fuentes de radiación artificial contienen diferentes metales como el mercurio, sodio, zinc/cadmio y gases raros como el neón y argón;

- solares: los reactores que utilizan luz solar pueden clasificarse a su vez en reactores con concentración de radiación y reactores sin concentración. Aproximadamente el 5 % de la luz solar que llega a la superficie terrestre se encuentra en el rango UV y esta porción del espectro solar puede aprovecharse para activar los procesos fotocatalíticos.

Según la posición de la fuente de radiación, existen:

- reactores con fuente de radiación inmersa: la lámpara se encuentra dentro de la unidad del reactor;
- reactores con fuente de radiación externa: la lámpara se encuentra fuera del reactor;
- reactores con fuente de radiación distribuida: la radiación se transporta desde la fuente hasta el reactor por medios ópticos como reflectores o fibras ópticas.

III.3. Dispositivo experimental

III.3.1. Reactor escala laboratorio de longitud variable

El reactor empleado para el estudio de la eficiencia cuántica de la degradación fotocatalítica de 4-CP se muestra en la Figura III.1 y se representa esquemáticamente en la Figura III.2. Es un reactor cilíndrico, construido en acero inoxidable y recubierto

internamente con Teflón. Posee dos ventanas planas, circulares, de vidrio borosilicato de 0,3 cm de espesor.

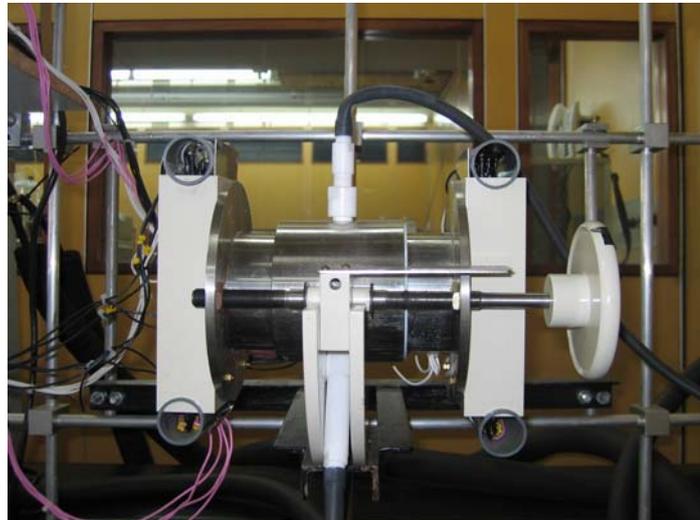


Figura III.1. Fotografía del reactor de longitud variable.

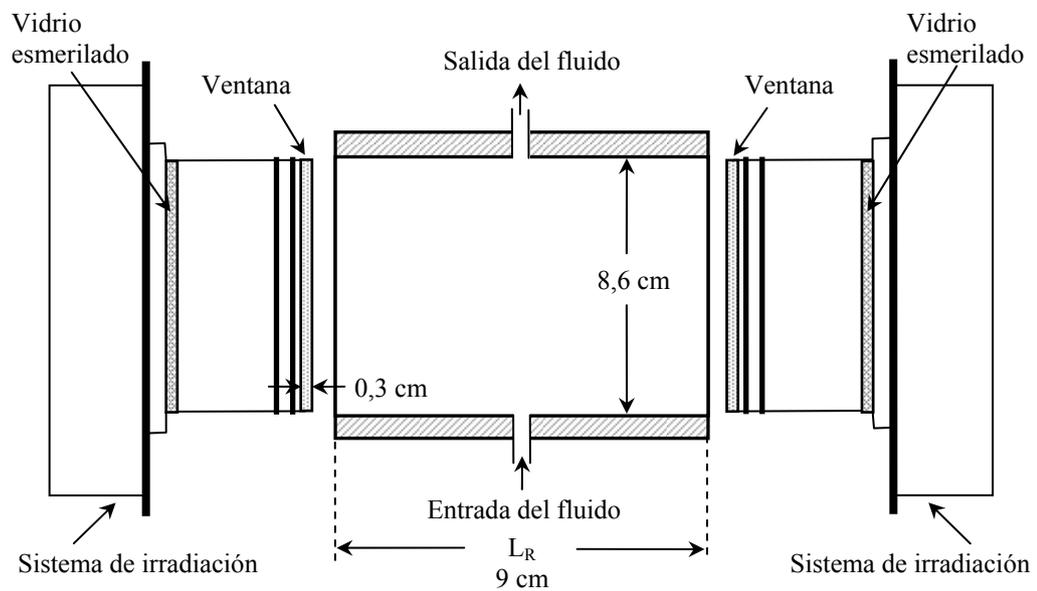


Figura III.2. Vista lateral del reactor de longitud variable.

A fin de realizar el posterior estudio cinético empleando diferentes espesores ópticos, cuyo objetivo se describirá en el Capítulo IV, la longitud L_R del reactor puede ser modificada mediante un mecanismo de ventanas móviles, y variar desde un máximo de 7 cm hasta un mínimo de 0,3 cm, tal como se representa en la Figura III.3. Para el estudio de eficiencia cuántica global de la reacción, se utilizó una longitud constante: $L_R = 5$ cm.

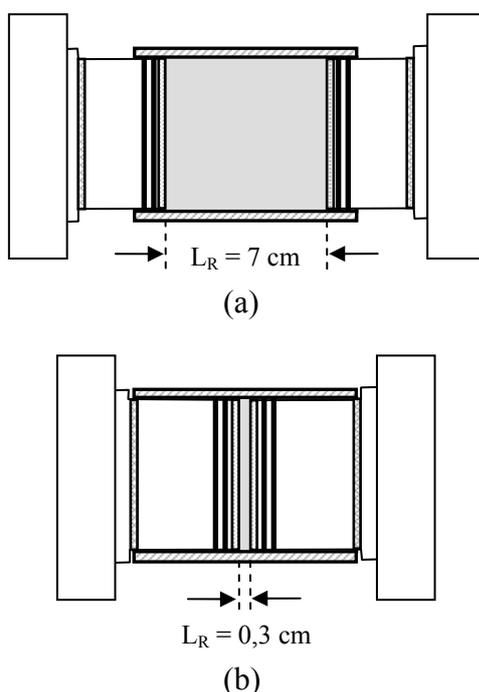


Figura III.3. Mecanismo de ventanas móviles: (a) longitud máxima; (b) longitud mínima.

III.3.2. Fuente de radiación

El sistema de irradiación está compuesto por cuatro lámparas UV-A tipo luz negra (TL 4W/08, Philips) situadas a cada lado de las ventanas del reactor. Son lámparas fluorescentes tubulares a vapor de mercurio de baja presión, de emisión continua, con un máximo a 350 nm. Sus principales características se presentan en la Tabla III.2.

Tabla III.2. Características de las lámparas.

Descripción	Potencia lámpara (W)	Radiación UV-A (W)	Longitud (mm)	Diámetro (mm)
TL Luz negra 4W/08	4	0,5	150	16

Las lámparas se encuentran dentro de una caja unida a la ventana móvil del reactor, de manera que la distancia entre las lámparas y las ventanas se mantiene constante al variar la longitud del reactor.

A fin de que la radiación ingrese al reactor en forma difusa, se colocaron placas de vidrio borosilicato esmeriladas entre las lámparas y las ventanas. Con el propósito de obtener diferentes niveles de radiación incidente, se construyeron filtros ópticos especiales. Se emplearon láminas de base de poliéster, transparentes a la radiación UV-A, que se oscurecieron mediante impresión con distintas tramas de color negro, de manera de obtener transmitancias promedio (T) de 25 % y 60 %. Estos filtros se colocaron delante de las lámparas, como lo muestra la Figura III.4.

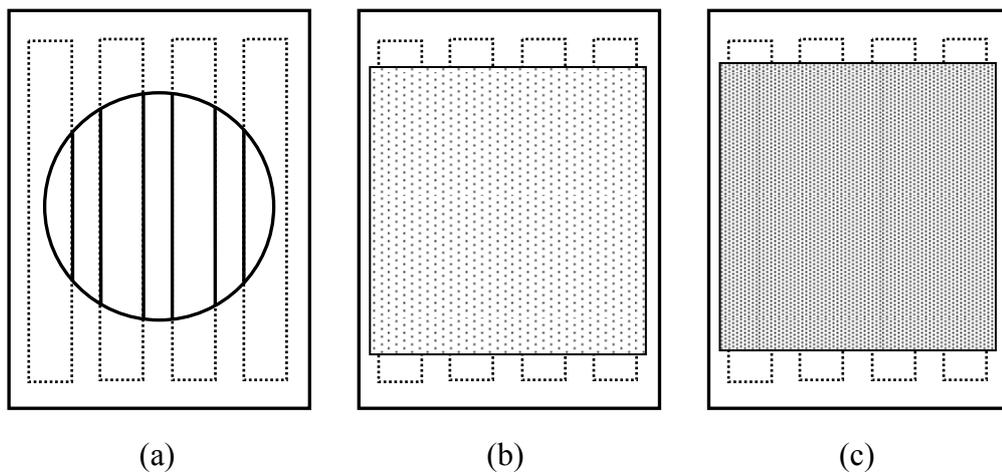


Figura III.4. Disposición de las lámparas y filtros ópticos.(a) 100 % T; (b) 60 % T; (c) 25 % T.

La distribución espectral relativa de la potencia de la lámpara y la transmitancia de los filtros se presentan en la Figura III.5.

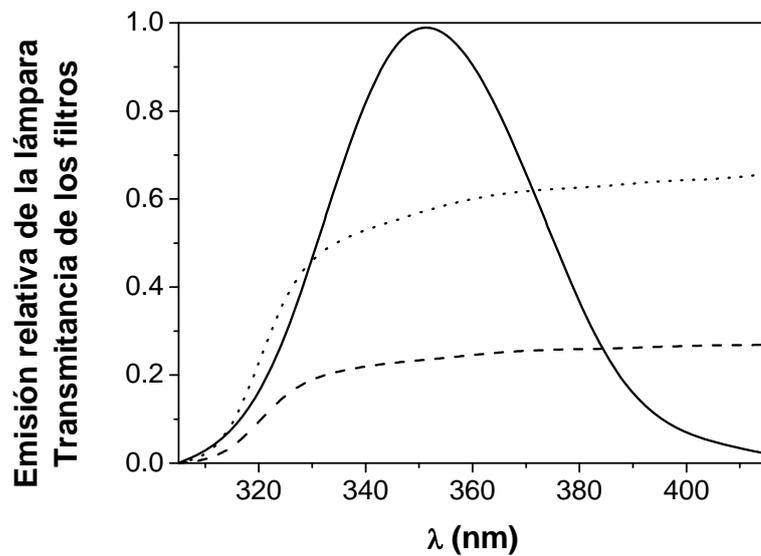


Figura III.5. Distribución espectral relativa de la potencia de la lámpara y de la transmitancia de los filtros. (—): emisión de la lámpara; (- - -): filtro de 25 % T; (····): filtro de 60 % T.

III.3.3. Sistema de reciclado

El reactor opera dentro de un sistema de reciclado que cuenta con un tanque de almacenamiento y está impulsado por una bomba, como se muestra en la Figura III.6 y se esquematiza en la Figura III.7. El volumen total del sistema es de 1000 cm³.

El tanque posee una válvula que permite la extracción de las muestras a diferentes tiempos de reacción, una entrada para el suministro de oxígeno y un termómetro para el control de la temperatura. A su vez, el tanque se halla rodeado por una camisa de agua conectada a un baño termostático a fin de asegurar condiciones isotérmicas durante toda la reacción. La temperatura de trabajo se fijó en 293 K.



Figura III.6. Fotografía del dispositivo experimental.

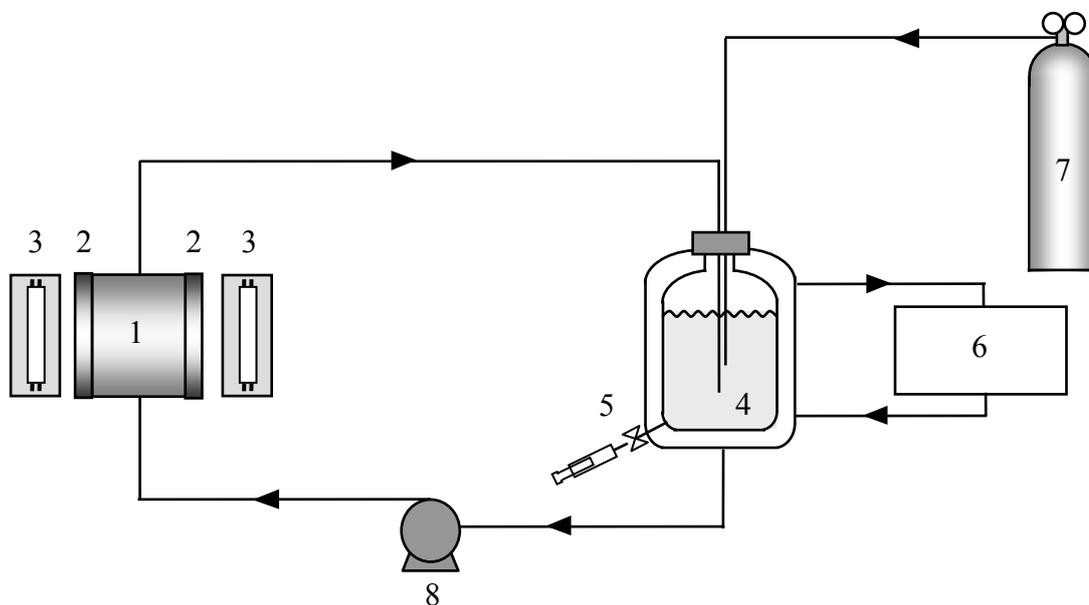


Figura III.7. Representación esquemática del dispositivo experimental: 1: reactor; 2: ventanas; 3: lámparas; 4: tanque; 5: válvula de muestreo; 6: baño termostático; 7: suministro de oxígeno; 8: bomba.

La bomba que impulsa la recirculación es una bomba de engranajes de acople magnético, cuya velocidad de flujo se ajustó de manera de proporcionar buenas condiciones de mezclado, baja conversión por paso en el reactor y concentración uniforme de catalizador en todo el sistema (caudal: $100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

Las conexiones del dispositivo experimental están construidas con tubos flexibles de un polímero inerte, y su volumen se considera despreciable frente al volumen total del sistema.

III.4. Procedimiento experimental

La suspensión inicial de reacción comprende una determinada masa de TiO_2 dispersada en 1000 cm^3 de una solución diluida de 4-CP. El pH de la suspensión se ajusta con ácido perclórico o hidróxido de sodio, según las condiciones deseadas. La mezcla se sonica durante 30 minutos y luego se coloca en el tanque. Se enciende la bomba y la suspensión comienza a recircular en el sistema mientras se burbujea oxígeno puro durante 45 minutos, a fin de lograr la saturación. Posteriormente, el sistema se mantiene con una sobrepresión de oxígeno durante otros 45 minutos para permitir que se establezca el equilibrio de adsorción entre el compuesto orgánico y el catalizador. Durante este periodo, las lámparas se encienden pero se coloca una placa delante de las mismas a fin de evitar que llegue radiación al reactor. Este procedimiento se realiza para lograr condiciones estables de emisión de las lámparas antes de comenzar la reacción. El funcionamiento de las lámparas se monitorea durante esta etapa y durante toda la corrida a través de mediciones de voltaje y amperaje. Finalizado el periodo de adsorción, se extrae la muestra inicial ($t = t_0$). Luego se retiran las placas que bloquean la irradiación del reactor y comienza la corrida experimental. La sobrepresión de oxígeno se mantiene durante todo el

experimento. A intervalos de tiempo predeterminados, se extraen las muestras del tanque con una jeringa, se centrifugan y por último se filtran empleando filtros de jeringa para remover las partículas de catalizador (Anotop 25, Whatman). Estos filtros poseen un tamaño de poro de de 0,02 μm y están formados por una membrana de óxido de aluminio cubierta por una estructura hexagonal de polipropileno.

Mediante la realización de ensayos preliminares, se comprobó la ausencia de reacción química cuando los experimentos se realizan en oscuridad o sin el agregado del catalizador.

III.5. Análisis

La cuantificación de 4-CP y de los intermediarios aromáticos de reacción se realizó empleando la técnica de HPLC en un cromatógrafo marca Waters (modelo 1525), equipado con una columna analítica de fase reversa de 18 carbonos (LC-18 Supelcosil, Supelco) y un detector de absorbancia dual (Waters 2487). El eluente utilizado fue una mezcla ternaria de agua destilada (1 % v/v de ácido acético), metanol y acetonitrilo en proporción 60:30:10. La velocidad de flujo del eluente fue de $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La detección de 4-CP y de los intermediarios se realizó a 280 nm y 254 nm, según el compuesto.

Las mediciones de ion cloruro, liberado durante la reacción, se realizaron en un cromatógrafo de iones (Dionex) equipado con una columna analítica aniónica (Dionex IonPack AS4A-SC9), una celda supresora y un detector de conductividad. El eluente consistió en una mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio en concentraciones de 1,8 mM y 1,7 mM, respectivamente. La velocidad de flujo del mismo fue de $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Los espectros UV de las muestras se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-visible (Cary 100 Bio UV-visible).

El carbono orgánico total (COT) se determinó en un analizador específico de COT (Shimadzu TOC-5000 A). Mediante este equipo se realizan mediciones de carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI). El COT se obtiene por diferencia entre el CT y el CI de las muestras. El método involucra la combustión de las muestras en una cámara de reacción a una temperatura de 680 C, que contiene un catalizador de platino soportado sobre esferas de alúmina. El agua se vaporiza y el carbono orgánico e inorgánico se oxida a CO₂. El CO₂ generado se mide en un analizador infrarrojo no dispersivo. La señal del detector infrarrojo genera un pico, cuya área es proporcional a la concentración de CT de la muestra. Para medir el CI, la muestra se acidifica con ácido fosfórico. En condiciones ácidas, el carbono inorgánico (proveniente de carbonatos y bicarbonatos) se convierte en CO₂, el cual es transferido al detector y medido. Bajo estas condiciones, el carbono orgánico no es oxidado.

III.6. Eficiencia cuántica global de la degradación de 4-CP

La eficiencia cuántica global del 4-CP, η_{4-CP} , puede expresarse como la relación entre la velocidad volumétrica inicial de degradación de 4-CP, $R_{4-CP}(\mathbf{x}, t_0)$, y la velocidad volumétrica local de absorción de fotones o LVRPA (por sus siglas en inglés), $e^a(\mathbf{x})$, ambos promediados en el volumen de reacción V_R :

$$\eta_{4-CP} = \frac{\langle R_{4-CP}(\mathbf{x}, t_0) \rangle_{V_R}}{\langle e^a(\mathbf{x}) \rangle_{V_R}} \quad (\text{III.2})$$

Como se explicará más adelante, la velocidad inicial de degradación de 4-CP se obtuvo a partir de datos experimentales, en tanto que la absorción de fotones se calculó a partir de la resolución de la ETR en el reactor.

III.7. Eficiencia cuántica de la mineralización de 4-CP

En los procesos de purificación de agua, es importante garantizar la desaparición de los contaminantes iniciales como así también su conversión en productos inocuos. Por ello, una herramienta útil para evaluar las tecnologías de descontaminación es la conversión del carbono orgánico total (COT) en dióxido de carbono al finalizar el procedimiento experimental. En este sentido, se puede definir la eficiencia cuántica del proceso de mineralización, η_{COT} , como la relación entre la cantidad de carbono orgánico degradado al final del proceso y la cantidad de fotones absorbidos en el mismo tiempo (Satuf et al., 2006):

$$\eta_{COT} = \frac{[\text{moles de COT convertido}]}{[\text{moles de fotones absorbidos}]} = \frac{(\text{COT}_0 - \text{COT}_f) V_T}{\langle e^a(\mathbf{x}) \rangle_{V_R} V_R (t_f - t_0)} \quad (\text{III.3})$$

donde V_T es el volumen total del sistema y los subíndices 0 y f indican condición inicial y final, respectivamente.

III.8. Balance de materia

Para hallar la expresión que permita calcular la velocidad inicial de degradación de 4-CP (numerador de la ecuación (III.2)), es necesario plantear el balance de materia correspondiente.

El balance de materia local para el componente 4-CP en un sistema multicomponente está dado por (Bird et al., 2001):

$$\underbrace{\frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t}}_{(a)} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}_{(b)} = \underbrace{R_{4-CP}^{hom}(\mathbf{x}, t)}_{(c)} \quad (\text{III.4})$$

Los términos de la ecuación de balance corresponden a

- (a) la velocidad de acumulación de 4-CP,
- (b) la divergencia del flujo molar de materia,
- (c) la velocidad de reacción química homogénea.

Dado que en el sistema en estudio no existe reacción química homogénea, la ecuación (III.4) se reduce a

$$\frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (III.5)$$

Mediante la aplicación del Teorema del transporte de Reynolds y el Teorema de la divergencia a la ecuación (III.5), el empleo de definiciones de promedios espaciales, y considerando el flujo molar difusivo en la interfaz sólido-líquido igual a la velocidad de reacción heterogénea, es posible arribar a la siguiente expresión para el balance de materia del 4-CP:

$$\varepsilon_L \frac{d \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (III.6)$$

donde ε_L representa la fracción de volumen líquido y V_{Tk} es el volumen del tanque. La deducción completa de la ecuación (III.6) se desarrolla en el Apéndice II.

Dado que el tanque se encuentra perfectamente mezclado, la concentración de 4-CP en el mismo se considera uniforme, por lo que se obtiene finalmente

$$\varepsilon_L \left. \frac{dC_{4-CP}(t)}{dt} \right|_{V_{Tk}} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (III.7)$$

Por razones de simplicidad, de aquí en adelante se omitirá el supraíndice *het* en la notación de la velocidad de reacción.

La ecuación (III.7) representa el balance de materia para el 4-CP promediado en el sistema en estudio. La expresión para calcular la velocidad de reacción inicial a partir de los datos experimentales puede derivarse de la ecuación anterior:

$$\langle R_{4-CP}(\mathbf{x}, t_0) \rangle_{V_R} = -\varepsilon_L \frac{V_T}{V_R} \lim_{t \rightarrow t_0} \left(\frac{C_{4-CP}(t) - C_{4-CP}(t_0)}{t - t_0} \right) \quad (\text{III.8})$$

Para cada corrida experimental, el límite $\lim_{t \rightarrow t_0} \left(\frac{C_{4-CP}(t) - C_{4-CP}(t_0)}{t - t_0} \right)$ se obtuvo a partir de la pendiente inicial de las curvas C_{4-CP} vs. tiempo de reacción.

III.9. Mineralización del carbono orgánico total

La concentración de COT fue monitoreada a lo largo de todas las corridas. Para evaluar la eficiencia cuántica de la mineralización, se calculó la diferencia entre el valor inicial de COT y la cantidad de COT remanente al final de la corrida. La concentración de COT se expresa como moles de carbono por unidad de volumen de suspensión.

III.10. Modelo de radiación en el reactor escala laboratorio

Se resolvió la ETR en el reactor a fin de calcular la velocidad de absorción de fotones. Debido a sus características de diseño (dimensiones, configuración, radiación incidente difusa), el reactor puede representarse como un sistema de placas paralelas con simetría azimutal, tal como se muestra en la Figura III.8. Por lo tanto, aplicando el modelo de transporte de radiación unidimensional-unidireccional, derivado en el Capítulo II para las celdas espectrofotométricas, la ETR resulta

$$\mu \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + \beta_\lambda I_\lambda(x, \mu) = \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{\mu'=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (\text{III.9})$$

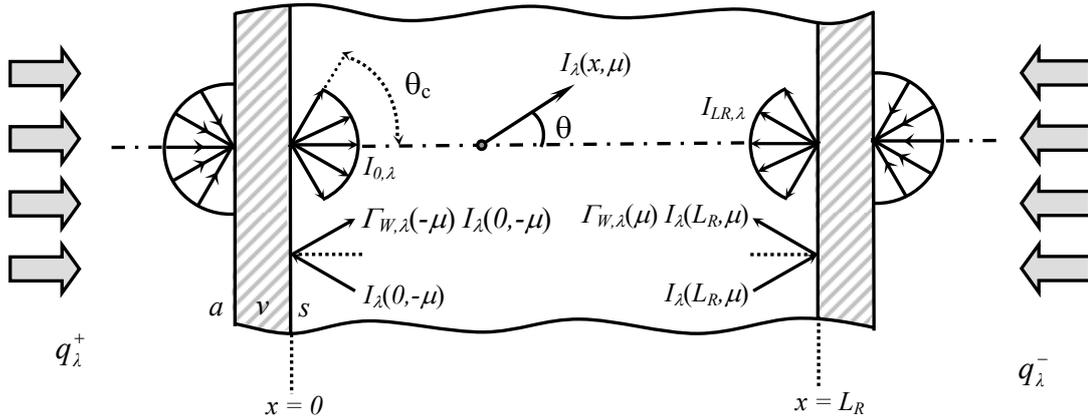


Figura III.8. Sistema coordinado para el modelo de radiación en el reactor.

Para obtener las condiciones de contorno de la ecuación (III.9), se tuvieron en cuenta los efectos de absorción, refracción y reflexión en las ventanas del reactor. En $x = 0$, las intensidades de radiación en la dirección hacia delante ($\mu > 0$) son el resultado de dos contribuciones: (i) la porción de radiación proveniente desde el exterior que se transmite a través de la ventana del reactor, y (ii) la porción de radiación reflejada que proviene de la suspensión.

- (i) La radiación que proviene de las lámparas llega en una forma difusa al lado externo de la ventana de vidrio, tal como se representa con mayor detalle en la Figura III.9. Para alcanzar el interior del reactor, la radiación atraviesa dos interfaces: aire-vidrio, y vidrio-suspensión. Debido a la refracción, las direcciones angulares de las intensidades que ingresan a la suspensión ($I_{0,\lambda}$) están comprendidas entre 0 y el ángulo crítico θ_c , dado por $\theta_c = \text{sen}^{-1} \frac{n_a}{n_s}$, donde n_a y n_s representan el índice de refracción del aire y de la suspensión, respectivamente.

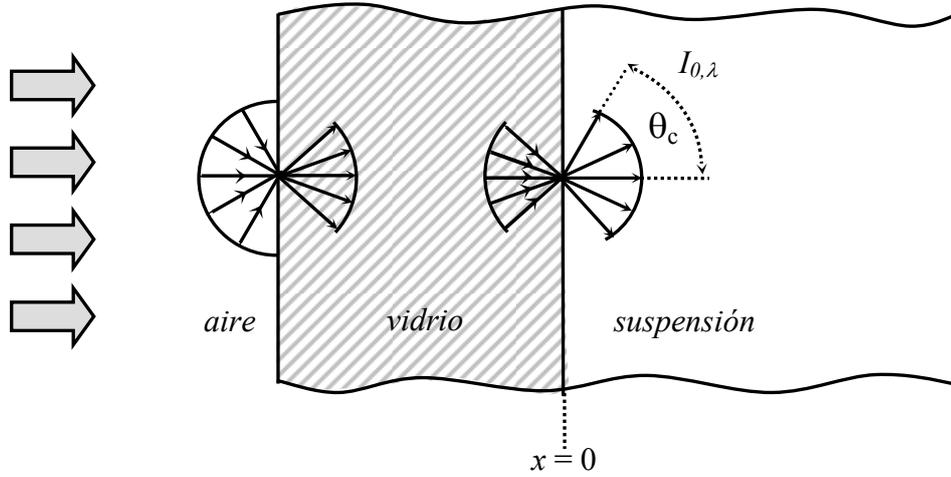


Figura III.9. Esquema de las condiciones de contorno en el reactor.

- (ii) Las intensidades provenientes del medio de reacción, $I_\lambda(0, -\mu)$, sufren múltiples reflexiones especulares en la ventana del reactor. El coeficiente de reflexión global de la ventana, $\Gamma_{W,\lambda}$, representa la fracción de radiación reflejada que regresa a la suspensión.

Aplicando un análisis similar en $x = L_R$, las condiciones de contorno resultan

$$I_\lambda(0, \mu) = I_{0,\lambda} + \Gamma_{W,\lambda}(-\mu)I_\lambda(0, -\mu) \quad I > \mu > \mu_c \quad (\text{III.9a})$$

$$I_\lambda(0, \mu) = \Gamma_{W,\lambda}(-\mu)I_\lambda(0, -\mu) \quad \mu_c > \mu > 0 \quad (\text{III.9b})$$

$$I_\lambda(L_R, -\mu) = I_{L_R,\lambda} + \Gamma_{W,\lambda}(\mu)I_\lambda(L_R, \mu) \quad I > \mu > \mu_c \quad (\text{III.9c})$$

$$I_\lambda(L_R, -\mu) = \Gamma_{W,\lambda}(\mu)I_\lambda(L_R, \mu) \quad \mu_c > \mu > 0 \quad (\text{III.9d})$$

donde $\mu_c = \cos \theta_c$.

De lo expuesto anteriormente, se concluye que las direcciones comprendidas dentro del ángulo crítico reciben la contribución de la radiación transmitida desde las lámparas y

la reflejada desde la suspensión, mientras que en ángulos mayores a θ_c sólo interviene la radiación reflejada.

La radiación proveniente de las lámparas que llega al interior del reactor fue medida experimentalmente empleando una técnica actinométrica. Los actinómetros químicos son sustancias que reaccionan inducidas por radiación, cuyo rendimiento cuántico se conoce con exactitud y el mismo es relativamente insensible a los cambios de temperatura, concentración de reactivo y longitud de onda de la radiación (Kuhn et al., 2004). A través de la medición de la velocidad de reacción del actinómetro es posible calcular el flujo de fotones que llega al interior del reactor. Dentro de los actinómetros más empleados se encuentran el ferrioxalato de potasio, el oxalato de uranilo y la sal de Reinecke. En la presente Tesis se empleó la actinometría con ferrioxalato de potasio (Murov et al., 1993). La reacción fotoquímica neta es la siguiente:



La cantidad de ion ferroso producida se determina a través de la medición espectrofotométrica del complejo que forma con la 1,10-fenantrolina, a 510 nm.

Partiendo de las ecuaciones (II.46) y (II.47) e integrando en el rango de longitudes de onda correspondiente, los flujos de radiación policromáticos provenientes de las lámparas que llegan a las posiciones $x = 0$ y $x = L_R$, pueden expresarse como

$$\int_{\lambda} q_{\lambda}^{+}(0) d\lambda = \int_{\lambda} 2\pi \int_{\mu_c}^1 I_{0,\lambda} \mu d\mu d\lambda = \int_{\lambda} \pi I_{0,\lambda} (1 - \mu_c^2) d\lambda = \pi (1 - \mu_c^2) \int_{\lambda} I_{0,\lambda} d\lambda \quad (\text{III.11})$$

$$\int_{\lambda} q_{\lambda}^{-}(L_R) d\lambda = \int_{\lambda} 2\pi \int_{-\mu_c}^{-1} I_{L_R,\lambda} \mu d\mu d\lambda = \int_{\lambda} \pi I_{L_R,\lambda} [(-1)^2 - (-\mu_c)^2] d\lambda = \pi (1 - \mu_c^2) \int_{\lambda} I_{L_R,\lambda} d\lambda \quad (\text{III.12})$$

Por lo tanto,

$$\int_{\lambda} I_{0,\lambda} d\lambda = \frac{\int_{\lambda} q_{\lambda}^{+}(0) d\lambda}{\pi (1 - \mu_c^2)} \quad (\text{III.13})$$

$$\int_{\lambda} I_{L_R, \lambda} d\lambda = \frac{\int_{\lambda} q_{\lambda}^{-}(L_R) d\lambda}{\pi(1 - \mu_c^2)} \quad (\text{III.14})$$

A partir de las expresiones anteriores y de la distribución espectral neta de las lámparas, pueden hallarse los valores de $I_{0, \lambda}$ y $I_{L_R, \lambda}$. Debe notarse que estos valores dependen de la longitud de onda pero no del ángulo de incidencia ya que, por tratarse de radiación difusa, la intensidad proveniente de las lámparas no varía con la dirección.

El coeficiente de reflexión global de la ventana, $\Gamma_{W, \lambda}$, se calculó a partir de las reflectividades de las interfaces suspensión-vidrio, vidrio-aire y vidrio-suspensión, teniendo en cuenta el cambio de dirección que se produce por refracción al pasar de la fase acuosa al espesor de la ventana de vidrio. Asimismo, se consideró la absorción de radiación por parte del vidrio borosilicato, efecto que adquiere importancia para longitudes de onda inferiores a 350 nm. La expresión para calcular $\Gamma_{W, \lambda}$ se derivó aplicando el Método de la Radiación Neta e incluyendo una modificación que permite considerar el efecto de la refracción. Dicha expresión está dada por

$$\Gamma_{W, \lambda}(\mu) = \rho_{s-v}(\mu) + \frac{[1 - \rho_{s-v}(\mu)][1 - \rho_{v-s}(\mu^*)] \rho_{v-a}(\mu^*) \tau_{\lambda}^2(\mu^*)}{1 - \rho_{v-s}(\mu^*) \rho_{v-a}(\mu^*) \tau_{\lambda}^2(\mu^*)} \quad (\text{III.15})$$

donde ρ_{s-v} es la reflectividad de la interfaz suspensión-vidrio; ρ_{v-s} , la reflectividad de la interfaz vidrio-suspensión; ρ_{v-a} , la reflectividad de la interfaz vidrio-aire; τ_{λ} representa la transmitancia interna de la ventana; y μ^* es el coseno del ángulo refractado en el vidrio, que se calcula a partir de la ley de Snell. Las reflectividades de las interfaces se obtuvieron empleando las ecuaciones de Fresnel. (Özişik, 1973). En la Figura III.10 se representa $\Gamma_{W, \lambda}$, para $\lambda = 355$ nm, en función del ángulo de incidencia θ . Si no existiera absorción en la ventana, el coeficiente de reflexión sería igual a 1 para ángulos de incidencia mayores a

θ_c , es decir que la radiación se reflejaría totalmente. Sin embargo, puede observarse claramente en la figura la atenuación producida por dicha absorción.

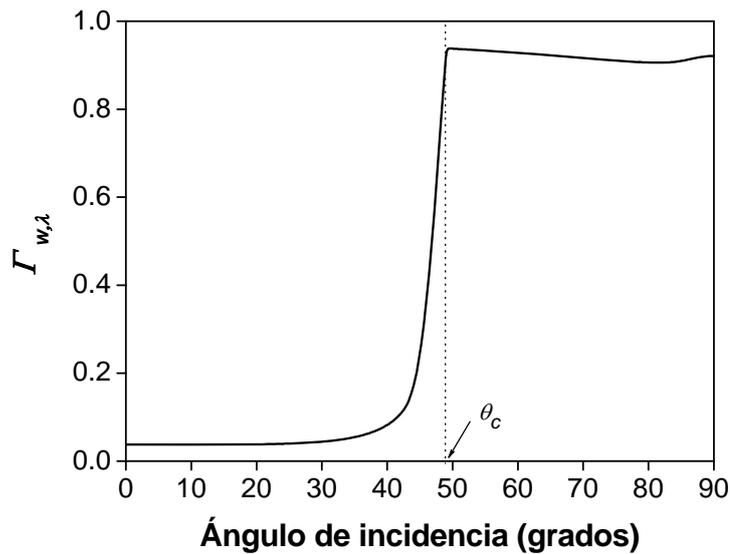


Figura III.10. Coeficiente de reflexión global de la ventana en función del ángulo de incidencia.

Para resolver el modelo de radiación, se aplicó el Método de la ordenada discreta, explicado en el Capítulo II. Debido a que la emisión de las lámparas es policromática, se realizó una discretización de las longitudes de onda en intervalos de 10 nm. La Figura III.11 muestra la distribución angular, en coordenadas polares, de la intensidad de radiación en diferentes posiciones espaciales dentro del reactor (a lo largo del eje x) para una concentración de catalizador de $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

En $x = 0$, en la dirección hacia delante ($\mu > 0$), la Figura III.11a muestra la radiación proveniente de las lámparas como así también la radiación reflejada en la ventana del reactor.

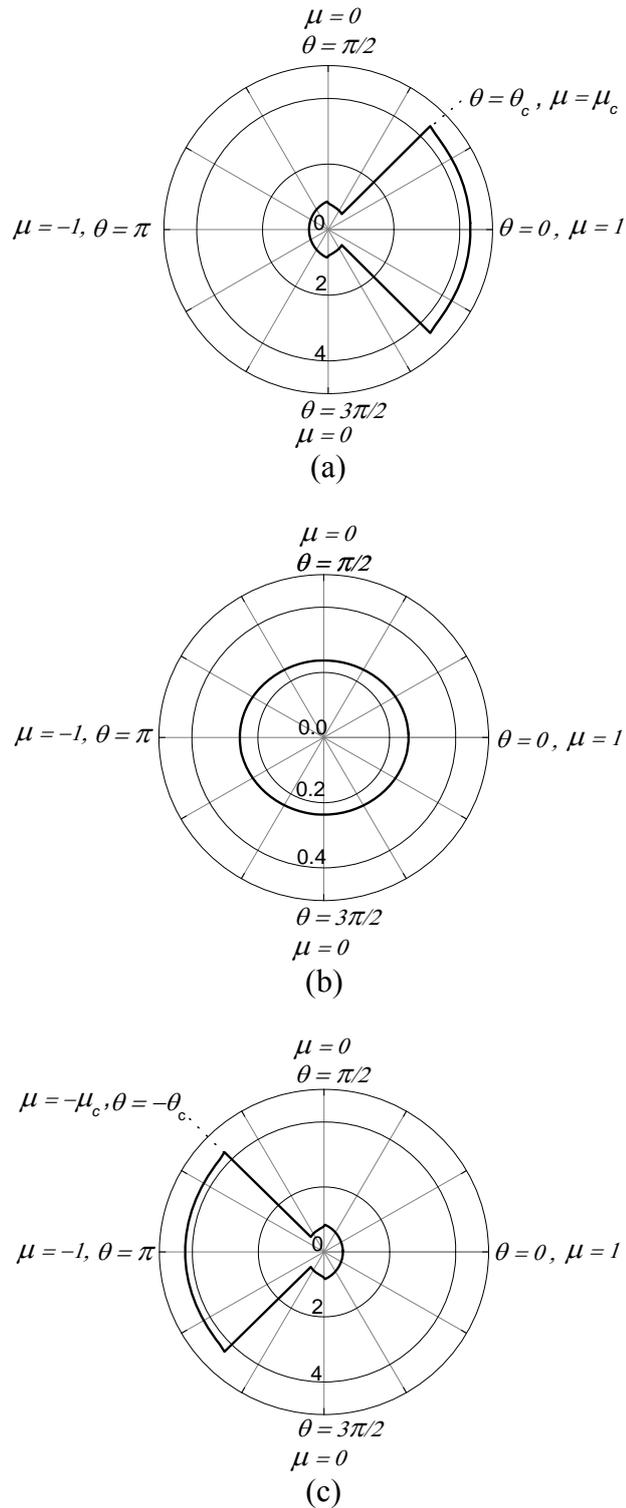


Figura III.11. Distribución angular de la intensidad de radiación en diferentes posiciones espaciales dentro del reactor. (a) $x = 0$; (b) $x = L_R/2$; (c) $x = L_R$. Eje de ordenadas: $I \times 10^9$ einstein $\text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{g cm}^{-3}$).

Tal como se expuso en las condiciones de contorno, entre $\mu = 1$ y $\mu = \mu_c$ se encuentran presentes ambas contribuciones, mientras que entre $\mu = \mu_c$ y $\mu = 0$ sólo se observa la radiación reflejada. En la misma posición espacial pero para $\mu < 0$, se representa en la Figura III.11a la dispersión hacia atrás producida por las partículas de TiO_2 . Debe señalarse que la radiación proveniente de las lámparas de la ventana opuesta no llega a esta ventana. Es decir que la radiación que se observa en $x = 0$ para $\mu < 0$ se debe exclusivamente a la dispersión hacia atrás. Las pérdidas de radiación debidas a este efecto representan aproximadamente un 24 % de la radiación incidente, porcentaje que varía según la concentración de TiO_2 . Este resultado pone de relieve la importancia de considerar el fenómeno de dispersión en los sistemas heterogéneos.

En la posición $x = L_R/2$ (Figura III.11b), se observa el efecto de la radiación procedente de ambas ventanas. Se evidencia simetría angular de las intensidades en el centro del reactor, como así también la notable atenuación de la radiación debido a la extinción producida por las partículas de TiO_2 (la escala de la Figura III.11b es un orden de magnitud menor que el de las restantes figuras).

En $x = L_R$, la radiación presenta una distribución análoga a la descrita para la ventana opuesta.

La velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) se calcula a partir de los valores de $I_\lambda(x, \mu)$ como

$$e^a(x) = \int_{\lambda} \kappa_\lambda \int_{\Omega=4\pi} I_\lambda(\mathbf{x}, \Omega) d\Omega d\lambda = 2\pi \int_{\lambda} \kappa_\lambda \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda(x, \mu) d\mu d\lambda \quad (\text{III.16})$$

En la Figura III.12 se grafican los perfiles de LVRPA, a pH natural, para diferentes concentraciones de TiO_2 .

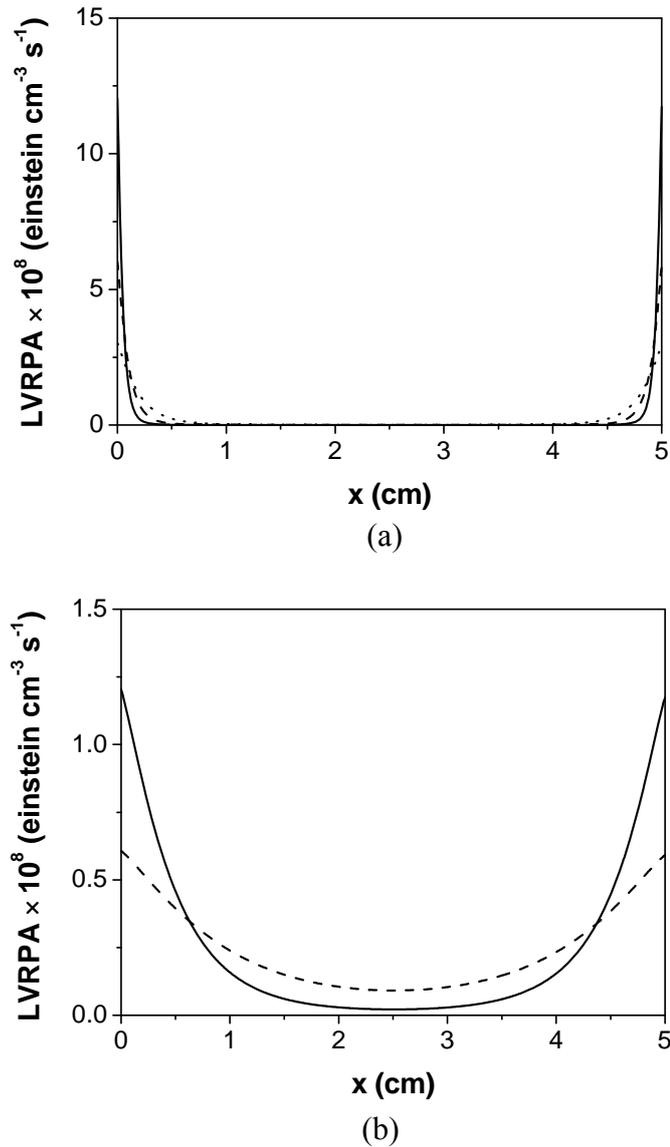


Figura III.12. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de TiO_2 a pH natural. (a) (—): $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; ($\cdot \cdot \cdot$): $0,25 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. (b) (—): $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

Puede notarse que la absorción de fotones presenta marcadas variaciones a lo largo del eje x . Para concentraciones de catalizador iguales o mayores a $0,25 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ (Figura III.12a), más del 90 % de la radiación es absorbida en los primeros 0,5 cm del reactor. Los perfiles se hacen más suaves a medida que disminuye la concentración de catalizador, como se muestra en la Figura III.12b.

Para el modelo unidimensional, el valor de $e^a(x)$ promediado en el volumen del reactor puede calcularse como

$$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} e^a(x) dV \quad (\text{III.17})$$

El resultado de la ecuación anterior, junto con los datos experimentales, permite calcular los valores de η_{4-CP} y η_{COT} a partir de las ecuaciones (III.2) y (III.3).

III.11. Resultados de eficiencia cuántica

Se estudiaron los efectos de tres parámetros de operación sobre la velocidad de reacción y la eficiencia cuántica de la degradación de 4-CP, como así también sobre la eficiencia del proceso de mineralización. Estos parámetros son: pH inicial de la suspensión, concentración de catalizador y nivel de radiación incidente. En todos los experimentos, la concentración inicial de 4-CP fue $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$.

III.11.1. Efecto del pH

A fin de estudiar la influencia del pH en la degradación de 4-CP, se realizaron corridas experimentales empleando el máximo nivel de irradiación (100 %) y una concentración de TiO_2 de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. El rango de pH de trabajo fue 2,5–11. La Figura III.13 muestra los valores experimentales de la concentración adimensional de 4-CP en función del tiempo de corrida, para cinco valores diferentes de pH inicial: 2,5; 4,0; 6,5; 7,5 y 8,0. Se pueden notar variaciones importantes en las velocidades de reacción en función del pH, obteniéndose mayores conversiones de 4-CP en condiciones ácidas.

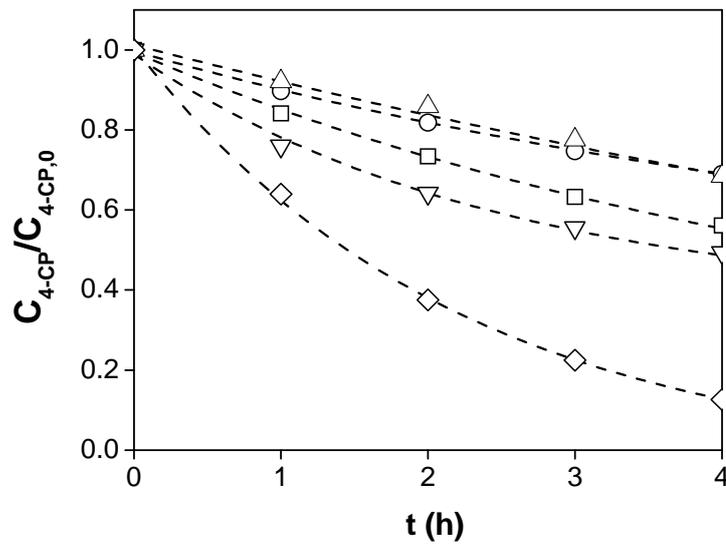


Figura III.13. Degradación de 4-CP empleando diferentes valores de pH inicial.

◇: pH 2,5; ▽: pH 4,0; △: pH 6,5; ○: pH 7,5; □: pH 8,0.

Paralelamente, se realizó un estudio de las propiedades ópticas de las suspensiones de TiO_2 dentro del rango de pH de trabajo. Se encontraron cambios significativos de las mismas en condiciones ácidas con respecto a los valores obtenidos a pH natural (Capítulo II). Por el contrario, las propiedades ópticas varían levemente en condiciones alcalinas. En la Figura III.14 se grafican los coeficientes de extinción del TiO_2 Aldirch a pH ácido (pH = 2,5), natural (pH = 6,5) y alcalino (pH = 11). Para una misma longitud de onda, el coeficiente de extinción a pH 2,5 es aproximadamente tres veces menor que el obtenido a pH natural, lo que implica una disminución de los coeficientes de absorción y dispersión. Consecuentemente, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo II, se calcularon nuevos valores de β_λ^* , σ_λ^* , κ_λ^* y g_λ a pH 2,5. Los parámetros ópticos en condiciones ácidas se grafican en la Figura III.15 y se reportan en la Tabla AI.4 del Apéndice I.

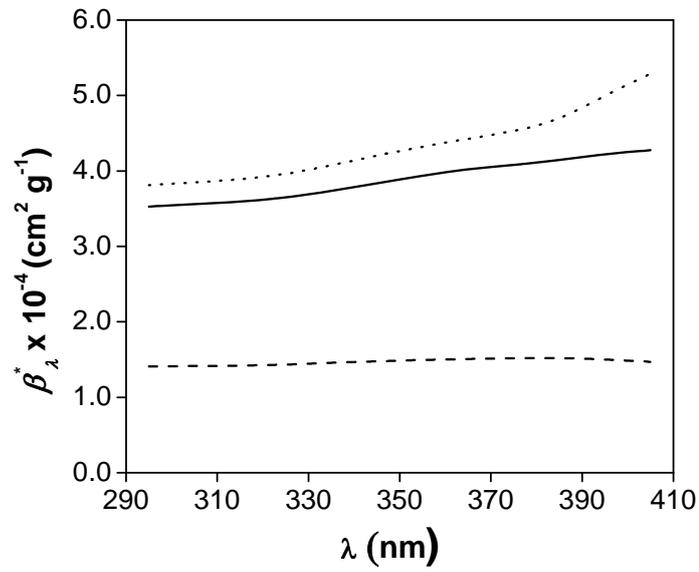


Figura III.14. Distribución espectral del coeficiente de extinción para distintos pH. (---): pH 2,5; (—): pH 6,5; (····): pH 11.

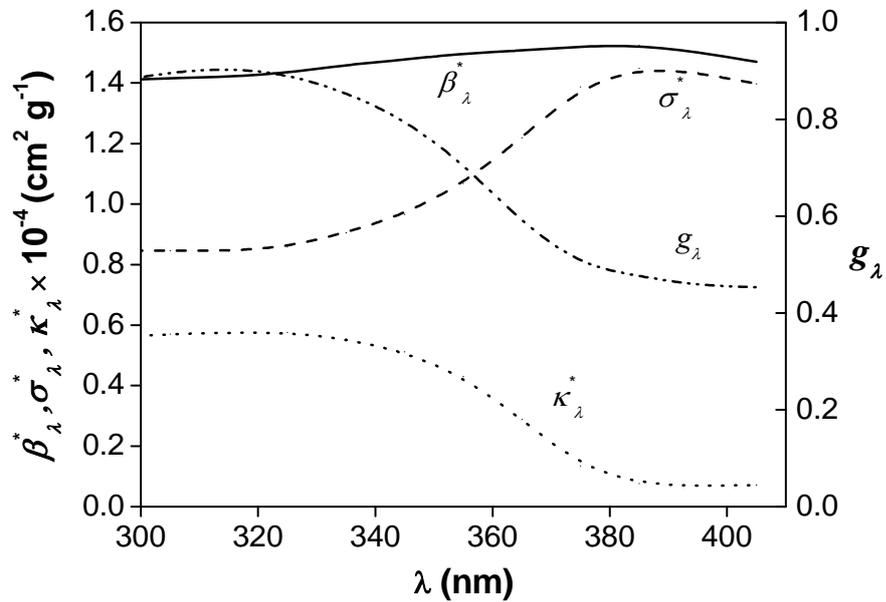
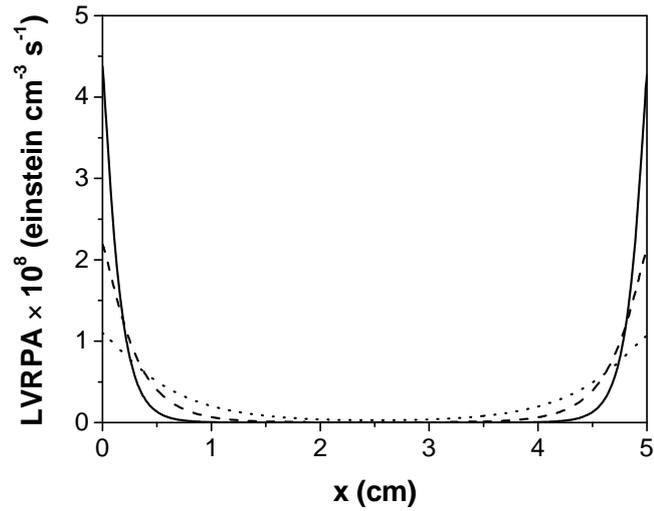
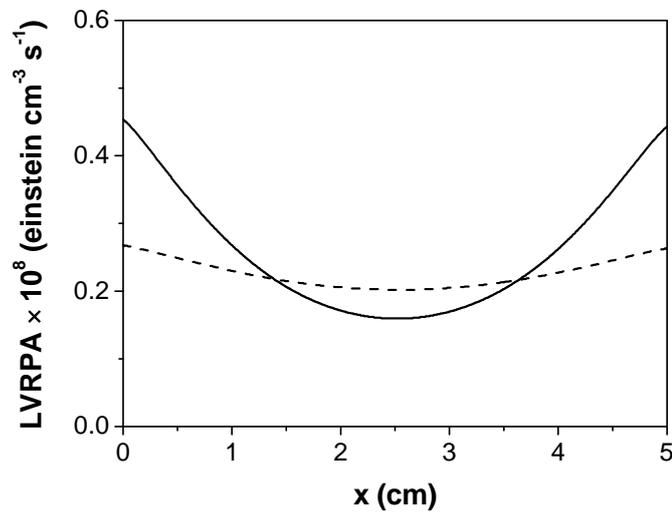


Figura III.15. Distribución espectral de las propiedades ópticas del catalizador a pH 2,5. (—): β_{λ}^* ; (---): σ_{λ}^* ; (····): κ_{λ}^* ; (-·-·): g_{λ} .

Los perfiles de LVRPA calculados a pH ácido presentan uniformidad en la distribución de la radiación a lo largo del reactor, especialmente para concentraciones bajas de catalizador, tal como lo muestra la Figura III.16.



(a)



(b)

Figura III.16. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de TiO_2 a pH 2,5.

(a) (—): $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (· · · ·): $0,25 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

(b) (—): $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

Debido a lo expuesto anteriormente, cuando se trabajó en condiciones ácidas (pH menor a 6) se emplearon las nuevas propiedades ópticas para calcular los valores de $\langle e^a(x) \rangle_{V_R}$ y las eficiencias cuánticas respectivas, mientras que en condiciones alcalinas se emplearon las propiedades ópticas determinadas a pH natural.

Podemos concluir que el pH de las suspensiones de catalizador afecta la eficiencia cuántica del proceso tanto a través de la velocidad de reacción (numerador) como de la velocidad de absorción de fotones (denominador).

En la Figura III.17 se representan los valores de η_{4-CP} en un rango de pH comprendido entre 2,5 y 10,0.

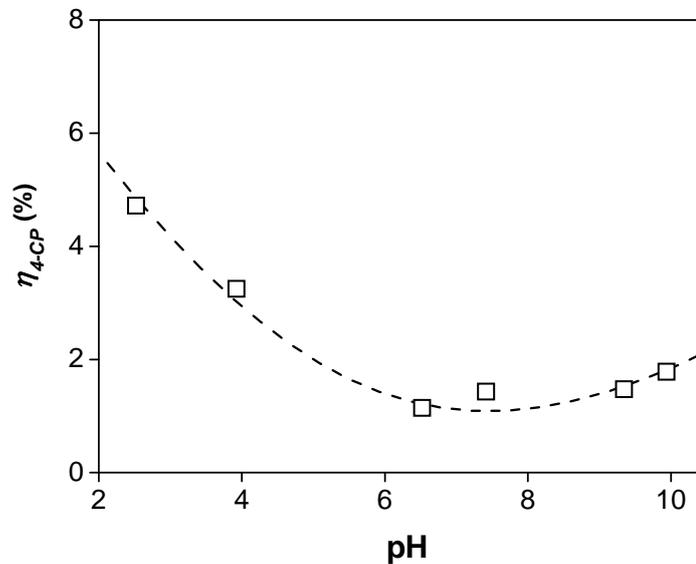


Figura III.17. Eficiencia cuántica de la degradación de 4-CP (%) vs. pH.

La eficiencia mínima se encontró al pH natural de la suspensión (pH = 6,5). A medida que el pH decrece, se observa un importante aumento de η_{4-CP} . Por otro lado, se observa sólo un leve incremento de la eficiencia cuántica en medio alcalino. Una posible

explicación al comportamiento de η_{4-CP} en condiciones ácidas puede atribuirse a la dependencia de la carga superficial de partículas de catalizador, y de los compuestos orgánicos, con respecto al pH del medio. El pH controla el estado de protonación de los grupos hidroxilo superficiales del TiO_2 , según los siguientes equilibrios ácido-base (Kormann et al., 1988):



El punto de carga cero del TiO_2 se encuentra dentro del rango de pH 4–7,2, dependiendo de su forma cristalina, modo de preparación, hidratación, marca comercial, etc. (Komulski, 2002). A pH inferiores, la superficie del TiO_2 posee carga positiva, en tanto que los clorofenoles y sus productos intermediarios permanecen neutros o cargados negativamente. Por lo tanto, las condiciones ácidas podrían facilitar la adsorción de las moléculas orgánicas y favorecer su degradación (Doong et al., 2001).

Se han reportado, asimismo, varios efectos adicionales del pH sobre los procesos fotocatalíticos. Entre ellos, podemos mencionar la influencia del pH en el corrimiento de la banda de valencia y de conducción del semiconductor (Theurich et al., 1996), la modificación de las propiedades reológicas de las suspensiones de TiO_2 (Yang et al., 2001), cambios en la velocidad de recombinación del par electrón-hueco (Mills et al., 1993), y diferentes mecanismos de reacción en condiciones ácidas y alcalinas (Theurich et al., 1996).

El efecto del pH sobre la mineralización del COT también fue analizado en esta etapa. La Figura III.18 muestra la disminución de COT durante las corridas experimentales para diferentes valores de pH inicial, donde se observan notables variaciones entre los experimentos.

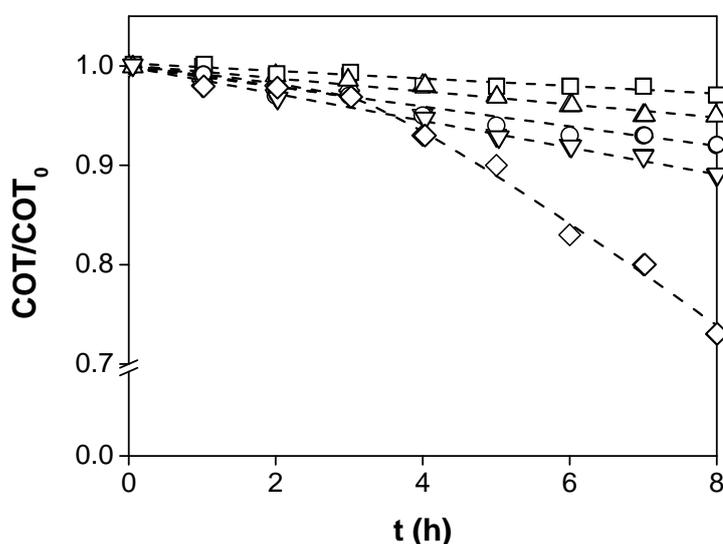


Figura III.18. Mineralización de COT a diferentes pH iniciales.
 ◇: pH 2,5; ▽: pH 4,0; △: pH 6,5; ○: pH 7,5; □: pH 9,3.

En la Figura III.19 se representan los valores de η_{COT} en función del pH. En condiciones ácidas, la eficiencia de la mineralización disminuye a medida que aumenta el pH, siguiendo un comportamiento similar a η_{4-CP} , y alcanza un mínimo a pH natural. Para valores de pH mayores a 8, a pesar de que la eficiencia de la degradación de 4-CP aumenta levemente (Figura III.17), η_{COT} decrece. Este efecto negativo sobre la mineralización de 4-CP puede deberse al mayor número y mayor concentración de especies intermediarias, y a la formación de subproductos más estables (compuestos bicíclicos), en condiciones alcalinas (Theurich et al., 1996).

En los estudios siguientes, se seleccionó el pH 2,5 como pH inicial de trabajo. Realizar los experimentos en estas condiciones permite lograr mayores eficiencias y, además, el pH no sufre prácticamente variaciones durante el tiempo de reacción. Este es un aspecto muy importante, ya que la velocidad de reacción es afectada considerablemente

por los cambios en el pH. Cuando se trabaja a pH natural, por ejemplo, se observa una disminución de hasta una unidad de pH al final de la corrida con respecto al pH inicial, debido a la acidificación del medio por la liberación de iones cloruro y la presencia de intermediarios ácidos.

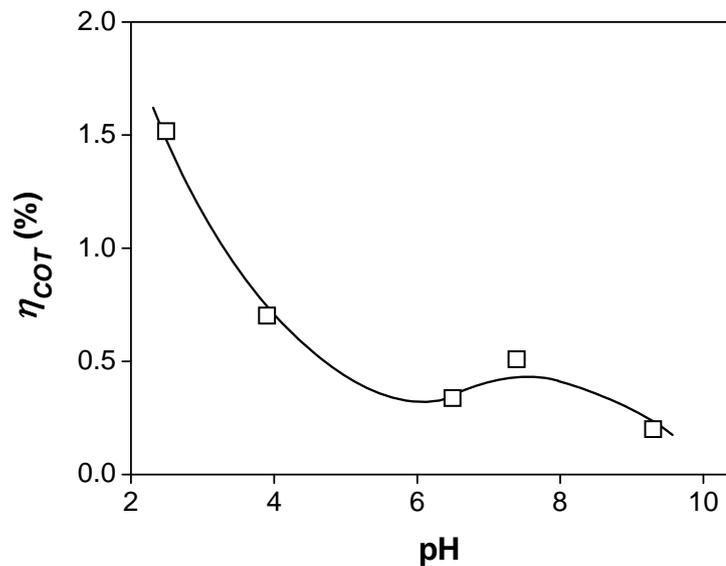


Figura III.19. Eficiencia cuántica de la mineralización (%) vs. pH.

III.11.2. Efecto de la concentración de catalizador

Para evaluar el efecto de la carga de TiO_2 , se realizaron corridas experimentales empleando el nivel de irradiación de 100 %, siendo el pH inicial de 2,5. En la Figura III.20 se grafican las curvas experimentales de concentración adimensional de 4-CP vs. tiempo para diferentes concentraciones de TiO_2 , entre $0,05 \times 10^{-3}$ y $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Se observa que la velocidad de reacción se incrementa con la concentración de catalizador pero este

efecto resulta menos significativo cuando la concentración de TiO_2 es mayor a $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

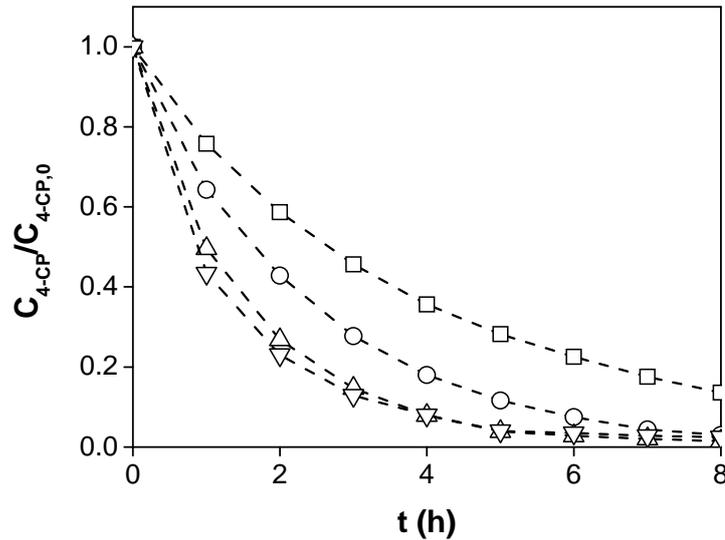


Figura III.20. Degradación de 4-CP empleando diferentes concentraciones de TiO_2 . \square : $0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; \circ : $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; \triangle : $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; ∇ : $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

La variación de η_{4-CP} con la concentración de TiO_2 se presenta en la Figura III.21, donde se observa que la eficiencia cuántica aumenta con la carga de catalizador pero alcanza un *plateau* alrededor de $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Por lo tanto, mayores concentraciones de catalizador no producen un aumento significativo en la eficiencia de la degradación de 4-CP. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que la reacción es activada por la absorción de fotones en las partículas de catalizador y, en nuestro sistema de reacción, la máxima absorción de radiación ya se ha alcanzado a $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, como se muestra en la Figura III.22.

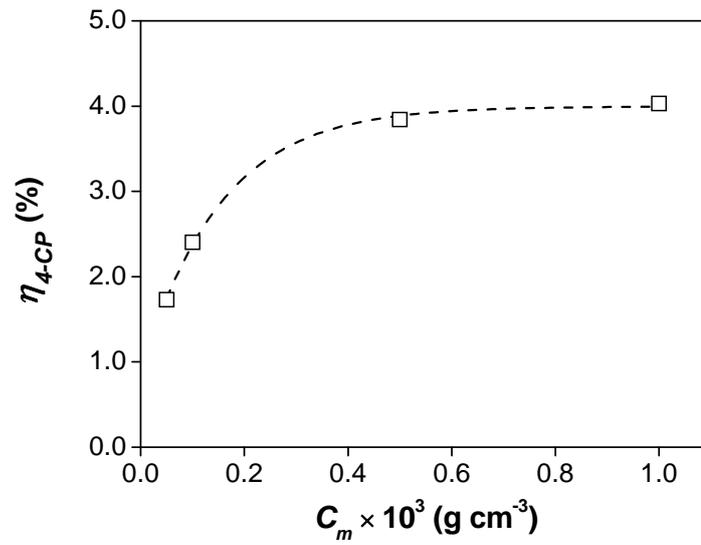


Figura III.21. Eficiencia cuántica de la degradación de 4-CP (%) vs. concentración de TiO_2 .

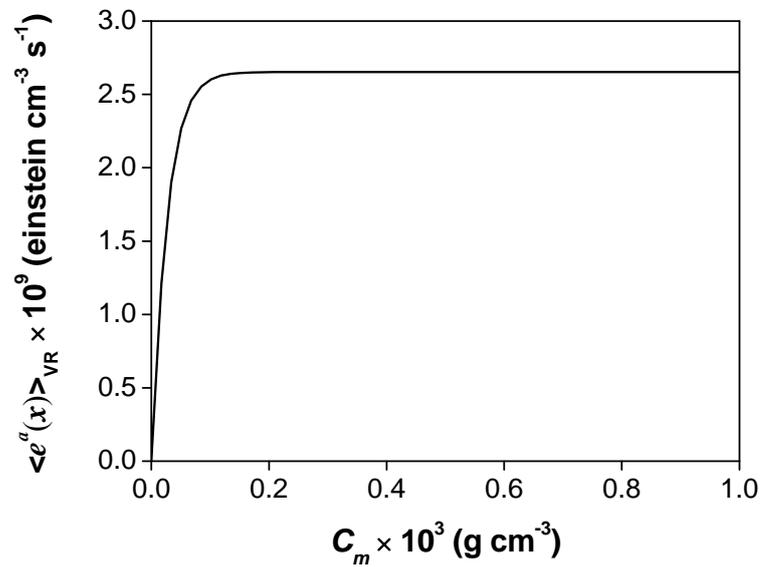


Figura III.22. $\langle e^a(x) \rangle_{VR}$ vs. concentración de TiO_2 .

En la Figura III.23 se representan los valores experimentales de concentración adimensional de COT en función del tiempo, para diferentes concentraciones de TiO_2 .

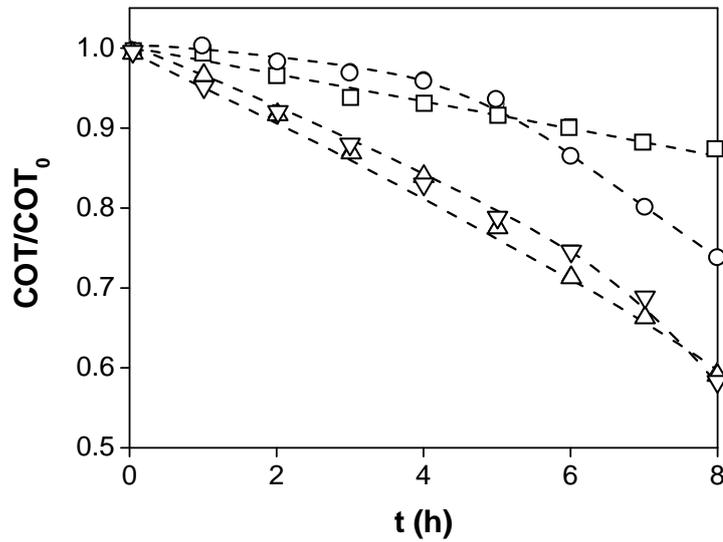


Figura III.23. Mineralización de COT empleando diferentes concentraciones de TiO_2 . □: $0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; ○: $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; △: $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; ▽: $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

La conversión de COT luego de 8 h de irradiación se ve favorecida por la carga de catalizador, pero para concentraciones superiores a $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ no se observan cambios considerables en la mineralización del contaminante. La representación gráfica de η_{COT} en función de C_m se muestra en la Figura III.24. El comportamiento de η_{COT} con la concentración de catalizador es similar al de η_{4-CP} : la eficiencia aumenta con la concentración de TiO_2 y alcanza un valor máximo alrededor de $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Para concentraciones de TiO_2 mayores, η_{TOC} permanece prácticamente sin variaciones.

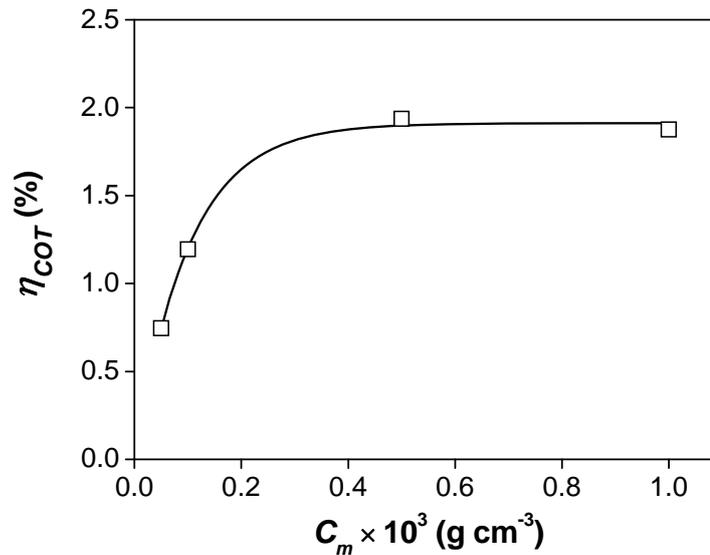


Figura III.24. Eficiencia cuántica de la mineralización (%) vs. concentración de TiO₂.

III.11.3. Efecto del nivel de irradiación

La Tabla III.3 presenta los valores de velocidad inicial de reacción, velocidad de absorción de fotones y η_{4-CP} para tres niveles de irradiación: 30 %, 67 % y 100 %, y para dos concentraciones de catalizador: $0,1 \times 10^{-3}$ y $1,0 \times 10^{-3}$ g cm⁻³.

A pesar de que la velocidad de reacción siempre se ve favorecida por un aumento del nivel de irradiación, como puede observarse en la tabla, la eficiencia del proceso disminuye considerablemente, siendo este efecto más pronunciado para $C_m = 1,0 \times 10^{-3}$ g cm⁻³. Estos resultados pueden atribuirse a un incremento no deseado de la velocidad de recombinación de huecos y electrones fotogenerados en la partícula de catalizador cuando aumentan los niveles de radiación. Este efecto origina una relación no lineal entre la velocidad de reacción y la absorción de radiación. Como resultado, η_{4-CP} disminuye (Hoffman et al., 1994).

La mayor eficiencia en la degradación de 4-CP se obtuvo a $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y al nivel de irradiación de 30 %.

Tabla III.3. Efecto de diferentes condiciones de irradiación sobre la degradación de 4-CP. Eficiencias cuánticas de degradación.

Nivel de radiación incidente (%)	$C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$			$C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$		
	$\langle R_{4-CP}(x, t_0) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	η_{4-CP} (%)	$\langle R_{4-CP}(x, t_0) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (einstein cm ⁻³ s ⁻¹)	η_{4-CP} (%)
30	0,28	7,46	3,75	0,68	7,67	8,87
67	0,53	17,81	2,98	0,90	18,32	4,91
100	0,62	25,81	2,40	1,06	26,56	3,99

Los efectos de los niveles de radiación incidente sobre la mineralización de COT se resumen en la Tabla III.4. Se reportan los moles de COT convertidos y los moles de fotones (einstein) absorbidos al final de las corridas experimentales, y los valores de η_{COT} bajo las mismas condiciones que se emplearon en la Tabla III.3. Para las dos concentraciones de catalizador ensayadas, puede observarse que la cantidad de COT convertido aumenta con el nivel de irradiación pero la eficiencia de la mineralización decrece. La mayor velocidad de recombinación de huecos y electrones también explicaría este efecto sobre η_{COT} .

La máxima eficiencia en la mineralización, 3,27 %, se halló al trabajar con la máxima concentración de TiO₂ ($1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$) y el menor nivel de irradiación (30%).

Tabla III.4. Efecto de diferentes condiciones de irradiación sobre la degradación de COT. Eficiencias cuánticas de mineralización.

Nivel de radiación incidente (%)	$C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$			$C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$		
	COT convertido	Fotones absorbidos	η_{COT} (%)	COT convertido	Fotones absorbidos	η_{COT} (%)
	$\times 10^3$ (mol)	$\times 10^3$ (einstein)		$\times 10^3$ (mol)	$\times 10^3$ (einstein)	
30	0,08	6,24	1,28	0,21	6,42	3,27
67	0,18	14,90	1,21	0,34	15,32	2,22
100	0,25	21,59	1,16	0,42	22,22	1,89

CAPÍTULO IV. MODELO CINÉTICO

La obtención de una expresión matemática que represente la evolución de las especies reaccionantes constituye un paso fundamental en el modelado de reactores fotocatalíticos. En el presente capítulo se desarrolla un modelo cinético para la degradación de 4-CP, basado en un esquema detallado de reacción. Se derivaron así expresiones que describen la evolución del 4-CP y de los principales intermediarios de reacción, incluyendo explícitamente la dependencia con la absorción de radiación. Los parámetros cinéticos del modelo fueron estimados a partir de datos experimentales, mediante el empleo de un algoritmo de optimización. Se describen aquí los experimentos realizados y se analizan los resultados obtenidos.

IV.1. Mecanismo de reacción

El modelo cinético propuesto para la degradación de 4-clorofenol se basa en el esquema de reacción resumido en la Tabla IV.1 (Turchi y Ollis, 1990; Almquist y Biswas, 2001), donde X_i representa los intermediarios orgánicos mientras que Y_i representa los radicales y especies inorgánicas que compiten con los sustratos orgánicos por los radicales hidroxilo (Almquist y Biswas, 2001).

Tabla IV.1. Esquema de reacción para la degradación fotocatalítica de 4-CP.

Etapa	Reacción	Velocidad de reacción	
Activación	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$	r_{gs}	P1
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow calor$	$k_2[e^-][h^+]$	P2
Captura de electrones	$e^- + O_{2,ads} \rightarrow \cdot O_2^-$	$k_3[e^-][O_{2,ads}]$	P3
Captura de huecos	$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow \cdot OH + H^+$ $h^+ + OH^-_{ads} \rightarrow \cdot OH$	$k_4[h^+][H_2O_{ads}]$	P4
Ataque por $\cdot OH$	$4-CP_{ads} + \cdot OH \rightarrow X_1$	$k_5[\cdot OH][4-CP_{ads}]$	P5
	$4-CP_{ads} + \cdot OH \rightarrow X_2$	$k_6[\cdot OH][4-CP_{ads}]$	P6
	$X_{i,ads} + \cdot OH \rightarrow X_j$	$k'_i[\cdot OH][X_{i,ads}]$	Pi'
	$Y_{i,ads} + \cdot OH \rightarrow Y_j$	$k''_i[\cdot OH][Y_{i,ads}]$	Pi''
Ataque por huecos	$4-CP_{ads} + h^+ + H_2O \rightarrow X_1$	$k_7[h^+][H_2O][4-CP_{ads}]$	P7
	$4-CP_{ads} + h^+ + H_2O \rightarrow X_2$	$k_8[h^+][H_2O][4-CP_{ads}]$	P8
	$X_{i,ads} + h^+ \rightarrow X_j$	$k'''_i[h^+][X_{i,ads}]$	Pi'''
Adsorción	$sitio_{O_2} + O_2 \leftrightarrow O_{2,ads}$		
	$sitio_{H_2O} + H_2O \leftrightarrow H_2O_{ads}$		
	$sitio_{H_2O} + H_2O \leftrightarrow OH^-_{ads} + H^+$		
	$sitio_{4-CP} + 4-CP \leftrightarrow 4-CP_{ads}$		
	$sitio_{4-CP} + X_i \leftrightarrow X_{i,ads}$		
	$sitio_{Y_i} + Y_i \leftrightarrow Y_{i,ads}$		

Como se detallará más adelante, los principales intermediarios orgánicos de la reacción, bajo las condiciones experimentales ensayadas en esta Tesis, son el

4-clorocatecol (4-CC) y la hidroquinona (HQ). En la Tabla IV.1 el 4-CC está representado por X_1 , y la HQ por X_2 .

El proceso de degradación fotocatalítica comienza con la absorción de radiación UV por parte del TiO_2 . Cuando el catalizador es irradiado con fotones cuya energía es igual o mayor a su energía de *bandgap*, los electrones de la capa de valencia de la partícula de TiO_2 son promovidos a la banda de conducción, dejando huecos cargados positivamente en la banda de valencia (P1). Los pares electrón–hueco fotogenerados pueden migrar hacia la superficie de la partícula de catalizador y reaccionar con las especies superficiales.

Los electrones y huecos deben ser capturados para evitar su recombinación y la consecuente pérdida de energía como calor (P2).

Los electrones pueden ser atrapados por el oxígeno molecular, generando radicales superóxido (P3). Los huecos pueden ser capturados por moléculas de agua o iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador (P4), dando lugar a la formación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$). Si bien los huecos fotogenerados pueden atacar directamente al contaminante (P7 y P8), consideramos la vía indirecta, a través de $\cdot OH$, como la ruta dominante en la degradación de 4-CP (P5 y P6) y de sus intermediarios (P_i) (Mills et al., 1993; Theurich et al., 1996; Pera-Titus et al., 2004).

El modelo cinético supone que las reacciones fotocatalíticas ocurren en la superficie del catalizador entre especies adsorbidas (Pelizzetti y Minero, 1993), y que existe un equilibrio dinámico entre las concentraciones en el seno de la solución y las concentraciones adsorbidas de agua, oxígeno, compuestos orgánicos y especies inorgánicas (Almquist y Biswas, 2001). El modelo considera además diferentes sitios de adsorción para las especies involucradas en la reacción (Turchi y Ollis, 1990), excepto para el 4-CP y sus

intermediarios orgánicos, donde se postula una adsorción competitiva. Se plantean a continuación los equilibrios de adsorción para los compuestos orgánicos y el oxígeno:

$$[4-CP_{ads}] = K_{4-CP} [sitio_{4-CP}] C_{4-CP} \quad (IV.1)$$

$$[X_{i,ads}] = K_{X_i} [sitio_{4-CP}] C_{X_i} \quad (IV.2)$$

$$[O_{2,ads}] = K_{O_2} [sitio_{O_2}] C_{O_2} \quad (IV.3)$$

donde $[I_{ads}]$ representa la concentración de la especie I (I = 4-CP, X_i , O_2) adsorbida sobre la superficie del catalizador, K_I es la constante de adsorción, $[sitio_I]$ representa la concentración superficial de sitios de adsorción sin ocupar, y C_I es la concentración de I en el seno de la suspensión.

Realizando un balance de sitios y aplicando las ecuaciones de equilibrio anteriores, es posible relacionar la concentración de sitios vacantes, $[sitio_I]$, con la concentración de sitios totales, $[sitio_{IT}]$, para las especies consideradas:

$$[sitio_{4-CP,T}] = [sitio_{4-CP}] + [4-CP_{ads}] + \sum_i [X_{i,ads}] \quad (IV.4)$$

$$[sitio_{4-CP}] = \frac{[sitio_{4-CP,T}]}{1 + K_{4-CP} C_{4-CP} + \sum_i K_{X_i} C_{X_i}} \quad (IV.5)$$

$$[sitio_{O_2,T}] = [sitio_{O_2}] + [O_{2,ads}] \quad (IV.6)$$

$$[sitio_{O_2}] = \frac{[sitio_{O_2,T}]}{1 + K_{O_2} C_{O_2}} \quad (IV.7)$$

En la Figura IV.1 se muestra el camino de reacción para la degradación fotocatalítica de 4-CP y de sus intermediarios (adaptado de Theurich et al., 1996).

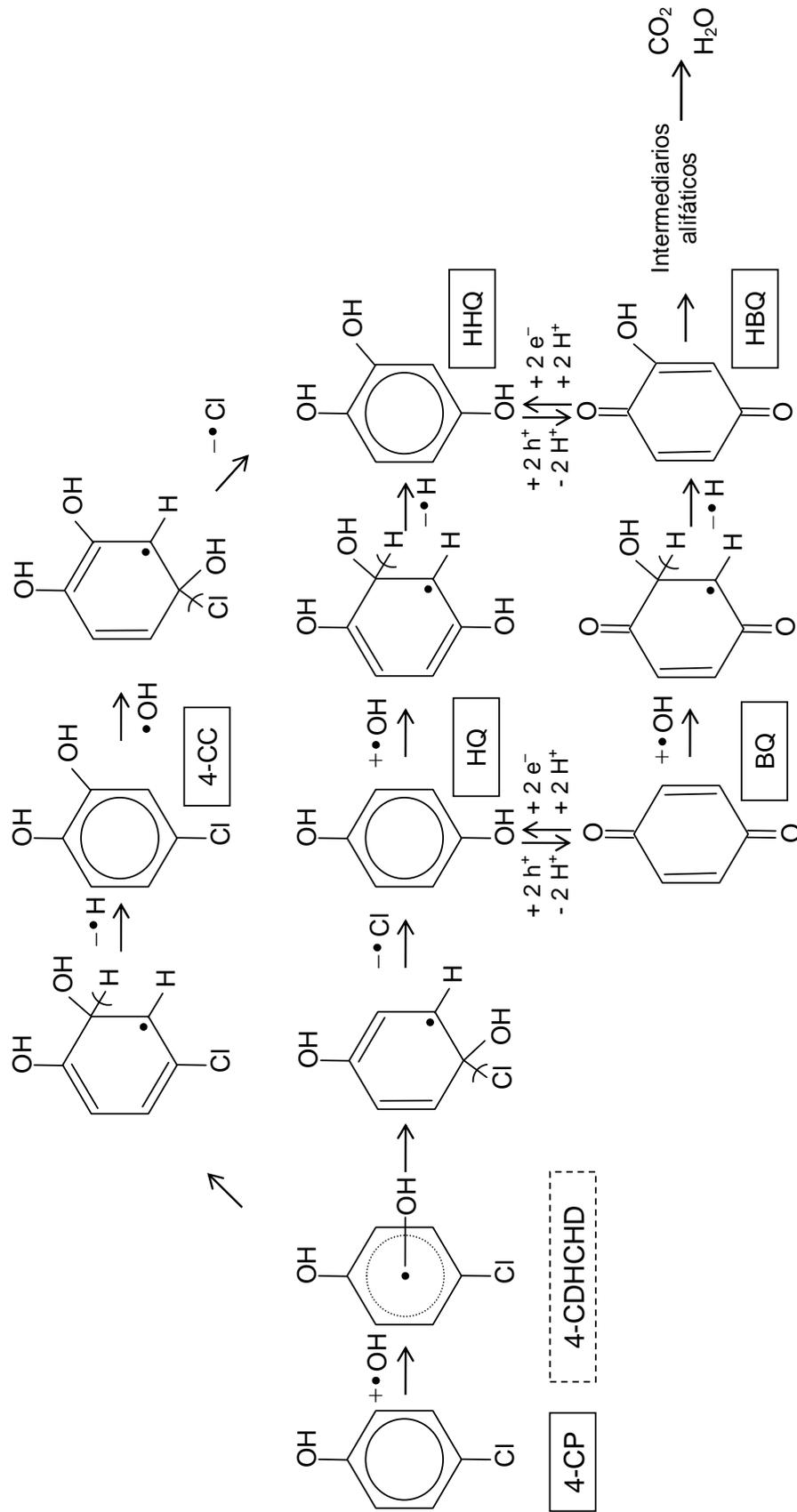


Figura IV.1. Camino de reacción para la degradación fotocatalítica de 4-CP.

El ataque de la molécula de 4-CP por parte del radical hidroxilo conduce a la formación del radical 4-clorodihidroxiciclohexadienil (4-CDHCHD) (Stafford et al., 1994). A partir de este intermediario transitorio, se forman los productos de oxidación primarios del 4-CP: el 4-clorocatecol (4-CC), la hidroquinona (HQ) y, según las condiciones de reacción, la benzoquinona (BQ).

El 4-CC se origina por la adición de un radical hidroxilo en la posición *orto* del 4-CP, seguido de la eliminación de un átomo de hidrógeno para recuperar el anillo aromático. Bajo las condiciones experimentales utilizadas en nuestro trabajo, a pH ácido, la oxidación vía 4-CC constituye el principal camino en la degradación de 4-CP. El 4-CC es luego degradado a hidroxihidroquinona (HHQ) por oxidación con otro radical hidroxilo.

La HQ se forma cuando el ataque del radical hidroxilo a la molécula de 4-CP tiene lugar en la posición *para* y se libera un átomo de cloro. La HQ puede oxidarse a BQ o transformarse en HHQ como resultado de un segundo ataque de un radical hidroxilo. A su vez, la HHQ puede oxidarse nuevamente a hidroxibenzoquinona (HBQ).

Como ya se mencionó, la BQ se forma por la oxidación de la HQ. Se postula en la literatura la existencia además de un mecanismo de formación directa de la BQ a partir de 4-CP (Theurich et al., 1996), pero por razones de simplicidad, y dado que la BQ se encuentra en muy baja concentración en los experimentos, no se tendrá en cuenta este mecanismo. La BQ puede a su vez oxidarse, por el ataque de un radical hidroxilo, a HBQ. Por lo tanto, HHQ e HBQ se forman como intermediarios secundarios a partir de los productos de oxidación primarios.

Asumiendo que la ruptura del anillo sólo es posible en los compuestos aromáticos hidroxilados en las posiciones 1 y 2, HHQ y su derivado HBQ son los últimos intermediarios aromáticos en este esquema de degradación. Un ataque por otro radical hidroxilo conducirá a la ruptura del anillo y a la consiguiente formación de intermediarios

alifáticos. Estos compuestos, posiblemente aldehídos y ácidos carboxílicos, sufren subsecuentes oxidaciones hasta llegar finalmente a su mineralización completa en dióxido de carbono y agua.

IV.1.1. Velocidad de generación de pares electrón-hueco

Como se mencionó en la sección anterior, la generación de pares electrón-hueco se produce cuando las partículas sólidas de catalizador absorben radiación de energía igual o mayor que su energía de *bandgap*. Consideremos a continuación un pequeño volumen V correspondiente al sistema heterogéneo formado por las partículas sólidas de TiO_2 (fase sólida, S) y el líquido del medio de reacción (fase líquida, L). Es decir,

$$V = V_S + V_L \quad (\text{IV.8})$$

Dicho volumen se encuentra situado en una determinada posición \mathbf{x} dentro del reactor.

La velocidad *superficial* local (por unidad de superficie catalítica dentro del volumen V) de generación de pares electrón-hueco (r_{gs}) puede expresarse como

$$r_{gs}(\mathbf{x}) = \frac{V}{A_{SL}} \int_{\lambda} \phi_{\lambda} \int_{V_S} e_{\lambda,S}^a(\mathbf{x}) dV d\lambda \quad (\text{IV.9})$$

donde A_{SL} corresponde al área interfacial sólido-líquido en el volumen V , ϕ_{λ} es el rendimiento cuántico primario de la generación de pares electrón-hueco, V_S es el volumen de partículas sólidas en V , y $e_{\lambda,S}^a(\mathbf{x})$ representa la velocidad volumétrica local de absorción de fotones en la fase sólida.

A su vez, la energía absorbida en el volumen V de la suspensión, $e_{\lambda}^a(\mathbf{x})$, puede expresarse como

$$e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) = \int_{V_L} e_{\lambda,L}^a(\mathbf{x}) dV + \int_{V_S} e_{\lambda,S}^a(\mathbf{x}) dV \quad (\text{IV.10})$$

donde $e_{\lambda,L}^a(\mathbf{x})$ representa la velocidad volumétrica local de absorción de fotones en la fase líquida. Es decir que $e_{\lambda}^a(\mathbf{x})$ es el resultado de dos contribuciones: (i) la radiación absorbida por el líquido, y (ii) la absorción correspondiente a las partículas sólidas. Reordenando la ecuación (IV.10), puede obtenerse

$$\int_{V_s} e_{\lambda,S}^a(\mathbf{x}) dV = e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) - \int_{V_l} e_{\lambda,L}^a(\mathbf{x}) dV \quad (\text{IV.11})$$

En el sistema heterogéneo estudiado en la Tesis, no hay absorción de radiación en la fase líquida. Es decir, no hay especies en solución que absorban energía en el rango de longitudes de onda de emisión de las lámparas, por lo tanto

$$e_{\lambda,L}^a(\mathbf{x}) = 0 \quad (\text{IV.12})$$

y la ecuación (IV.11) se reduce a

$$\int_{V_s} e_{\lambda,S}^a(\mathbf{x}) dV = e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) \quad (\text{IV.13})$$

Introduciendo (IV.13) en (IV.9) resulta

$$r_{gs}(\mathbf{x}) = \frac{1}{a_v} \int_{\lambda} \phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) d\lambda \quad (\text{IV.14})$$

donde $a_v = \frac{A_{SL}}{V}$ es el área catalítica por unidad de volumen de suspensión.

Definiendo el rendimiento cuántico primario promediado en el intervalo de longitudes de onda de interés como

$$\bar{\Phi} = \frac{\int_{\lambda} \phi_{\lambda} e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) d\lambda}{\int_{\lambda} e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) d\lambda} \quad (\text{IV.15})$$

e introduciendo esta definición en la ecuación (IV.14), resulta

$$r_{gs}(\mathbf{x}) = \frac{\bar{\Phi}}{a_v} \int_{\lambda} e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) d\lambda \quad (\text{IV.16})$$

Finalmente, definiendo la velocidad volumétrica local de absorción de fotones para todas las longitudes de onda consideradas como

$$e^a(\mathbf{x}) = \int_{\lambda} e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) d\lambda \quad (\text{IV.17})$$

e incorporando la ecuación (IV.17) en (IV.16), se obtiene la siguiente expresión para la velocidad superficial de generación de pares electrón-hueco:

$$r_{gs}(\mathbf{x}) = \frac{\bar{\Phi}}{a_v} e^a(\mathbf{x}) \quad (\text{IV.18})$$

IV.1.2. Velocidad de degradación de 4-CP

La degradación de 4-CP, tal como se planteó en la sección IV.1, es el resultado de la reacción entre radicales hidroxilo y moléculas de 4-CP adsorbidas sobre las partículas de catalizador. Dado que se postula un mecanismo de degradación en paralelo que da lugar a la formación de los intermediarios 4-CC e HQ, la velocidad superficial de reacción de 4-CP, r_{4-CP} , puede representarse como

$$r_{4-CP} = -k_5[\bullet\text{OH}][4-\text{CP}_{ads}] - k_6[\bullet\text{OH}][4-\text{CP}_{ads}] \quad (\text{IV.19})$$

$$r_{4-CP} = -(k_5 + k_6)[\bullet\text{OH}][4-\text{CP}_{ads}] \quad (\text{IV.20})$$

Se adoptó la aproximación de micro-estado estacionario cinético para la concentración total de huecos, electrones y especies radicales. Dicha aproximación consiste en considerar nula la velocidad de reacción neta de las especies involucradas (Turchi y Ollis, 1990). Por lo tanto, es posible derivar las siguientes expresiones para la velocidad de reacción de electrones (r_{e^-}), huecos (r_{h^+}) y radicales hidroxilo ($r_{\bullet\text{OH}}$):

$$r_{e^-} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - k_3[e^-][\text{O}_{2,ads}] \approx 0 \quad (\text{IV.21})$$

$$r_{h^+} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - k_4[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}] \approx 0 \quad (\text{IV.22})$$

$$r_{\bullet OH} = k_4[h^+][H_2O_{ads}] - (k_5 + k_6)[\bullet OH][4 - CP_{ads}] - \sum_i k_i'[\bullet OH][X_{i,ads}] - \sum_i k_i''[\bullet OH][Y_{i,ads}] \approx 0 \quad (IV.23)$$

A partir de las ecuaciones (IV.21)–(IV.23), se obtienen las concentraciones de las especies respectivas:

$$[e^-] = \frac{r_{gs}}{k_2[h^+] + k_3[O_{2,ads}]} \quad (IV.24)$$

$$[h^+] = \frac{r_{gs}}{k_2[e^-] + k_4[H_2O_{ads}]} \quad (IV.25)$$

$$[\bullet OH] = \frac{k_4[h^+][H_2O_{ads}]}{(k_5 + k_6)[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] + \sum_i k_i'' [Y_{i,ads}]} \quad (IV.26)$$

Introduciendo la ecuación (IV.24) en (IV.25), se arriba a la siguiente expresión cuadrática:

$$[h^+]^2 + \frac{k_3[O_{2,ads}]}{k_2}[h^+] - \frac{r_{gs}k_3[O_{2,ads}]}{k_4[H_2O_{ads}]k_2} = 0 \quad (IV.27)$$

De su resolución se obtiene la expresión para la concentración de huecos (la raíz positiva es la única que posee sentido físico):

$$[h^+] = \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs}k_2}{k_4k_3[H_2O_{ads}][O_{2,ads}]}} \right\} \frac{k_3[O_{2,ads}]}{2k_2} \quad (IV.28)$$

Introduciendo la ecuación (IV.28) en (IV.26) resulta

$$[\bullet OH] = \frac{k_4k_3[H_2O_{ads}][O_{2,ads}]}{2k_2 \left\{ (k_5 + k_6)[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] + \sum_i k_i'' [Y_{i,ads}] \right\}} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs}k_2}{k_4k_3[H_2O_{ads}][O_{2,ads}]}} \right\} \quad (IV.29)$$

Reemplazando la expresión de $[\bullet OH]$ en (IV.20) se arriba a

$$r_{4-CP} = - \frac{(k_5 + k_6)k_4k_3[H_2O_{ads}][O_{2,ads}][4 - CP_{ads}]}{2k_2 \left\{ (k_5 + k_6)[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] + \sum_i k_i'' [Y_{i,ads}] \right\}} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs}k_2}{k_4k_3[H_2O_{ads}][O_{2,ads}]}} \right\} \quad (IV.30)$$

En los sistemas acuosos, la concentración de agua adsorbida sobre las partículas de titanio puede considerarse constante. Asimismo, puede suponerse que el consumo de radicales hidroxilo por las especies inorgánicas Y_i es constante (Almquist y Biswas, 2001). Finalmente, teniendo en cuenta que durante los experimentos cinéticos se trabajó con una concentración de oxígeno en exceso con respecto a la demanda estequiométrica, la misma también puede considerarse constante. A partir de las consideraciones anteriores, se rescribe la expresión (IV.30) como

$$r_{4-CP} = - \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})[4 - CP_{ads}]}{\alpha_3 \left\{ (k_5 + k_6)[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] \right\} + 1} \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_1 r_{gs}} \right) \quad (IV.31)$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{4k_2}{k_4 k_3 [H_2O_{ads}] [O_{2,ads}]} \quad (IV.32)$$

$$\alpha_{2,1} = \frac{k_5 k_4 k_3 [H_2O_{ads}] [O_{2,ads}]}{2k_2 \left(\sum_i k_i'' [Y_{i,ads}] \right)} \quad (IV.33)$$

$$\alpha_{2,2} = \frac{k_6 k_4 k_3 [H_2O_{ads}] [O_{2,ads}]}{2k_2 \left(\sum_i k_i'' [Y_{i,ads}] \right)} \quad (IV.34)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{\sum_i k_i'' [Y_{i,ads}]} \quad (IV.35)$$

Reemplazando $[4 - CP_{ads}]$ y $[X_{i,ads}]$ en la ecuación (IV.31) por las correspondientes expresiones de equilibrio de adsorción (IV.1) y (IV.2), se obtiene

$$r_{4-CP} = - \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2}) K_{4-CP} [sitio_{4-CP}] C_{4-CP}}{\alpha_3 \left\{ (k_5 + k_6) K_{4-CP} [sitio_{4-CP}] C_{4-CP} + \sum_i k_i' K_{X_i} [sitio_{4-CP}] C_{X_i} \right\} + 1} \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_1 r_{gs}} \right) \quad (IV.36)$$

Reordenando la ecuación anterior se arriba a

$$r_{4-CP} = - \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}C_{4-CP}}{\alpha_3 \left\{ (k_5 + k_6)K_{4-CP}C_{4-CP} + \sum_i k_i' K_{X_i} C_{X_i} \right\} + \frac{1}{[sitio_{4-CP}]}} \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_1 r_{gs}} \right) \quad (IV.37)$$

Introduciendo la expresión (IV.5) de sitios vacantes de 4-CP en (IV.37), y reordenando, se obtiene

$$r_{4-CP} = - \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})[sitio_{4-CP,T}]K_{4-CP}C_{4-CP} \left(-1 + \sqrt{1 + \alpha_1 r_{gs}} \right)}{1 + \left\{ [sitio_{4-CP,T}] \alpha_3 (k_5 + k_6) K_{4-CP} + K_{4-CP} \right\} C_{4-CP} + \sum_i \left\{ [sitio_{4-CP,T}] \alpha_3 k_i' K_{X_i} + K_{X_i} \right\} C_{X_i}} \quad (IV.38)$$

La concentración de sitios totales $[sitio_{4-CP,T}]$ por unidad de superficie de catalizador puede considerarse constante. Además, introduciendo la expresión (IV.18) en (IV.38), resulta

$$r_{4-CP} = - \frac{(\alpha_{2,1}' + \alpha_{2,2}')C_{4-CP} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right)}{1 + \alpha_3' C_{4-CP} + \sum_i \alpha_i'' C_{X_i}} \quad (IV.39)$$

donde

$$\alpha_1' = \alpha_1 \bar{\phi} \quad (IV.40)$$

$$\alpha_{2,1}' = \alpha_{2,1} [sitio_{4-CP,T}] K_{4-CP} \quad (IV.41)$$

$$\alpha_{2,2}' = \alpha_{2,2} [sitio_{4-CP,T}] K_{4-CP} \quad (IV.42)$$

$$\alpha_3' = \alpha_3 [sitio_{4-CP,T}] (k_5 + k_6) K_{4-CP} + K_{4-CP} \quad (IV.43)$$

$$\alpha_i'' = \alpha_3 [sitio_{4-CP,T}] k_i' K_{X_i} + K_{X_i} \quad (IV.44)$$

Bajo las condiciones de operación en las cuales se realizaron los experimentos cinéticos, los principales intermediarios hallados fueron el 4-CC (X_1) y la HQ (X_2). Por

lo tanto, considerando sólo estos compuestos como intermediarios, la expresión (IV.39) puede describirse como

$$r_{4-CP} = -\frac{(\alpha_{2,1}' + \alpha_{2,2}')C_{4-CP}}{1 + \alpha_3' C_{4-CP} + \alpha_1'' C_{4-CC} + \alpha_2'' C_{HQ}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right) \quad (IV.45)$$

donde

$$\alpha_1'' = \alpha_3 [\text{sitio}_{4-CP,T}] k_1' K_{4-CC} + K_{4-CC} \quad (IV.46)$$

$$\alpha_2'' = \alpha_3 [\text{sitio}_{4-CP,T}] k_2' K_{HQ} + K_{HQ} \quad (IV.47)$$

IV.1.3. Velocidad de formación y degradación de 4-CC

La velocidad superficial de formación de 4-CC, $r_{f_{4-CC}}$, como resultado del ataque de radicales hidroxilo al 4-CP (Tabla IV.1, P5), puede expresarse como

$$r_{f_{4-CC}} = k_5 [\cdot\text{OH}] [4-CP_{ads}] \quad (IV.48)$$

Siguiendo un procedimiento análogo al aplicado para el 4-CP, es posible arribar a la siguiente expresión:

$$r_{f_{4-CC}} = \frac{\alpha_{2,1}' C_{4-CP}}{1 + \alpha_3' C_{4-CP} + \alpha_1'' C_{4-CC} + \alpha_2'' C_{HQ}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right) \quad (IV.49)$$

A su vez, la velocidad superficial de desaparición de 4-CC, r_{4-CC} , se expresa como

$$r_{4-CC} = -k_1' [\cdot\text{OH}] [4-CC_{ads}] \quad (IV.50)$$

A partir de (IV.50) se arriba finalmente a

$$r_{4-CC} = -\frac{\alpha_4' C_{4-CC}}{1 + \alpha_3' C_{4-CP} + \alpha_1'' C_{4-CC} + \alpha_2'' C_{HQ}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right) \quad (IV.51)$$

donde

$$\alpha_4' = \alpha_4 [\text{sitio}_{4-CP,T}] K_{4-CC} \quad (\text{IV.52})$$

$$\alpha_4 = \frac{k_1' k_4 k_3 [\text{H}_2\text{O}_{ads}] [\text{O}_{2,ads}]}{2k_2 \left(\sum_i k_i'' [\text{Y}_{i,ads}] \right)} \quad (\text{IV.53})$$

IV.1.4. Velocidad de formación y degradación de HQ

La velocidad superficial de formación de HQ, $r_{f_{HQ}}$, como consecuencia del ataque de radicales hidroxilo al 4-CP (Tabla IV.1, P6), resulta

$$r_{f_{HQ}} = k_6 [\cdot\text{OH}] [4-CP_{ads}] \quad (\text{IV.54})$$

A partir de (IV.54) se obtiene

$$r_{f_{HQ}} = \frac{\alpha_{2,2}' [4-CP]}{1 + \alpha_3' C_{4-CP} + \alpha_1'' C_{4-CC} + \alpha_2'' C_{HQ}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right) \quad (\text{IV.55})$$

Con respecto a la velocidad superficial de degradación de HQ, r_{HQ} , la misma puede escribirse como

$$r_{HQ} = -k_2' [\cdot\text{OH}] [\text{HQ}_{ads}] \quad (\text{IV.56})$$

A partir de (IV.56), puede arribarse a

$$r_{HQ} = -\frac{\alpha_5' C_{HQ}}{1 + \alpha_3' C_{4-CP} + \alpha_1'' C_{4-CC} + \alpha_2'' C_{HQ}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right) \quad (\text{IV.57})$$

donde

$$\alpha_5' = \alpha_5 [\text{sitio}_{4-CP,T}] K_{HQ} \quad (\text{IV.58})$$

$$\alpha_5 = \frac{k_2' k_4 k_3 [\text{H}_2\text{O}_{ads}] [\text{O}_{2,ads}]}{2k_2 \left(\sum_i k_i'' [\text{Y}_{i,ads}] \right)} \quad (\text{IV.59})$$

Mediante el procedimiento descrito, se obtuvieron las ecuaciones cinéticas que expresan la velocidad de degradación y/o formación de los principales compuestos orgánicos que intervienen en el proceso de descomposición fotocatalítica de 4-CP: ecuaciones (IV.45), (IV.49), (IV.51), (IV.55) y (IV.57).

Como fue mencionado anteriormente, el mecanismo de reacción propuesto se basa en el ataque exclusivo de los radicales hidroxilo sobre las moléculas orgánicas. Sin embargo, es posible deducir expresiones cinéticas similares considerando el ataque exclusivo por parte de los huecos, por un lado, y el ataque conjunto de huecos y radicales hidroxilo, por otro. Es decir que, realizando algunas simplificaciones, puede arribarse a ecuaciones que presentan la misma forma matemática que las deducidas en este capítulo. Un ejemplo de dicho procedimiento se detalla en el Apéndice III. Por lo tanto, se puede concluir que una determinada expresión cinética no es suficiente para inferir el mecanismo de reacción, ya que distintos mecanismos pueden dar lugar a expresiones similares.

Asimismo, el análisis de los productos de reacción tampoco resulta útil para determinar si la oxidación es producida por el ataque de huecos o de radicales hidroxilo, dado que los compuestos intermediarios pueden ser idénticos en ambos casos (Pelizzetti y Minero, 1993). Por ejemplo, en la degradación del 4-CP, el radical 4-CDHCHD puede formarse tanto por el ataque de radicales hidroxilo al anillo aromático, como por oxidación directa por parte de los huecos y posterior hidratación, tal como se muestra en la Figura IV.2. A partir del radical 4-CDHCHD, siguiendo el esquema de la Figura IV.1, se obtienen los intermediarios primarios 4-CC, HQ y BQ.

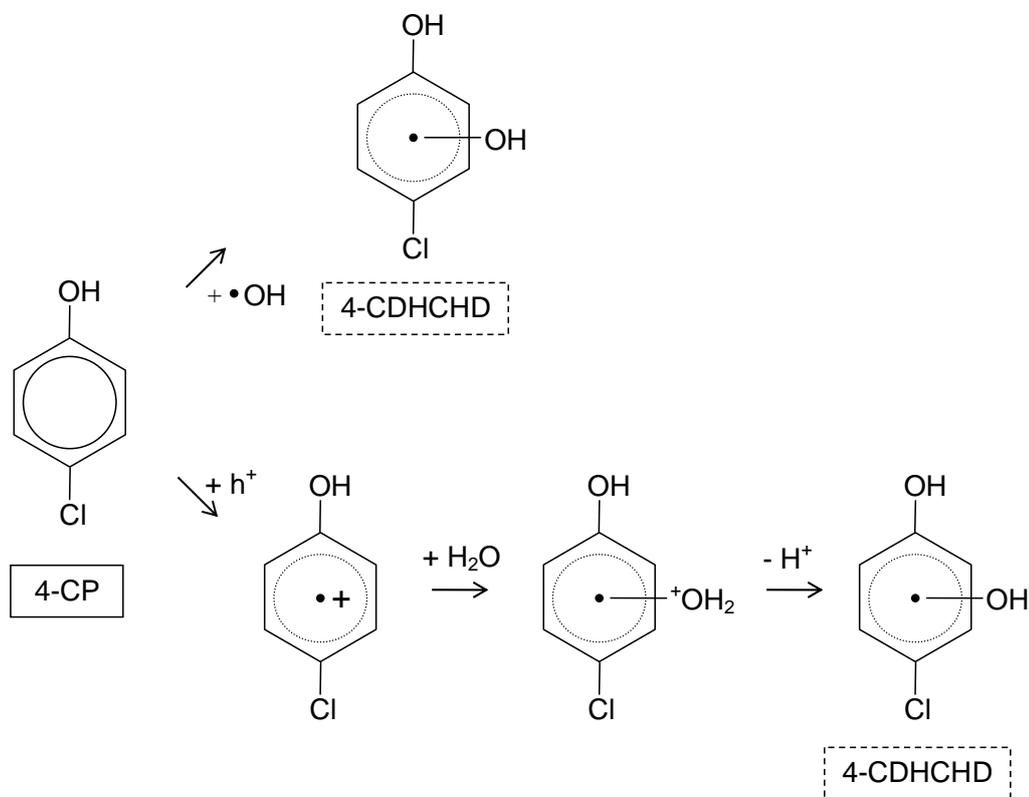


Figura IV.2. Esquema de los posibles mecanismos de formación del radical 4-CDHCHD.

IV.2. Balances de materia

El dispositivo experimental empleado para realizar el estudio cinético se detalló en el Capítulo III. Asimismo, se dedujo el siguiente balance de materia para el 4-CP:

$$\varepsilon_L \frac{dC_{4-CP}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \langle r_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \quad (\text{IV.60})$$

La velocidad de degradación r_{4-CP} puede expresarse como la suma de la velocidad de degradación de 4-CP para convertirse en 4-CC y la velocidad de degradación de 4-CP

para convertirse en HQ, es decir $r_{4-CP} = -(rf_{4-CC} + rf_{HQ})$. La ecuación (IV.60) resulta entonces

$$\varepsilon_L \frac{dC_{4-CP}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} a_v \left\{ \langle rf_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} + \langle rf_{HQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \right\} \quad (IV.61)$$

La condición inicial del balance de materia para 4-CP está dada por

$$C_{4-CP}(t_0) = C_{4-CP,0} \quad (IV.62)$$

Para el 4-CC puede escribirse el siguiente balance de materia con la correspondiente condición inicial:

$$\varepsilon_L \frac{dC_{4-CC}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \left\{ \langle rf_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} + \langle r_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \right\} \quad (IV.63)$$

$$C_{4-CC}(t_0) = 0 \quad (IV.64)$$

donde rf_{4-CC} representa la velocidad superficial de formación de 4-CC y r_{4-CC} es la velocidad superficial de desaparición de 4-CC. De la misma forma, puede plantearse el siguiente balance para la HQ:

$$\varepsilon_L \frac{dC_{HQ}(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \left\{ \langle rf_{HQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} + \langle r_{HQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} \right\} \quad (IV.65)$$

$$C_{HQ}(t_0) = 0 \quad (IV.66)$$

donde rf_{HQ} representa la velocidad superficial de formación de HQ y r_{HQ} es la velocidad superficial de desaparición de HQ.

La velocidad de formación de 4-CC, promediada en el área de reacción, está dada por

$$\langle rf_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = \left\langle \frac{\alpha_{2,1}' C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{1 + \alpha_3' C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) + \alpha_1'' C_{4-CC}(\mathbf{x}, t) + \alpha_2'' C_{HQ}(\mathbf{x}, t)} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(\mathbf{x})} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (IV.67)$$

Teniendo en cuenta que el sistema se encuentra perfectamente agitado, las concentraciones de los compuestos orgánicos no dependen de la posición \mathbf{x} . Por lo tanto, puede escribirse

$$\langle rf_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = \frac{\alpha_{2,1}' C_{4-CP}(t)}{1 + \alpha_3' C_{4-CP}(t) + \alpha_1'' C_{4-CC}(t) + \alpha_2'' C_{HQ}(t)} \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(\mathbf{x})} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.68})$$

Procediendo de forma similar, se obtiene la expresión de la velocidad de formación de HQ promediada en el área de reacción:

$$\langle rf_{HQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = \frac{\alpha_{2,2}' C_{4-CP}(t)}{1 + \alpha_3' C_{4-CP}(t) + \alpha_1'' C_{4-CC}(t) + \alpha_2'' C_{HQ}(t)} \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(\mathbf{x})} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.69})$$

Las velocidades de degradación de los intermediarios, promediadas en el área de reacción, están dadas por las siguientes expresiones:

$$\langle r_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = - \frac{\alpha_4' C_{4-CC}(t)}{1 + \alpha_3' C_{4-CP}(t) + \alpha_1'' C_{4-CC}(t) + \alpha_2'' C_{HQ}(t)} \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(\mathbf{x})} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.70})$$

$$\langle r_{HQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = - \frac{\alpha_5' C_{HQ}(t)}{1 + \alpha_3' C_{4-CP}(t) + \alpha_1'' C_{4-CC}(t) + \alpha_2'' C_{HQ}(t)} \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(\mathbf{x})} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.71})$$

IV.3. Procedimiento experimental

A fin de obtener los valores de los parámetros cinéticos del modelo, se realizaron corridas experimentales variando el nivel de radiación incidente, concentración de catalizador y longitud del reactor. El pH inicial de las suspensiones fue 2,5 para todas las corridas y se trabajó con una concentración inicial de 4-CP de $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$. El detalle de las condiciones de operación empleadas se presenta en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Condiciones experimentales de operación.

Variable experimental	Valores
Nivel de radiación incidente (N_{ir})	30 % – 67 % – 100 %
Concentración de catalizador (C_m)	$(0,05 - 0,1 - 0,5 - 1,0) \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$
Longitud del reactor (L_R)	0,5 cm – 1 cm – 5 cm

Como se presentó en el Capítulo III, el reactor escala laboratorio empleado para realizar el estudio cinético posee un mecanismo de ventanas móviles que permite modificar su longitud de manera precisa. La influencia del espesor óptico sobre los parámetros cinéticos estimados a partir de datos experimentales constituye un aspecto muy importante a considerar en reactores fotocatalíticos de lecho suspendido. El espesor óptico γ_λ puede definirse como una nueva variable adimensional del sistema, tal que

$$\gamma_\lambda = \beta_\lambda L_R \quad (\text{IV.72})$$

Dicho espesor puede modificarse tanto por cambios en la concentración de catalizador, a través del coeficiente de extinción β_λ , como por variaciones en la longitud del reactor L_R . Debe notarse que γ_λ depende de la longitud de onda de la radiación a través de β_λ . Si consideramos un valor característico de $\lambda = 350 \text{ nm}$, correspondiente al máximo de emisión de las lámparas que iluminan el reactor, el espesor óptico mínimo empleado en las experiencias es de $\gamma_\lambda = 0,37$ (para $C_m = 0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $L_R = 0,5 \text{ cm}$), y el máximo $\gamma_\lambda = 74$ (para $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $L_R = 5 \text{ cm}$). Es decir que se alcanza una variación del espesor óptico de 200 veces. Este procedimiento permite considerar un amplio rango de situaciones, desde casos donde el reactor se encuentra

uniformemente irradiado hasta casos en los cuales la radiación se absorbe completamente en la zona adyacente a las ventanas y el 90 % del volumen del reactor permanece oscuro.

El procedimiento experimental y el análisis de las muestras del reactor en esta etapa es el mismo que el enunciado en el Capítulo III para la evaluación de la eficiencia cuántica global. Un esquema de las condiciones en las cuales se desarrolló cada corrida se resume en la Tabla IV.3. Asimismo, se realizaron corridas por duplicado para evaluar la reproducibilidad de las experiencias.

Tabla IV.3. Esquema experimental de corridas.

Número de corrida	N _{ir} (%)	C _m (× 10 ³ g cm ⁻³)	L _R (cm)
1	30	0,1	5
2	30	1,0	5
3	67	0,1	5
4	67	0,5	5
5	67	1,0	5
6	100	0,05	5
7	100	0,1	5
8	100	0,5	5
9	100	1,0	5
10	100	0,05	1
11	100	0,1	1
12	100	0,5	1
13	100	1,0	1
14	100	0,05	0,5
15	100	0,1	0,5
16	100	0,5	0,5
17	100	1,0	0,5

Las concentraciones de 4-CP y de los principales intermediarios de reacción fueron monitoreadas por HPLC. Se realizaron conjuntamente determinaciones de COT, iones cloruro y pH como medidas complementarias para evaluar el avance de la reacción. El

nivel de oxígeno también fue controlado a fin de verificar su presencia en exceso durante todo el proceso, condición necesaria para las simplificaciones realizadas en el modelo cinético. Para esta determinación, se empleó un electrodo selectivo medidor de oxígeno disuelto (ORION, modelo 830 A).

IV.4. Resultados experimentales

En la Figura IV.3 se muestran los cambios de concentración de 4-CP y de sus principales intermediarios en función del tiempo de reacción, para una corrida realizada con $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, $N_{ir} = 100 \%$ y $L_R = 5 \text{ cm}$ (corrida N° 9).

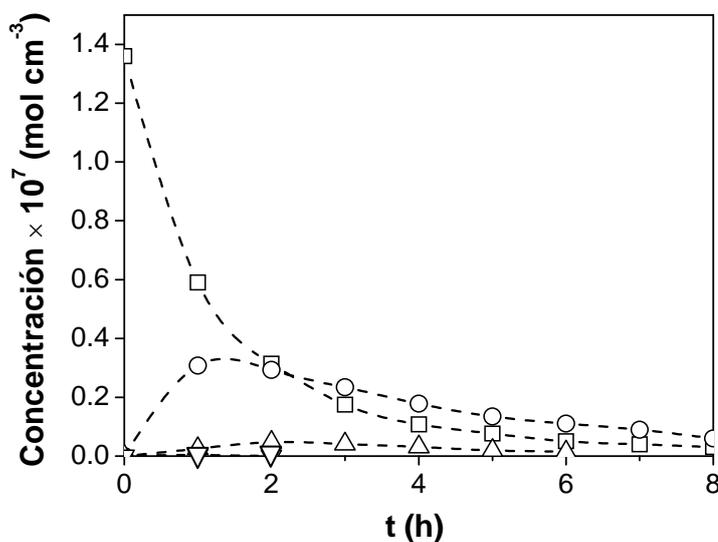


Figura IV.3. Evolución de la concentración de 4-CP y de sus principales intermediarios de reacción (Corrida N° 9). □: 4-CP; ○: 4-CC; △: HQ; ▽: BQ.

Se observa la degradación prácticamente completa del 4-CP luego de 8 h de reacción. Los principales intermediarios orgánicos hallados fueron, en orden de importancia, 4-CC, HQ y BQ. Las concentraciones de los mismos presentan un máximo

entre la primera y segunda hora de corrida, y luego descienden suavemente a medida que transcurre el tiempo de reacción. Este comportamiento concuerda con el mecanismo cinético propuesto de formación de intermediarios en paralelo.

La disminución de la concentración de COT, el aumento progresivo de los iones cloruro en el medio, y los valores de pH para la misma corrida, se ilustran en la Figura IV.4.

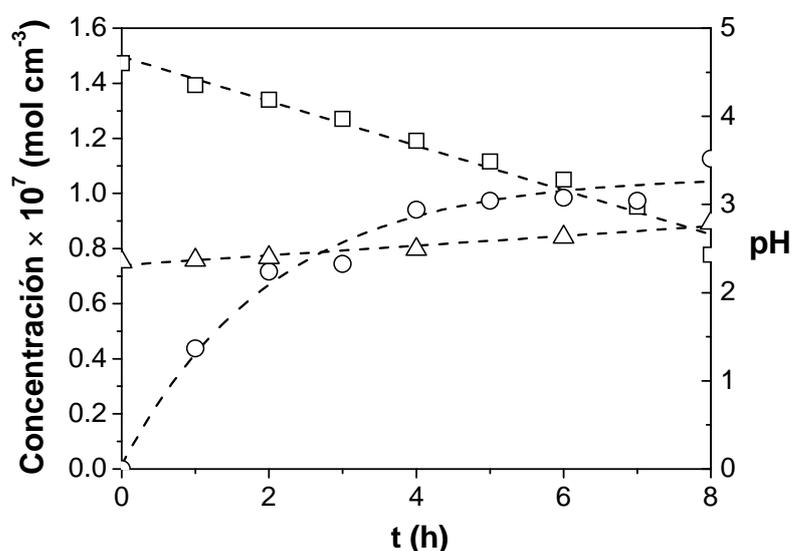


Figura IV.4. Evolución de la concentración de COT, iones cloruro y pH (Corrida N° 9). □: COT/6; ○: cloruro; △: pH.

El COT se grafica en función de su concentración molar dividido 6, ya que los principales compuestos orgánicos presentes en el medio de reacción poseen 6 átomos de carbono en sus moléculas. El COT exhibe un decrecimiento lineal, registrándose aún al final de la corrida aproximadamente el 50 % de la concentración inicial, a pesar de que el 4-CP y los intermediarios aromáticos han sido degradados prácticamente por completo. Esto significa que persisten en el medio de reacción compuestos orgánicos de bajo peso molecular que no pueden cuantificarse por la técnica de HPLC. Con respecto a los iones

cloruro, se observa un aumento gradual de los mismos debido a la descomposición de los compuestos clorados 4-CP y 4-CC. El pH del medio de reacción se mantiene prácticamente constante alrededor de 2,5.

En la Figura IV.5 se representan los espectros de absorción UV de soluciones patrones de 20 ppm de 4-CP, 4-CC, HQ y BQ, en tanto que en la Figura IV.6 se ilustran los cambios en el espectro de absorción UV de la muestra de reacción a diferentes tiempos, correspondiente a la corrida N° 9.

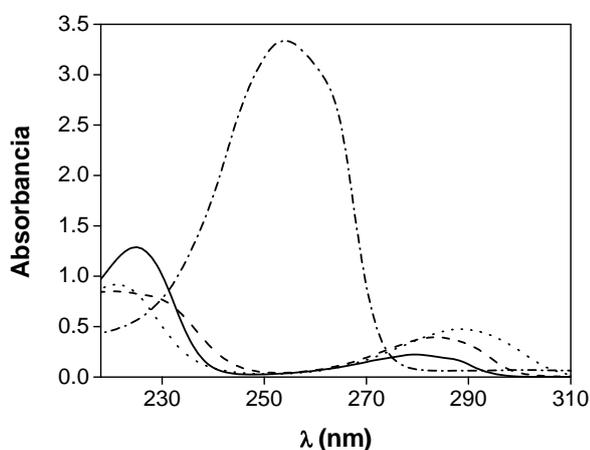


Figura IV.5. Espectros de absorción UV de los compuestos puros. (—): 4-CP; (---): 4-CC; (····): HQ; (-·-·): BQ.

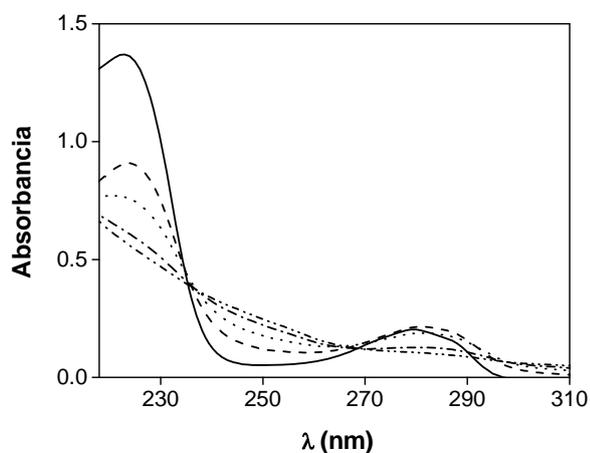


Figura IV.6. Espectros de absorción UV de la muestra de reacción (Corrida N° 9). (—): t = 0; (---): t = 1 h; (····): t = 2 h; (-·-·): t = 4 h; (-·-·): t = 6 h.

A $t = 0$, el espectro de la muestra de reacción coincide con el del 4-CP puro. A medida que la reacción progresa, los máximos de absorción característicos del 4-CP en $\lambda = 280$ nm y $\lambda = 225$ nm van desapareciendo. Un incremento paralelo de la absorbancia cercano a 250 nm puede atribuirse a la formación de intermediarios, tales como 4-CC y, especialmente, BQ. Este último, incluso estando presente en concentraciones muy bajas, produce un gran incremento en la absorción de la mezcla de reacción alrededor de $\lambda = 254$ nm, ya que en esta región presenta un máximo con elevada absorptividad molar específica.

Las condiciones en las que se obtuvo la menor conversión de 4-CP son las correspondientes a la Corrida N° 14: $C_m = 0,05 \times 10^{-3}$ g cm⁻³, $N_{ir} = 100$ % y $L_R = 0,5$ cm. Las variaciones de las concentraciones de COT, 4-CP y de los productos intermedarios se muestran en la Figura IV.7.

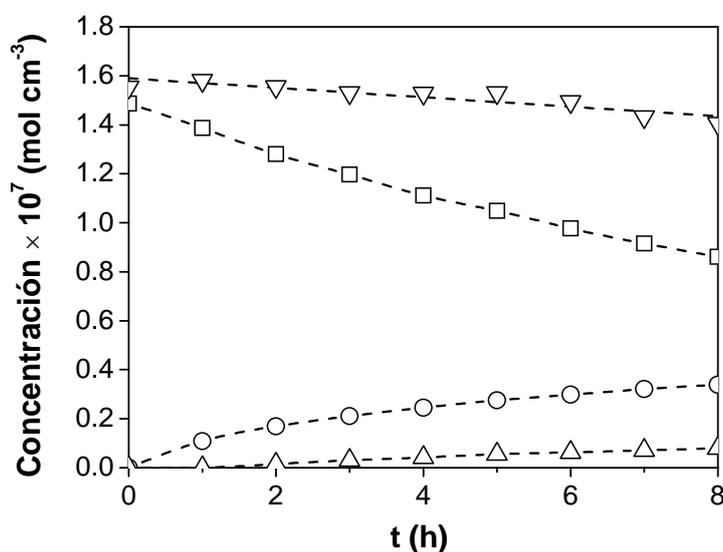


Figura IV.7. Evolución de la concentración de COT, 4-CP y sus principales intermediarios de reacción (Corrida N° 14). ∇ : COT/6; \square : 4-CP; \circ : 4-CC; \triangle : HQ.

Puede observarse que el contenido de COT permanece prácticamente sin cambios, y la conversión de 4-CP luego de 8 hs de reacción alcanza sólo el 42 %. Además, la concentración de intermediarios no presenta máximos, si no que aumenta lentamente a lo largo de toda la corrida.

En la Figura IV.8 puede observarse la evolución de la concentración de oxígeno disuelto durante la corrida N° 12: $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, $N_{ir} = 100 \%$ y $L_R = 1 \text{ cm}$. Se parte de una concentración máxima de 10 mg L^{-1} , producto del burbujeo de oxígeno puro en la suspensión durante 1 h. Luego, la concentración de oxígeno disuelto (OD) va disminuyendo lentamente a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que se mantiene una sobrepresión de O_2 en el medio de reacción. Este decrecimiento puede deberse a que el sistema no es totalmente hermético. Sin embargo, al finalizar la reacción, el nivel de OD continúa siendo elevado (5 mg L^{-1}).

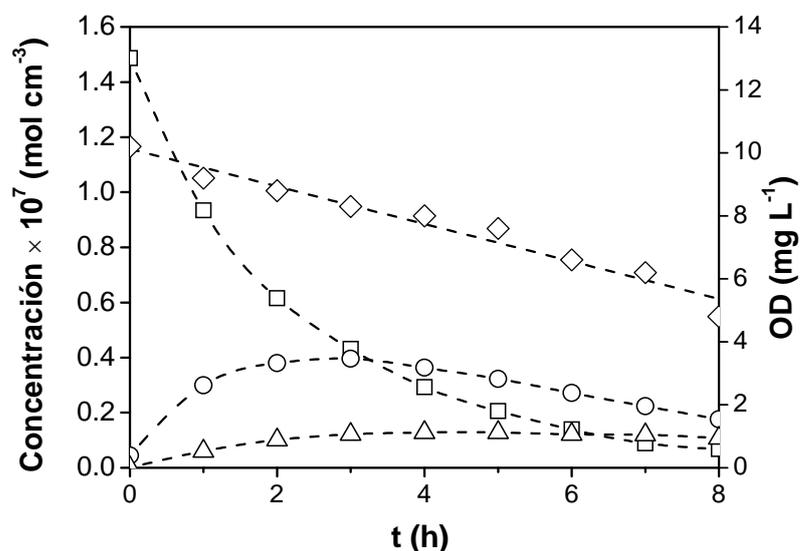


Figura IV.8. Evolución de la concentración de OD, 4-CP y sus principales intermediarios (Corrida N° 12). \diamond : OD; \square : 4-CP; \circ : 4-CC; \triangle : HQ.

Bajo condiciones similares de reacción, aunque empleando ácido dicloroacético como sustrato en una concentración de 100 ppm, Zalazar (2003) determinó que un nivel de O_2 de $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ asegura el exceso del mismo respecto a la demanda estequiométrica del proceso fotocatalítico.

IV.5. Estimación de parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos del modelo desarrollado en la Sección IV.1 fueron estimados empleando el algoritmo de optimización de Levenberg-Marquardt. Las expresiones de velocidad de reacción de 4-CP, 4-CC e HQ se introdujeron en los correspondientes balances de materia, los cuales se resolvieron numéricamente utilizando el Método de Runge-Kutta de cuarto orden, partiendo de valores propuestos de los parámetros cinéticos. Como resultado de la simulación numérica, se obtuvieron valores de concentración de 4-CP, 4-CC e HQ para diferentes tiempos de reacción, los cuales se compararon con los datos experimentales. La sumatoria de las diferencias cuadráticas entre dichos valores constituye la función objetivo que el algoritmo de optimización minimiza. Dado que las expresiones cinéticas requieren el conocimiento de la velocidad de absorción de fotones en cada punto x del reactor, se resolvió previamente el modelo de radiación empleando el Método de la ordenada discreta, tal como se describió en el Capítulo III.

En la Figura IV.9 se resume la metodología empleada para la estimación de los parámetros cinéticos del modelo.

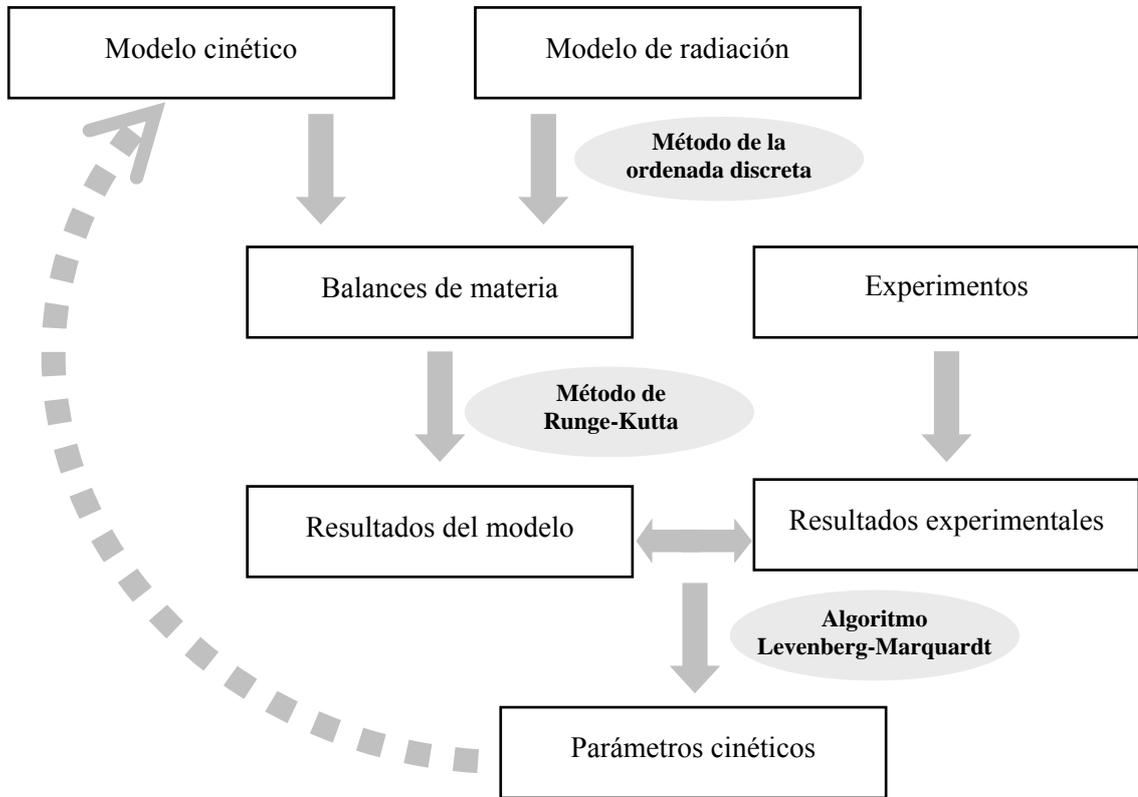


Figura IV.9. Metodología empleada para la estimación de parámetros cinéticos.

Como resultado de la estimación de parámetros, se pudo concluir que, bajo las condiciones experimentales adoptadas, los términos del denominador de las ecuaciones cinéticas (IV.68)–(IV.71), es decir, $\alpha_3' C_{4-CP}(t)$, $\alpha_1'' C_{4-CC}(t)$ y $\alpha_2'' C_{HQ}(t)$, son despreciables frente a 1. Por lo tanto, se utilizaron las expresiones siguientes para realizar la estimación final de parámetros:

$$\langle rf_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = \alpha_{2,1}' C_{4-CP}(t) \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.73})$$

$$\langle r_{f_{HQ}}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = \alpha_{2,2}' C_{4-CP}(t) \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.74})$$

$$\langle r_{4-CC}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = -\alpha_4' C_{4-CC}(t) \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.75})$$

$$\langle r_{HQ}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_R} = -\alpha_5' C_{HQ}(t) \left\langle \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \right\rangle_{A_R} \quad (\text{IV.76})$$

Los valores de los cinco parámetros cinéticos estimados, con los correspondientes intervalos de confianza, se presentan en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4. Parámetros cinéticos.

Parámetro	α_1'	$\alpha_{2,1}'$	$\alpha_{2,2}'$	α_4'	α_5'
Valor	$1,09 \times 10^{11}$	$9,43 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-5}$	$9,21 \times 10^{-6}$
Intervalo de confianza (95 %)	$\pm 0,07 \times 10^{11}$	$\pm 0,26 \times 10^{-6}$	$\pm 0,46 \times 10^{-6}$	$\pm 0,08 \times 10^{-5}$	$\pm 0,96 \times 10^{-6}$
Unidades	$s \text{ cm}^2 \text{ einstein}^{-1}$	cm s^{-1}	cm s^{-1}	cm s^{-1}	cm s^{-1}

IV.5.1. Resultados del modelo

En las Figuras IV.10a y b se representan las concentraciones de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para corridas realizadas a distintos niveles de radiación incidente, empleando $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $L_R = 5 \text{ cm}$. Los símbolos corresponden a los valores experimentales y las líneas sólidas a los resultados del modelo. En las Figuras IV.10c y d se muestran corridas análogas pero trabajando con $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

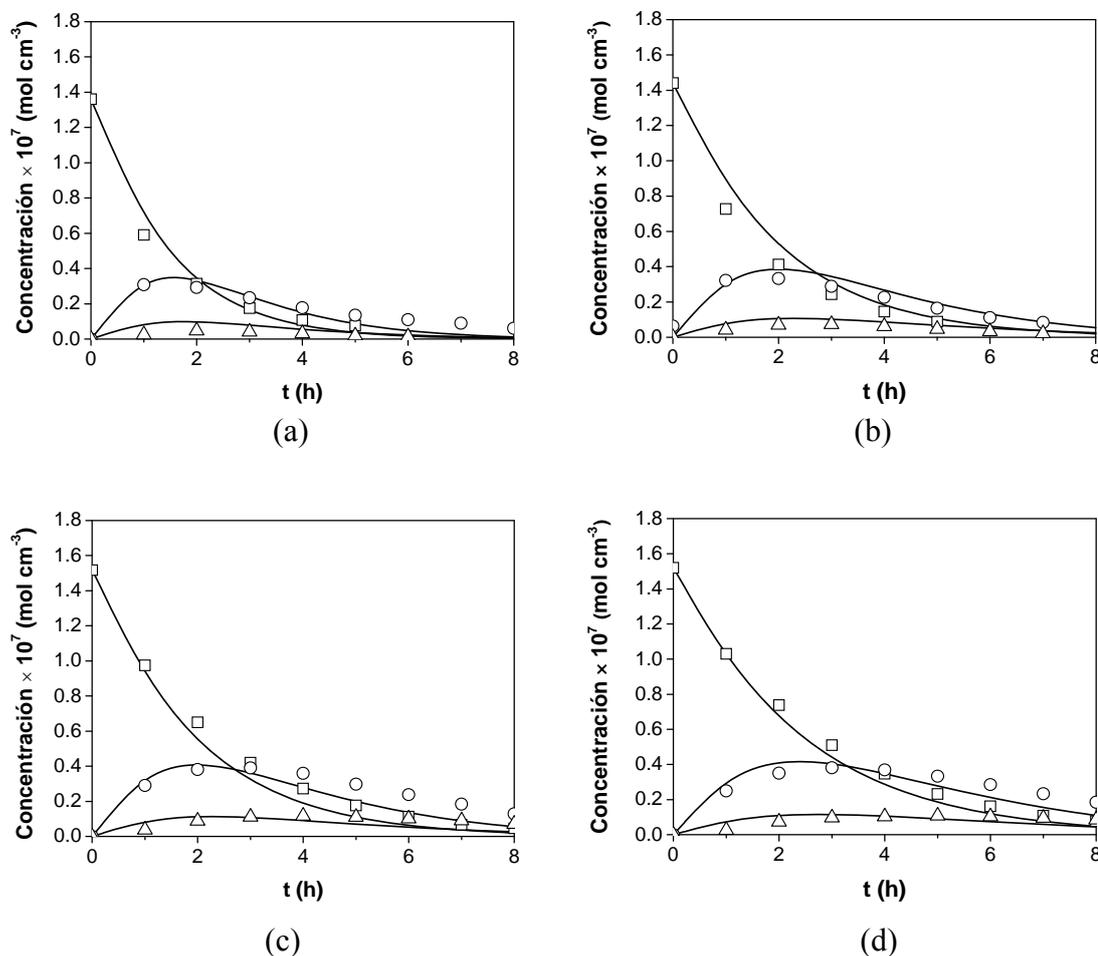


Figura IV.10. Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para $L_R = 5$ cm. Valores experimentales: \square : 4-CP; \circ : 4-CC; \triangle : HQ. Valores numéricos: líneas sólidas. (a) $C_m = 1,0 \times 10^{-3}$ g cm^{-3} y $N_{ir} = 100$ %; (b) $C_m = 1,0 \times 10^{-3}$ g cm^{-3} y $N_{ir} = 67$ %; (c) $C_m = 0,1 \times 10^{-3}$ g cm^{-3} y $N_{ir} = 100$ %; (d) $C_m = 0,1 \times 10^{-3}$ g cm^{-3} y $N_{ir} = 67$ %.

Para $L_R = 1$ cm y $N_{ir} = 100$ %, en la Figura IV.11 se muestran los resultados de las corridas empleando diferentes concentraciones de catalizador.

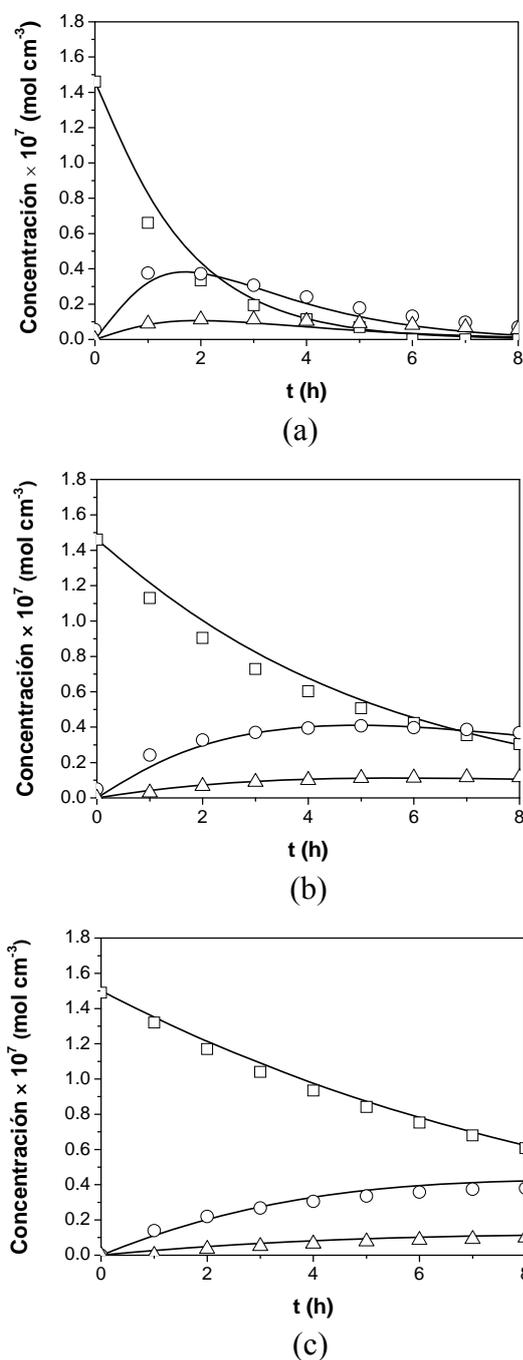


Figura IV.11. Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para $L_R = 1 \text{ cm}$ y $N_{ir} = 100 \%$. Valores experimentales: □: 4-CP; ○: 4-CC; △: HQ. Valores numéricos: líneas sólidas. (a) $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (b) $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (c) $C_m = 0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

A continuación se presentan los resultados para las corridas realizadas a $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $N_{ir} = 100 \%$, variando la longitud del reactor.

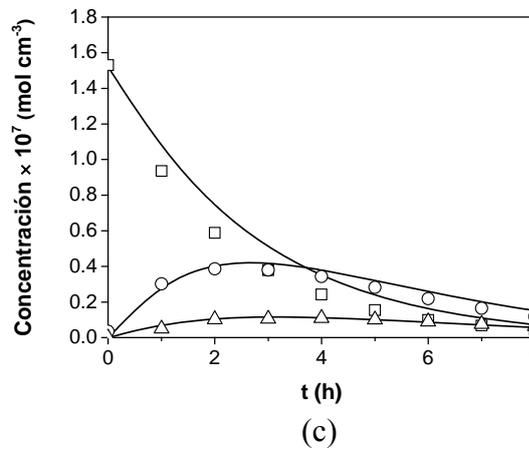
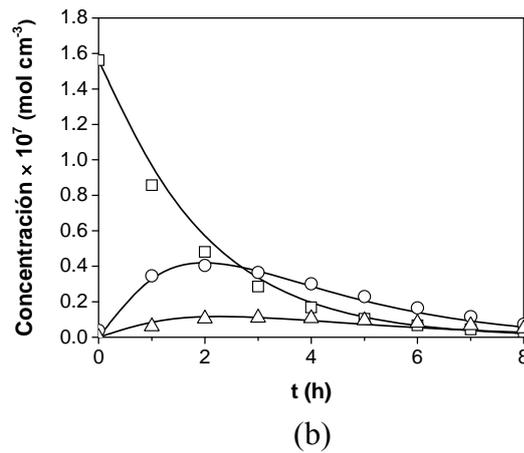
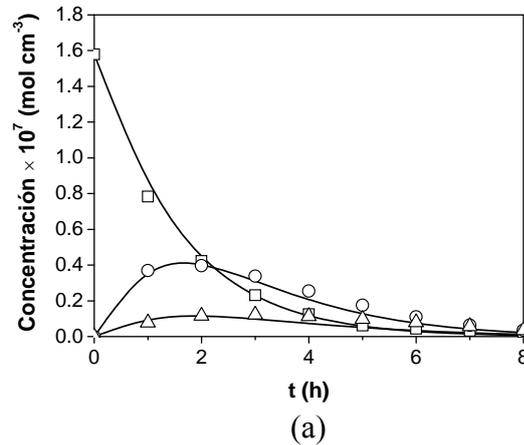


Figura IV.12. Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $N_{ir} = 100 \%$. Valores experimentales: \square : 4-CP; \circ : 4-CC; \triangle : HQ. Valores numéricos: líneas sólidas. (a) $L_R = 5 \text{ cm}$; (b) $L_R = 1 \text{ cm}$; (c) $L_R = 0,5 \text{ cm}$.

El error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés) de las simulaciones se calculó en base a las concentraciones de 4-CP y 4CC experimentales ($C_{i,\text{exp}}$) y numéricas (C_i) teniendo en cuenta todas las corridas realizadas. La HQ no fue considerada en el cálculo debido a su baja concentración. La fórmula empleada para el cálculo es la siguiente:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{i,\text{exp}} - C_i}{C_{i,\text{exp}}} \right)^2} \quad (\text{IV.77})$$

donde N es el número total de valores analizados. El RMSE porcentual de las simulaciones fue de 14,4 %.

Resulta interesante analizar la dependencia de las velocidades de reacción respecto de la velocidad de absorción de fotones. Dicha dependencia está dada por el término

$$\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \text{ (ecuaciones (IV.73)–(IV.76)). Para niveles de radiación elevados, y}$$

por lo tanto valores de e^a suficientemente altos, se cumple que $\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x) \gg 1$

$$\text{y } \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \approx \sqrt{\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)}. \text{ A su vez, si } \sqrt{\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \gg -1, \text{ entonces}$$

$$\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \approx \sqrt{\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)}. \text{ Es decir que la velocidad de reacción es proporcional}$$

a la raíz cuadrada de la velocidad de absorción de fotones bajo condiciones de irradiación elevadas.

Por el contrario, cuando el flujo de radiación es bajo y $\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x) \ll 1$, puede comprobarse por expansión en series de Taylor (Alfano et al., 1997) que

$$\sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \approx 1 + \frac{1}{2} \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x) \text{ y, por lo tanto, } \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)} \right) \approx \frac{1}{2} \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x). \text{ Se}$$

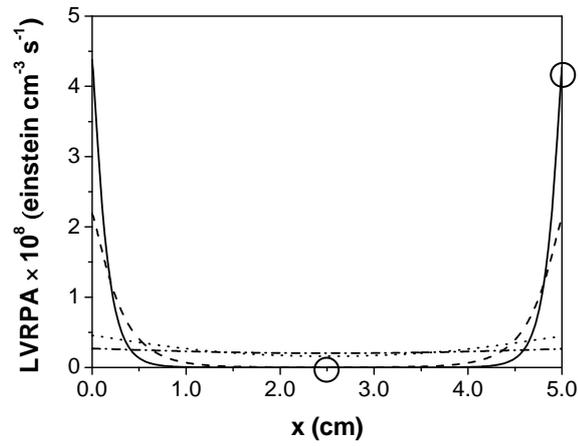
demuestra así que la dependencia de la velocidad de reacción con la absorción de fotones resulta lineal para condiciones de irradiación bajas.

En la Figura IV.13 se muestra la variación de la velocidad de absorción de fotones dentro del reactor para diferentes concentraciones de catalizador, y para cada longitud L_R ensayada. En las paredes del reactor se registran los valores de absorción máximos, mientras que en el centro del mismo se alcanzan los valores mínimos. En la Tabla IV.5 se

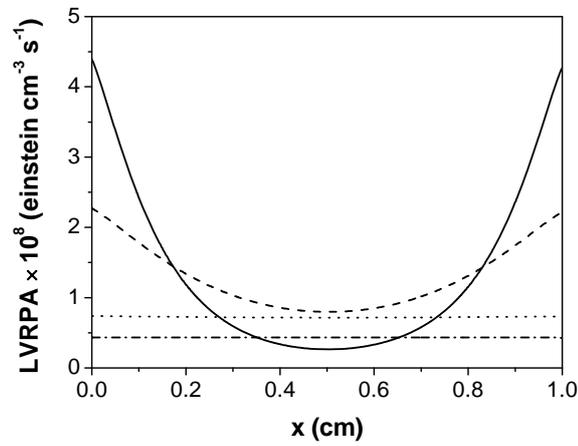
analiza el término $\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)$ en dos casos determinados. Para $L_R = 5 \text{ cm}$ y $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, en la pared del reactor ($x = 0$) la dependencia de la velocidad de reacción es prácticamente proporcional a la raíz cuadrada del e^a , mientras que en el centro del reactor ($x = L_R/2$) la dependencia resulta lineal. En el segundo caso, cuando $L_R = 0,5 \text{ cm}$ y $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, la velocidad de reacción puede considerarse proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de absorción de fotones en todo el espacio de reacción (condiciones de radiación elevada).

Tabla IV.5. Análisis de la dependencia de la velocidad de reacción con la absorción de fotones.

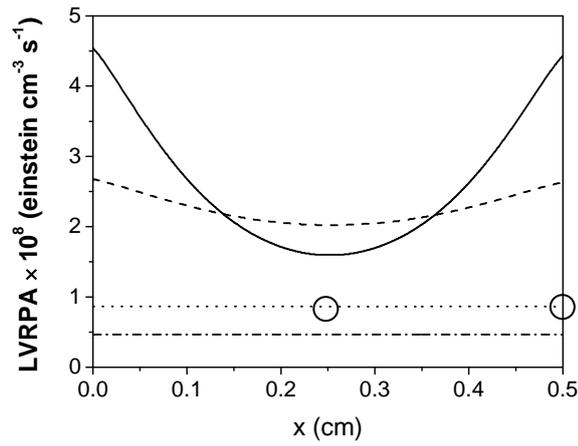
L_R (cm)	x	$C_m (\times 10^3 \text{ g cm}^{-3})$	$\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)$	$\sqrt{\frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)}$
5	0	1,0	49,73	7,05
5	$L_R/2$	1,0	$1,15 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-2}$
0,5	0	0,1	98,21	9,91
0,5	$L_R/2$	0,1	97,99	9,90



(a)



(b)



(c)

Figura IV.13. Perfiles de LVRPA para diferentes concentraciones de catalizador. (—): $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (····): $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (-·-·): $0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. (a) $L_R = 5 \text{ cm}$, (b) $L_R = 1 \text{ cm}$, (c) $L_R = 0,5 \text{ cm}$.

CAPÍTULO V. REACTOR SIMULADOR SOLAR FOTOCATALÍTICO

En el presente capítulo se detalla la aplicación de las expresiones cinéticas desarrolladas en el Capítulo IV a un reactor simulador solar escala banco, a fin de evaluar la utilidad del modelo para llevar a cabo un cambio de escala del proceso fotocatalítico. El reactor empleado en esta etapa es un reactor de placa plana de mayores dimensiones y diferente configuración que el utilizado para obtener los parámetros cinéticos. El sistema de irradiación y las condiciones de operación también difieren del anterior. Se realizaron corridas experimentales variando la concentración de catalizador y la concentración inicial de 4-CP. Se empleó un modelo de radiación bidimensional-bidireccional para obtener la distribución de la velocidad de absorción de fotones dentro del reactor. Para los balances de materia de las especies reaccionantes, se desarrollaron y compararon tres modelos diferentes. Como etapa final de la evaluación del proceso fotocatalítico, se realizaron estudios de toxicidad y biodegradabilidad de las muestras a diferentes tiempos de reacción.

V.1. Descripción del reactor simulador solar

Las expresiones cinéticas derivadas en el capítulo anterior se emplearon para modelar la degradación de 4-CP en un reactor fotocatalítico escala banco.

En la Tabla V.1 y Figura V.1 se detallan las principales características del reactor y del sistema de emisión. El reactor presenta la forma de un paralelepípedo rectangular delgado, limitado por dos placas paralelas de vidrio borosilicato, con un volumen irradiado de 734,4 cm³. El modo de operación es continuo con recirculación. El reactor se encuentra iluminado, a través de una de sus caras planas, por dos lámparas tubulares actínicas de 40 W (Philips TLK40/09N), con emisión UV superficial y continua, desde 310 nm a 410 nm, presentando un máximo en 350 nm. Las lámparas se encuentran ubicadas en el eje focal de sendos reflectores cilíndricos de sección parabólica, construidos en aluminio anodizado (con tratamiento Alzak, Alcoa). En la Figura V.2 se presenta una fotografía del reactor.

Tabla V.1. Dimensiones y principales características del reactor y del sistema de emisión.

Componente	Parámetro	Valor
Reactor	Longitud (Lz)	34,0 cm
	Ancho (Ly)	18,0 cm
	Espesor (Lx)	1,2 cm
Lámparas	Potencia nominal	40 W
	Diámetro	3,8 cm
	Longitud	56,5 cm
Reflectores	Constante de la parábola	2,4 cm
	Apertura	19,2 cm
	Altura	9,6 cm
	Longitud	54 cm

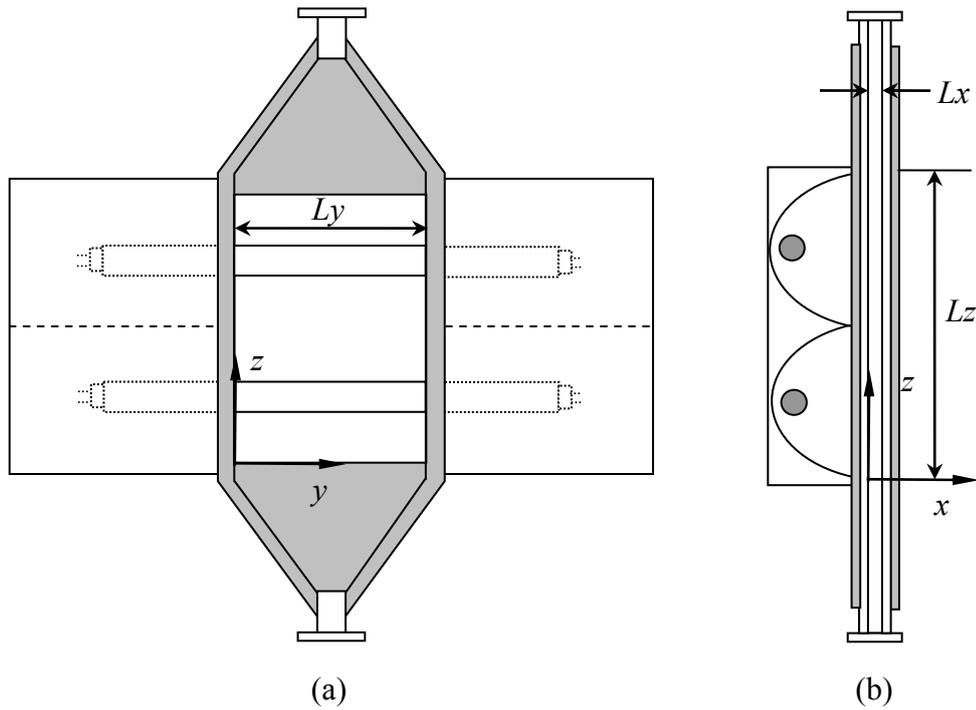


Figura V.1. Esquema del reactor simulador solar y sistema coordinado. (a) Vista frontal. (b) Vista lateral.



Figura V.2. Fotografía del reactor simulador solar.

El dispositivo experimental se completa con un tanque de almacenamiento, una bomba de recirculación y un intercambiador de calor conectado a un baño termostático (Figura V.3). El caudal Q fue fijado en $100 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, y el volumen total del sistema es de 5000 cm^3 .

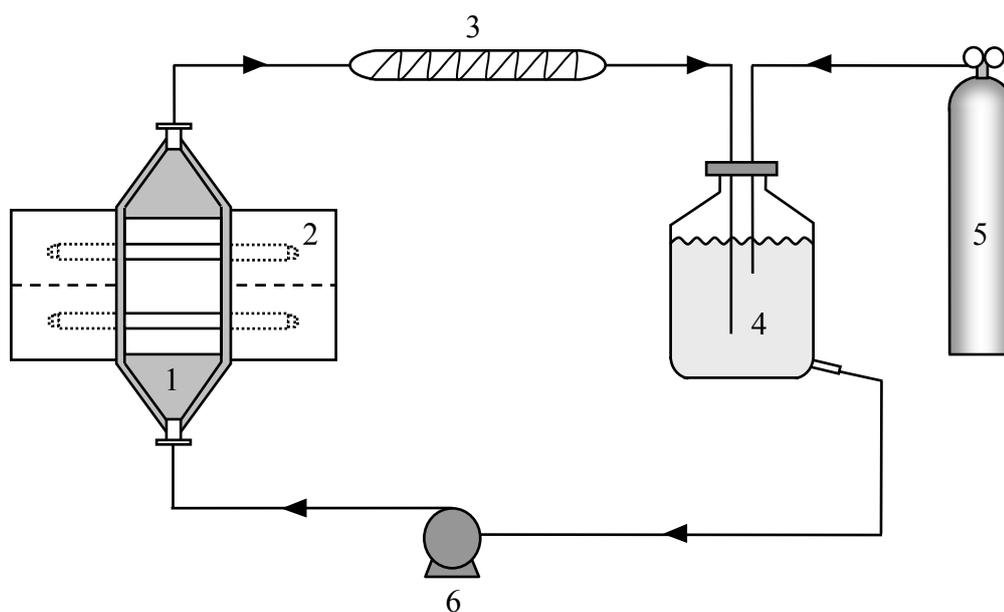


Figura V.3. Dispositivo experimental. (1): reactor; (2): sistema emisor; (3): intercambiador de calor; (4): tanque de almacenamiento; (5): oxígeno; (6): bomba de recirculación.

V.2. Procedimiento experimental

Se realizaron corridas experimentales variando la concentración de catalizador, C_m : $(0,05 - 0,1 - 0,5 - 1,0) \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, y la concentración inicial de 4-CP, $C_{4-CP,0}$: $(1,4 \text{ y } 0,76) \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$. El procedimiento empleado en la preparación y realización de los experimentos es similar al detallado en el Capítulo III.

V.3. Balances de materia

Para resolver los balances de materia de las especies reaccionantes en el reactor, se desarrollaron tres modelos diferentes: mezcla perfecta (MP), bidimensional estado pseudo-estacionario (EE) y bidimensional estado transiente (ET). A continuación se detallará cada uno de ellos.

V.3.1. Mezcla perfecta

Una primera aproximación consiste en considerar que el reactor se encuentra perfectamente mezclado, que la conversión por paso es diferencial y que opera en estado pseudo-estacionario. De esta manera se obtuvo, para cada especie (4-CP, 4-CC e HQ), el mismo balance de materia en el sistema reactor-tanque que el empleado en el Capítulo IV para el reactor escala laboratorio (ecuaciones IV.61–IV.66). Los balances fueron resueltos empleando el Método de Runge-Kutta de cuarto orden.

V.3.2. Modelo bidimensional en el reactor

Para el modelo bidimensional, se plantea por separado el balance de materia en el tanque y el balance de materia en el reactor. Ambos se encuentran acoplados a través de las respectivas condiciones de entrada y salida. A su vez, para el balance de materia en el reactor, se emplearon dos modelos diferentes: estado pseudo-estacionario y estado transiente. Todos los balances fueron resueltos empleando el esquema numérico de diferencias finitas.

V.3.2.1. Balance de materia en el tanque

Se considera que el tanque opera en estado transiente y que se encuentra bajo condiciones de buen mezclado. El balance de materia para el 4-CP resultante en el tanque es

$$\varepsilon_L \frac{dC_{4-CP}(t)}{dt} \Big|_{Tk} = \frac{1}{\tau_{Tk}} [C_{4-CP,Tk}^e(t) - C_{4-CP,Tk}^s(t)] \quad (V.1)$$

con la condición inicial

$$C_{4-CP,Tk}^s(t_0) = C_{4-CP,0} \quad (V.2)$$

donde τ_{Tk} representa el tiempo de residencia medio del fluido en el tanque, $C_{4-CP,Tk}^e$ es la concentración de 4-CP que ingresa al tanque y $C_{4-CP,Tk}^s$ es la concentración de salida del tanque. Dado que el sistema reactor-tanque funciona en reciclo, $C_{4-CP,Tk}^e$ se considera igual a la concentración de salida del reactor, y $C_{4-CP,Tk}^s$ representa la concentración de entrada al mismo para un nuevo tiempo t .

La ecuación (V.1) puede integrarse durante un intervalo pequeño de tiempo Δt , asumiendo que la concentración de entrada al tanque durante dicho Δt es prácticamente constante. De esta manera, el balance de materia en el tanque se resuelve para cada Δt empleando la siguiente expresión:

$$C_{Tk}^j = C_R^j \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{Tk}}\right) \right] + C_{Tk}^{j-1} \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{Tk}}\right) \quad j = 2, \dots, J \quad (V.3)$$

donde J es el número total de puntos en t , $\Delta t = \frac{T}{(J-1)}$, T es el tiempo total de corrida, y

C_{Tk}^j y C_R^j representan la concentración de 4-CP en el tanque y a la salida del reactor, respectivamente, para un dado tiempo t_j .

V.3.2.2. Reactor en estado pseudo-estacionario

En el Apéndice IV se presenta la deducción del balance de materia para el 4-CP, promediado en un volumen local, en coordenadas rectangulares:

$$\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} = D_{4-CP} \left(\frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial z^2} \right) + a_v r_{4-CP} \quad (V.4)$$

donde C_{4-CP} representa la concentración molar del contaminante a degradar (4-CP); v_x , v_y , v_z son las componentes del vector velocidad en la dirección x , y , z , respectivamente; D_{4-CP} es el coeficiente de difusión del contaminante en la mezcla del medio acuoso, a_v es el área catalítica por unidad de volumen, y r_{4-CP} representa la velocidad superficial de reacción química del 4-CP.

En el presente modelo se considera que el reactor opera en estado pseudo-estacionario y que sólo existe velocidad convectiva en la dirección axial ($v_x = 0$; $v_y = 0$), se desprecia la difusión en la dirección z con respecto a la convección, y se considera simetría con respecto a la coordenada y . Teniendo en cuenta lo expuesto, el balance de materia para el 4-CP, promediado en un volumen local del reactor, se reduce a

$$v_z \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} - D_{4-CP} \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial x^2} - a_v r_{4-CP} = 0 \quad (V.5)$$

Según lo desarrollado en el capítulo IV, la expresión de la velocidad superficial de reacción para el 4-CP es

$$r_{4-CP} = -\left(\alpha'_{2,1} + \alpha'_{2,2} \right) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha'_1}{a_v} e^a(x)} \right) C_{4-CP} \quad (V.6)$$

La ecuación (V.6) puede describirse como

$$r_{4-CP} = \kappa rad C_{4-CP} \quad (V.7)$$

$$\text{donde } \kappa = -\left(\alpha_{2,1}' + \alpha_{2,2}'\right) \text{ y } rad = \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a(x)}\right).$$

Introduciendo (V.7) en (V.5) resulta

$$v_z \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} - D_{4-CP} \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial x^2} - a_v \kappa rad C_{4-CP} = 0 \quad (V.8)$$

Al adimensionalizar la coordenada espacial x en función del espesor del reactor Lx

como $X = \frac{x}{Lx}$, la ecuación (V.8) se transforma en

$$v_z \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} - \frac{D_{4-CP}}{(Lx)^2} \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial X^2} - a_v \kappa rad C_{4-CP} = 0 \quad (V.9)$$

Reordenando la ecuación anterior, se obtiene la siguiente expresión del balance de materia:

$$-v_z \frac{(Lx)^2}{D_{4-CP}} \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial X^2} + \frac{(Lx)^2}{D_{4-CP}} a_v \kappa rad C_{4-CP} = 0 \quad (V.10)$$

con la condición de entrada:

$$C_{4-CP}(X, z = 0, t) = C_{4-CP, Tk}^s(t) \quad (V.10a)$$

y las condiciones de contorno adicionales:

$$\left. \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial X} \right|_{X=0} = 0 \quad (V.10b)$$

$$\left. \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial X} \right|_{X=1} = 0 \quad (V.10c)$$

Tal como se analizó en el Capítulo III, la absorción de fotones dentro de un reactor fotocatalítico de lecho suspendido presenta una marcada variación espacial, registrándose los mayores cambios en la zona más cercana a la fuente de radiación, especialmente para concentraciones elevadas de catalizador. Debido a este comportamiento, resulta necesario

utilizar una grilla adecuada para el esquema de diferencias finitas, con un mayor número de nodos en la región más próxima a la pared irradiada del reactor. Para lograrlo, puede aplicarse una transformación continua sobre la coordenada X . De esta manera se obtienen ecuaciones transformadas que se resuelven en una grilla uniforme en el espacio transformado. Así, la variable independiente X se transforma en otra variable independiente ψ a través de la ecuación $\psi = f(X)$. Las derivadas parciales del balance de materia se reemplazan por las ecuaciones

$$\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial X} = \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi} \frac{d\psi}{dX} \quad (V.11)$$

$$\frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial X^2} = \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial \psi^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)^2 + \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi} \frac{d^2 \psi}{dX^2} \quad (V.12)$$

La función utilizada para la transformación de coordenadas debe cumplir con las siguientes condiciones:

- ser continua,
- ser diferenciable al menos dos veces,
- la función y sus dos primeras derivadas no deben presentar singularidades.

En el presente trabajo se eligió una transformación propuesta por Roberts (1971).

Dicha función puede expresarse como

$$\psi = 1 - \frac{\tanh^{-1}[(1-\delta)^{1/2}(1-X)]}{\tanh^{-1}(1-\delta)^{1/2}} \quad (V.13)$$

donde $0 \leq X \leq 1$, $0 \leq \psi \leq 1$, y δ es el espesor normalizado de la capa límite. En la Figura V.4 se grafica la transformación de coordenadas seleccionada, para diferentes valores de δ .

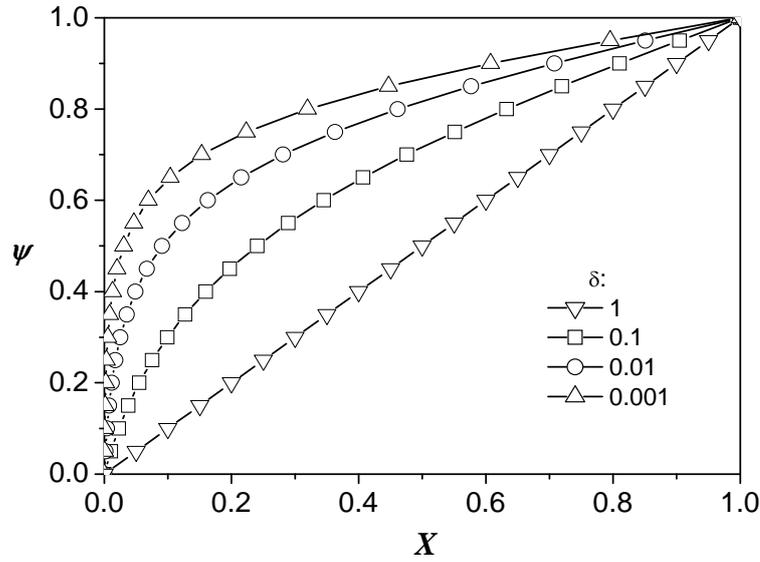


Figura V.4. Transformación de coordenadas.

Al aplicar la transformación a la coordenada X , la ecuación (V.10) se convierte en

$$-v_z \frac{(Lx)^2}{D_{4-CP}} \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial \psi^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)^2 + \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi} \frac{d^2 \psi}{dX^2} + \frac{(Lx)^2}{D_{4-CP}} \kappa \text{ rad } C_{4-CP} = 0 \quad (\text{V.14})$$

Definiendo $\zeta = \frac{(Lx)^2}{D_{4-CP}}$ y $R_Q = \zeta \kappa$, la ecuación (V.14) puede expresarse como

$$-v_z \zeta \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial \psi^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)^2 + \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi} \frac{d^2 \psi}{dX^2} + R_Q \text{ rad } C_{4-CP} = 0 \quad (\text{V.15})$$

La expresión analítica de v_z en forma adimensional está dada por

$$v_z = v_{\max} [1 - (2X - 1)^2] \quad (\text{V.16})$$

donde

$$v_{\max} = \frac{3}{2} \frac{Q}{LyLx} \quad (\text{V.17})$$

siendo Q el caudal volumétrico del fluido en el sistema.

Para discretizar el balance de materia en el reactor, se empleó una aproximación hacia atrás para la primera derivada en z , una aproximación centrada para la primera derivada en ψ y una aproximación también centrada para la derivada de segundo orden en ψ .

$$\left(\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z}\right)_i^k \approx \frac{C_i^k - C_i^{k-1}}{(\Delta z)} \quad (V.18)$$

$$\left(\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi}\right)_i^k \approx \frac{C_{i+1}^k - C_{i-1}^k}{2(\Delta \psi)} \quad (V.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial \psi^2}\right)_i^k \approx \frac{C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i-1}^k}{(\Delta \psi)^2} \quad (V.20)$$

Reemplazando (V.18)–(V.20) en (V.15), se obtiene

$$-v_z s D \frac{C_i^k - C_i^{k-1}}{(\Delta z)} + \frac{C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i-1}^k}{(\Delta \psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX}\right)^2 + \frac{C_{i+1}^k - C_{i-1}^k}{2(\Delta \psi)} \frac{d^2\psi}{dX^2} + R_Q rad_i C_i = 0 \quad (V.21)$$

para $i = 2, \dots, I-1$; $k = 2, \dots, K$;

donde I es el número total de puntos en la coordenada ψ , y K es el número total de puntos en la coordenada z .

La ecuación (V.21) puede describirse como

$$\alpha_1 C_{i-1}^k + \gamma C_i^k + \alpha_2 C_{i+1}^k = \varpi \quad (V.22)$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{1}{(\Delta \psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX}\right)_i^2 - \frac{1}{2(\Delta \psi)} \left(\frac{d^2\psi}{dX^2}\right)_i \quad (V.23)$$

$$\gamma = -\frac{v_z \zeta}{\Delta z} - \frac{2}{(\Delta \psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX}\right)_i^2 + R_Q rad_i \quad (V.24)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{(\Delta \psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX}\right)_i^2 + \frac{1}{2(\Delta \psi)} \left(\frac{d^2\psi}{dX^2}\right)_i \quad (V.25)$$

$$\varpi = -\frac{v_z \zeta}{\Delta z} C_i^{k-1} \quad (\text{V.26})$$

Para mantener el segundo orden en las aproximaciones, dado que las condiciones de contorno son de tipo Neumann, se deben introducir “nodos ficticios” en los extremos del dominio ψ . Este procedimiento origina I+2 nodos en la dirección ψ . Asimismo, se agrega una ecuación diferencial para cada nodo en los extremos del dominio real ($i = 2, i = I+1$).

La discretización de las condiciones de contorno en ψ da como resultado

$$\psi = 0 \quad C_3^k - C_1^k = 0 \quad (\text{V.27})$$

$$\psi = 1 \quad C_{I+2}^k - C_I^k = 0 \quad (\text{V.28})$$

Se obtiene así un sistema de ecuaciones de la forma

$$\mathbf{A} \mathbf{C} = \mathbf{F} \quad (\text{V.29})$$

donde \mathbf{A} es la matriz de coeficientes de dimensiones $(I+2) \times (I+2)$.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha_1 & \gamma & \alpha_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & \gamma & \alpha_2 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_1 & \gamma & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & \alpha_1 & \gamma & \alpha_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

\mathbf{C} es el vector incógnita de las concentraciones y \mathbf{F} es el vector que representa al término independiente. Ambos poseen (I+2) elementos.

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_1^k \\ C_2^k \\ C_3^k \\ \dots \\ \dots \\ C_I^k \\ C_{I+1}^k \\ C_{I+2}^k \end{pmatrix} \quad \mathbf{F} = \begin{pmatrix} 0_1 \\ \omega_2 \\ \omega_3 \\ \dots \\ \dots \\ \omega_I \\ \omega_{I+1} \\ 0_{I+2} \end{pmatrix}$$

Al resolver el sistema de ecuaciones planteado, se obtienen las concentraciones de 4-CP en función de la posición X y z . La concentración promedio a la salida del reactor para un dado tiempo se calcula como

$$\langle C_{4-CP,R}(X, Lz, t) \rangle_{AR} = \frac{\int_{X=0}^{X=1} C_{4-CP,R}(X, Lz, t) v_z(X) dX}{\int_{X=0}^{X=1} v_z(X) dX} \quad (\text{V.30})$$

Luego, $\langle C_{4-CP,R}(X, Lz, t) \rangle_{AR} = C_{4-CP,Tk}^e(t)$. Es decir, la concentración promedio a la salida del reactor es igual a la concentración de entrada en el tanque. De esta forma, se acopla el balance de materia en el reactor con el balance de materia en el tanque (ecuación (V.1)). El procedimiento continúa hasta alcanzar el tiempo final de la corrida.

V.3.2.3. Reactor en estado transiente.

Este modelo mantiene las mismas suposiciones que el modelo anterior, pero considera que el reactor opera en estado transiente. Por lo tanto, el balance de materia para el 4-CP promediado en un volumen local del reactor es

$$\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} - D_{4-CP} \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial x^2} - a_v r_{4-CP} = 0 \quad (\text{V.31})$$

con las condiciones de contorno

$$C_{4-CP}(x, z = 0, t) = C_{4-CP,Tk}^s(t) \quad (\text{V.31a})$$

$$\left. \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (\text{V.31b})$$

$$\left. \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial x} \right|_{x=Lx} = 0 \quad (\text{V.31c})$$

y la condición inicial:

$$C_{4-CP}(x, z, t_0) = C_{4-CP,0} \quad (\text{V.32})$$

Mediante un análisis similar al realizado en la sección anterior, la ecuación a discretizar resulta

$$-\zeta \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial t} - v_z \zeta \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial \psi^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)^2 + \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi} \frac{d^2 \psi}{dX^2} + R_Q \text{rad} C_{4-CP} = 0 \quad (\text{V.33})$$

Empleamos una aproximación hacia atrás para la primera derivada en t y en z , una aproximación centrada para la primera derivada en ψ y una aproximación también centrada para la derivada de segundo orden en ψ .

$$\left(\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial t} \right)_i^{k,j} \approx \frac{C_i^{k,j} - C_i^{k,j-1}}{(\Delta t)} \quad (\text{V.34})$$

$$\left(\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} \right)_i^{k,j} \approx \frac{C_i^{k,j} - C_i^{k-1,j}}{(\Delta z)} \quad (\text{V.35})$$

$$\left(\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial \psi} \right)_i^{k,j} \approx \frac{C_{i+1}^{k,j} - C_{i-1}^{k,j}}{2(\Delta \psi)} \quad (\text{V.36})$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial \psi^2} \right)_i^{k,j} \approx \frac{C_{i+1}^{k,j} - 2C_i^{k,j} + C_{i-1}^{k,j}}{(\Delta \psi)^2} \quad (\text{V.37})$$

Reemplazando (V.34)–(V.37) en (V.33), se obtiene

$$-\zeta \frac{C_i^{k,j} - C_i^{k,j-1}}{(\Delta t)} - v_z \zeta \frac{C_i^{k,j} - C_i^{k-1,j}}{(\Delta z)} + \frac{C_{i+1}^{k,j} - 2C_i^{k,j} + C_{i-1}^{k,j}}{(\Delta \psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)^2 + \frac{C_{i+1}^{k,j} - C_{i-1}^{k,j}}{2(\Delta \psi)} \frac{d^2 \psi}{dX^2} + R_Q \text{rad}_i C_i = 0 \quad (\text{V.38})$$

para $i = 2, \dots, I-1$; $k = 2, \dots, K$; $j = 2, \dots, J$;

donde I es el número total de puntos en la dirección ψ , K es el número total de puntos en la dirección z, J es el número total de puntos en t.

La ecuación (V.38) puede describirse como

$$\alpha_1 C_{i-1}^{k,j} + \gamma C_i^{k,j} + \alpha_2 C_{i+1}^{k,j} = \varpi \quad (\text{V.39})$$

donde

$$\alpha_1 = \frac{1}{(\Delta\psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)_i^2 - \frac{1}{2(\Delta\psi)} \left(\frac{d^2\psi}{dX^2} \right)_i \quad (\text{V.40})$$

$$\gamma = -\frac{\zeta}{\Delta t} - \frac{v_z \zeta}{\Delta z} - \frac{2}{(\Delta\psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)_i^2 + R_Q rad_i \quad (\text{V.41})$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{(\Delta\psi)^2} \left(\frac{d\psi}{dX} \right)_i^2 + \frac{1}{2(\Delta\psi)} \left(\frac{d^2\psi}{dX^2} \right)_i \quad (\text{V.42})$$

$$\varpi = -\frac{\zeta}{\Delta t} C_i^{k,j-1} - \frac{v_z \zeta}{\Delta z} C_i^{k-1,j} \quad (\text{V.43})$$

El procedimiento de resolución del sistema de ecuaciones y el acoplamiento con el balance en el tanque es análogo al desarrollado en la Sección V.3.2.2 para el modelo bidimensional estado pseudo-estacionario.

V.4. Modelo de radiación

V.4.1. Ecuación de transferencia de energía radiante

A fin de obtener la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, se resolvió la ETR en el reactor simulador solar (Figura V.1). Dado que la longitud de las lámparas es considerablemente mayor que el ancho del reactor L_y , se considera uniformidad en la dirección y (Brandi et al., 1996). Por lo tanto, se adoptó un modelo bidimensional para las

variaciones espaciales del campo de radiación en las direcciones x y z . Con respecto a la distribución angular, se emplearon las coordenadas esféricas θ y φ .

La ETR para un medio bidimensional, rectangular y participativo (sin emisión) resulta entonces

$$\mu \frac{\partial I_{\lambda}(x, z, \mathbf{\Omega})}{\partial x} + \eta \frac{\partial I_{\lambda}(x, z, \mathbf{\Omega})}{\partial z} + \beta_{\lambda} I_{\lambda}(x, z, \mathbf{\Omega}) = \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} I_{\lambda}(x, z, \mathbf{\Omega}') p(\mathbf{\Omega}' \rightarrow \mathbf{\Omega}) d\mathbf{\Omega}' \quad (\text{V.44})$$

donde $\mu = \cos \varphi \sin \theta$ y $\eta = \sin \varphi \sin \theta$.

V.4.2. Condiciones de contorno

El plano y - z en $x = 0$ representa la superficie irradiada. El valor del flujo que llega a esta pared fue determinado a través de mediciones actinométricas. La distribución angular de la radiación en la pared irradiada del reactor se obtuvo a partir de un modelo de emisión (Brandi et al., 1996) en el cual se tiene en cuenta la radiación directa emitida por las lámparas y la radiación indirecta proveniente de los reflectores.

Tanto en la pared próxima a las lámparas como en la pared opuesta a la entrada de radiación (plano y - z en $x = 0$ y $x = Lx$) se consideraron los fenómenos de reflexión, refracción y absorción en las ventanas del reactor. Para ello se empleó el coeficiente de reflexión global $\Gamma_{w,\lambda}$, tal como se detalló en el Capítulo III. El ingreso de radiación por la pared superior e inferior del reactor, plano x - y en $z = 0$ y $z = Lz$, se considera nulo.

Las condiciones de contorno para la ecuación (V.44) pueden expresarse de la siguiente forma:

$$I_{\lambda}(x = 0, z, \mathbf{\Omega} = \mathbf{\Omega}^e) = \chi \text{ (propiedades del sistema emisor y de la ventana del reactor)} \quad (\text{V.44a})$$

$$I_{\lambda}(x = Lx, z, \mathbf{\Omega} = \mathbf{\Omega}^e) = \chi \text{ (propiedades de la radiación que llega a } x = Lx \text{ y de la ventana del reactor)} \quad (\text{V.44b})$$

$$I_{\lambda}(x, z = 0, \Omega = \Omega^e) = 0 \quad (\text{V.44c})$$

$$I_{\lambda}(x, z = Lz, \Omega = \Omega^e) = 0 \quad (\text{V.44d})$$

donde Ω^e representa las direcciones de las intensidades que ingresan al reactor.

Para resolver el modelo de radiación bidimensional (x, z) –bidireccional (θ, φ) se empleó el Método de la ordenada discreta (Brandt, 1998). En la Figura V.5 se presenta gráficamente la distribución espacial de LVRPA en función de las coordenadas x - z del reactor, para dos concentraciones de catalizador.

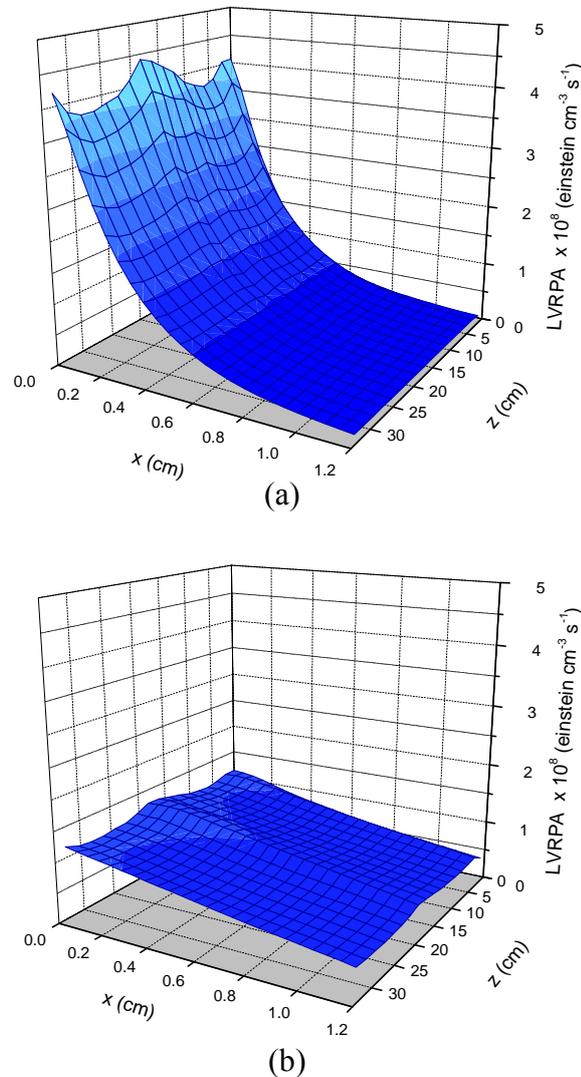


Figura V.5. Distribución espacial de LVRPA en función de las coordenadas x - z . (a) $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. (b) $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

De forma similar a lo que ocurre en el reactor escala laboratorio, la distribución espacial de LVRPA presenta una marcada variación con respecto al eje x para concentraciones elevadas de catalizador, mientras que para C_m inferiores a $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ la distribución es prácticamente uniforme. Con respecto a la variación en función de la coordenada z , los cambios más importantes se producen en la región adyacente a la pared irradiada del reactor ($x = 0$). En las posiciones z_1 , z_3 y z_5 (ver ubicación en la Figura V.6), se registran máximos de absorción debido a la contribución de la radiación proveniente de las lámparas y de los reflectores. Por el contrario, en z_2 y z_4 se observan mínimos locales debido a que en estas posiciones las lámparas actúan como “pantalla” e impiden la llegada al reactor de parte de la radiación indirecta proveniente de los reflectores.

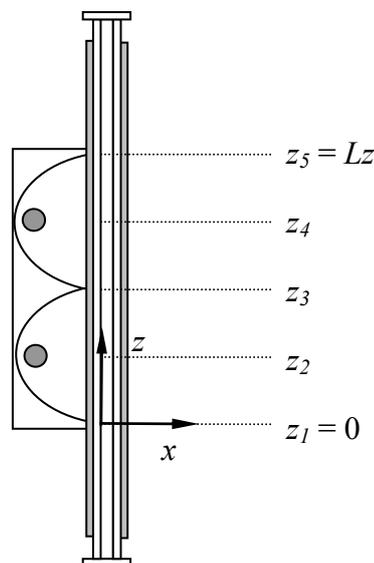


Figura V.6. Vista lateral del reactor. Posiciones en función de la coordenada z .

V.5. Resultados numéricos

Los perfiles de velocidad del fluido, de LVRPA (promediados en z) y de concentración adimensional de 4-CP a la salida del reactor en función de la coordenada x ,

se muestran en la Figura V.7. Los perfiles de concentración que se presentan a continuación fueron obtenidos con el balance de materia bidimensional en estado transiente.

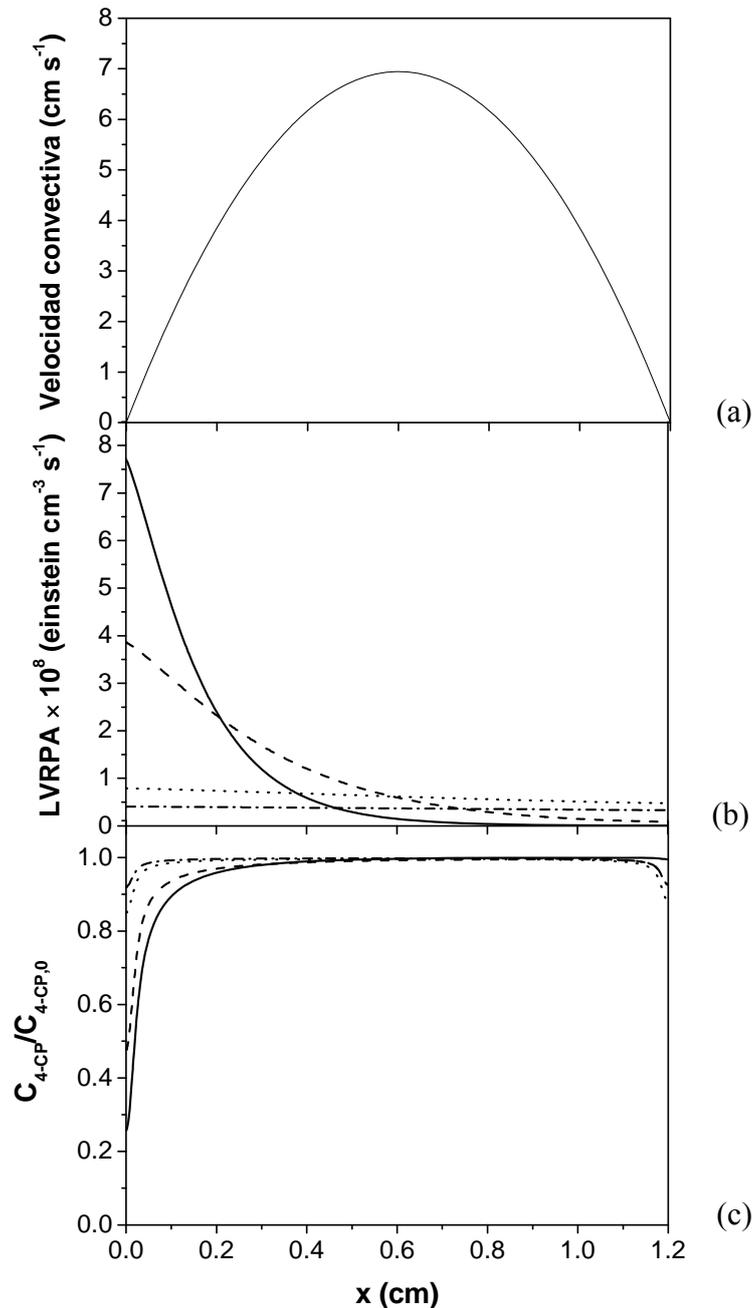
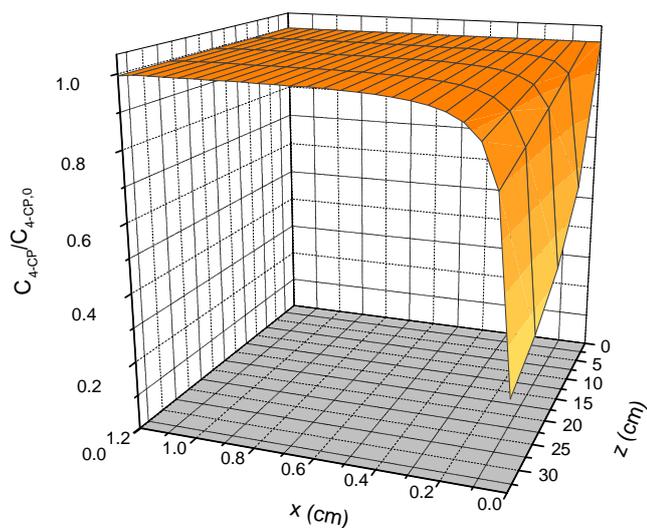


Figura V.7. Perfiles en función de la posición x . (a) Velocidad del fluido. (b) LVRPA promediado en z . (c) Concentración adimensional de 4-CP en $z = Lz$.

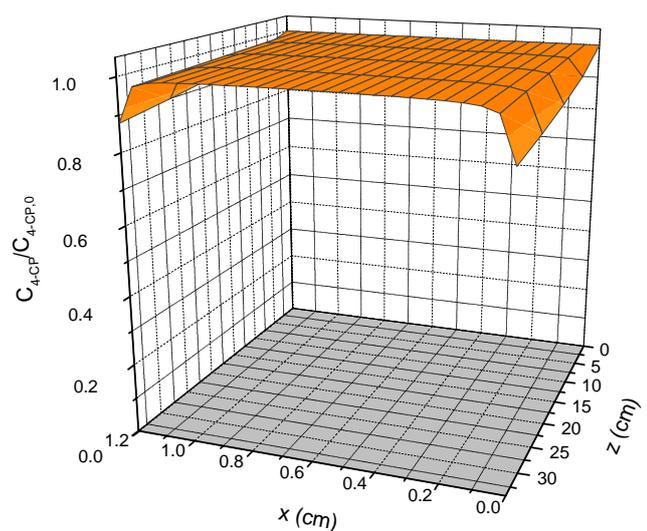
(—): $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (---): $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (····): $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, (-·-·): $C_m = 0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

Para $C_m = 0,05$ y $0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, los perfiles de concentración de 4-CP dentro del reactor son prácticamente simétricos con respecto a x , ya que la distribución de la radiación en el espesor del reactor es casi uniforme. Se observa mayor degradación de 4-CP en las zonas adyacentes a las paredes debido a la menor velocidad que presenta el fluido en estas regiones, lo cual se traduce en un mayor tiempo de residencia dentro del reactor. Sin embargo, para $C_m = 0,5$ y $1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, los valores de LVRPA dependen marcadamente de la posición en x , decayendo a medida que nos alejamos de la pared irradiada ($x = 0$). Es por ello que los perfiles de concentración de 4-CP presentan un notable descenso (mayor conversión) en la región más irradiada, mientras que en la pared opuesta ($x = Lx$), aunque el tiempo de residencia del fluido es mayor que en el centro del reactor, la radiación es prácticamente nula y, por consiguiente, la concentración de 4-CP no varía.

En las Figuras V.8a y b se presenta la distribución espacial de la concentración adimensional de 4-CP en función de x y z para $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, respectivamente, y para un dado t . En ambos casos, la muestra ingresa al reactor ($z = 0$) con un perfil plano (igual concentración para todo x) y luego se observa la disminución gradual de la concentración de 4-CP, debido a la descomposición fotocatalítica, a medida que el fluido atraviesa axialmente el reactor. Como se mencionó anteriormente, para $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, los cambios de concentración se producen en la zona cercana a $x = 0$, mientras que para $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, se registran modificaciones tanto en $x = 0$ como en $x = Lx$.



(a)



(b)

Figura V.8. Distribución espacial de concentración adimensional de 4-CP en función de x y z . (a) $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ (b) $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

Siguiendo un procedimiento similar al empleado para el 4-CP (Sección V.3), se resolvieron los balances de materia para los intermediarios de reacción empleando los tres modelos propuestos.

Para $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ y distintos tiempos de reacción ($t \approx 0$, $t = 30$ y $t = 60$ min), la Figura V.9 muestra la distribución espacial de concentración de 4-CP, 4-CC e HQ obtenida con el modelo bidimensional en estado transiente. En la Figura V.9a, se observan los cambios en la concentración de 4-CP. Para todo t , el 4-CP se degrada en la zona cercana a la pared irradiada ($x = 0$). Esto origina una disminución en la concentración de 4-CP en dicha zona, efecto que se acentúa a medida que se avanza en la posición z , registrándose los perfiles con mayor pendiente a la salida del reactor. A $t \approx 0$ se observan los mayores cambios entre la salida y la entrada del reactor. Con el avance de la reacción, la concentración de 4-CP disminuye, la velocidad de degradación es menor (dependencia de primer orden con respecto a la concentración de sustrato) y los perfiles se suavizan, tal como se evidencia para $t = 60$ min.

En las Figuras V.9b y V.9c se representa la distribución espacial de concentración de 4-CC e HQ, respectivamente. Para $t \approx 0$, la concentración de los intermediarios a la entrada del reactor es nula, pero se produce un aumento gradual de las concentraciones en la zona adyacente a la pared irradiada al recorrer z debido a la conversión del 4-CP en los respectivos intermediarios. Para $t = 30$ min, se registra un aumento leve de las concentraciones de intermediarios a medida que avanzan en z , ya que el proceso de formación compite con el de degradación de los mismos. Finalmente, en los perfiles correspondientes a 60 min de reacción, se observa la degradación progresiva del 4-CC e HQ, proceso que continúa hasta la desaparición completa de estos compuestos.

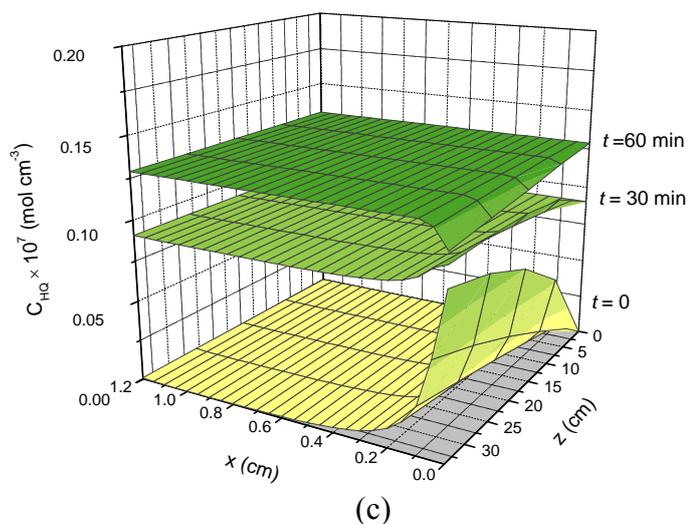
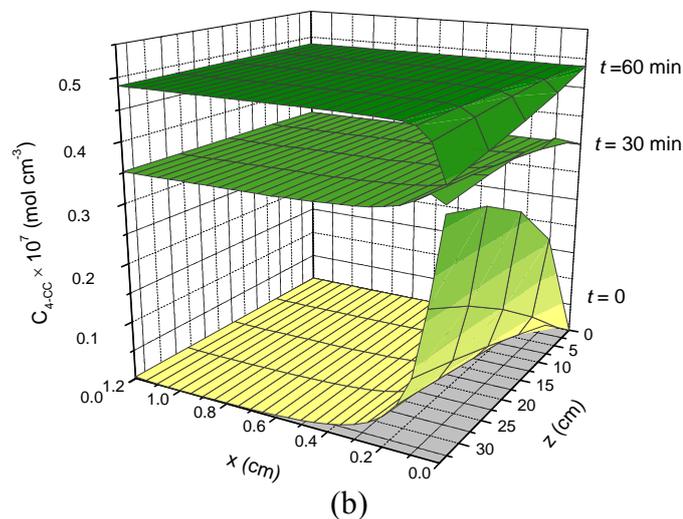
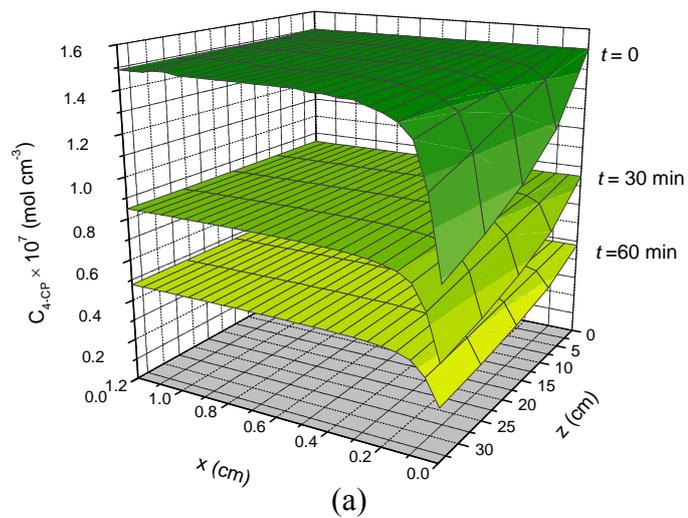


Figura V.9. Distribución espacial de concentración en función de x y z para distintos tiempos de reacción. (a) 4-CP; (b) 4-CC; (c) HQ.

V.6. Validación del modelo cinético

En la Figura V.10 se presentan los resultados experimentales de concentración de 4-CP en función del tiempo de corrida para diferentes concentraciones de catalizador, y las correspondientes predicciones realizadas con los modelos de mezcla perfecta (MP), reactor en estado pseudo-estacionario (EE) y reactor en estado transiente (ET). Cabe recordar que para realizar las predicciones numéricas, se emplearon los parámetros cinéticos obtenidos en el reactor escala laboratorio (Capítulo IV).

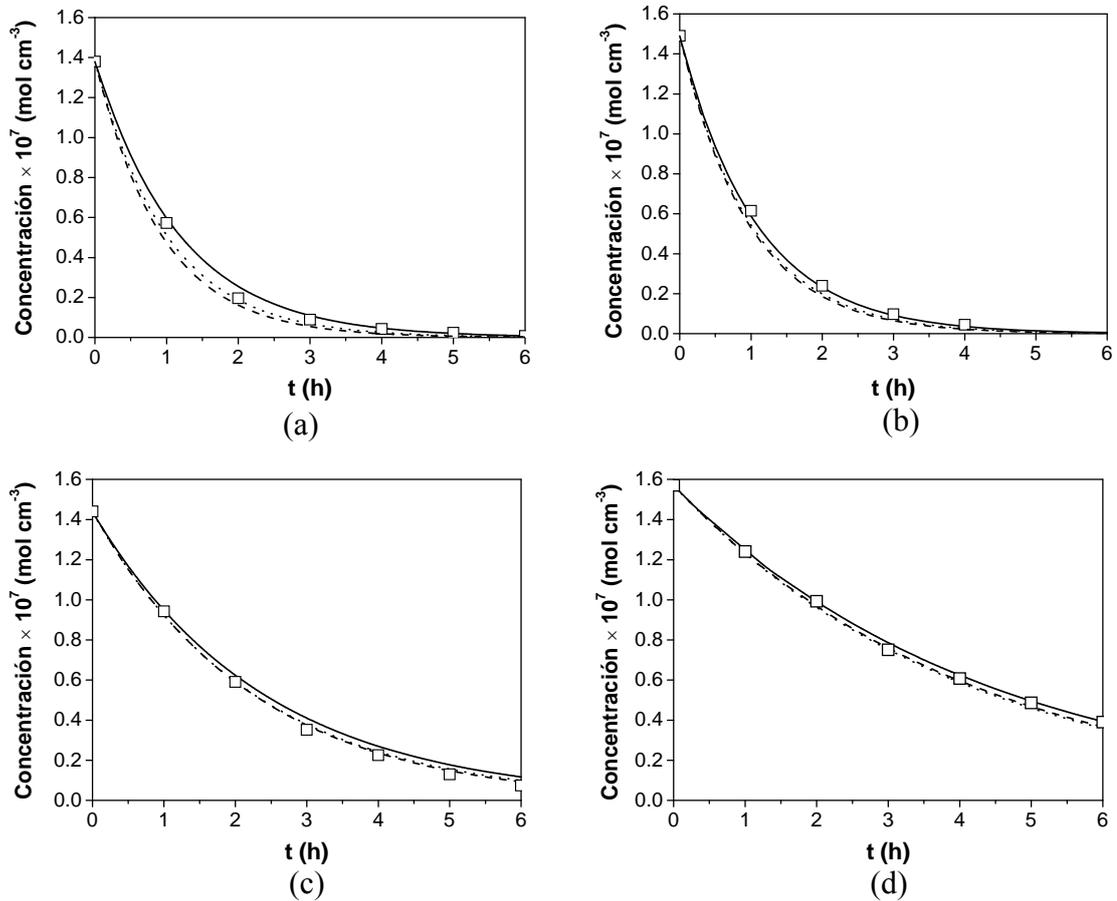


Figura V.10. Concentración de 4-CP en función del tiempo para diferentes concentraciones de TiO_2 . Valores experimentales: \square . Valores de simulación: (---): MP; ($\cdot \cdot \cdot$): EE; (—): ET. (a) $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (b) $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (c) $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (d) $C_m = 0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

Las predicciones realizadas con el modelo ET dan como resultado una menor conversión con respecto a los otros modelos, mientras que cuando se emplea el modelo MP se obtienen las mayores conversiones. No obstante, para las condiciones de operación de este reactor, las diferencias en las predicciones de los tres modelos son pequeñas, especialmente en los casos de C_m más bajos.

Los resultados experimentales y numéricos de concentración de 4-CP, 4-CC e HQ obtenidos con el modelo ET para distintos valores de C_m se presentan en la Figura V.11.

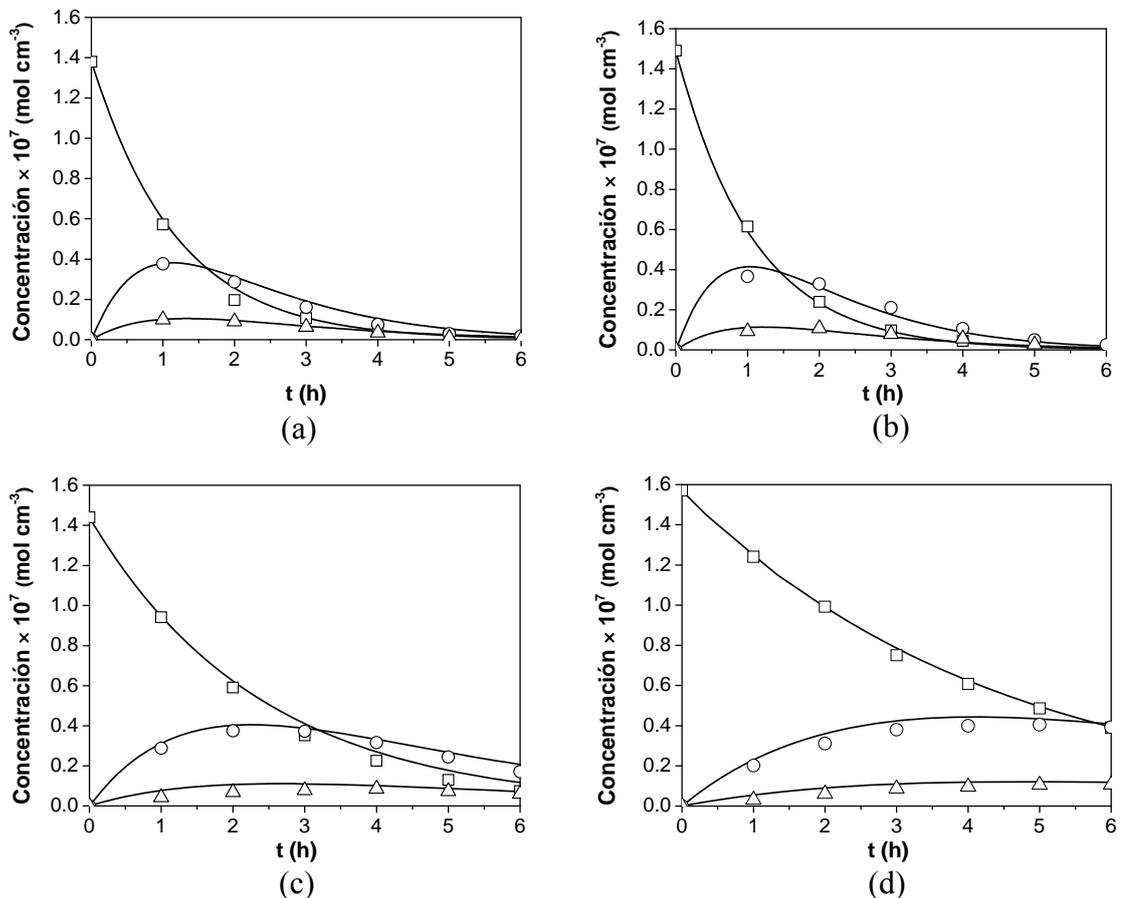


Figura V.11. Concentración de 4-CP, 4-CC e HQ en función del tiempo para diferentes concentraciones de TiO_2 . Valores experimentales: \square : 4-CP; \circ : 4-CC; \triangle : HQ. Valores numéricos: líneas sólidas. (a) $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (b) $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (c) $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$; (d) $C_m = 0,05 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

En la Figura V.12 se muestran los valores de concentración de 4-CP y 4-CC experimentales y del modelo ET, correspondientes a las corridas realizadas variando la concentración inicial de 4-CP, para $C_m = 0,1 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$.

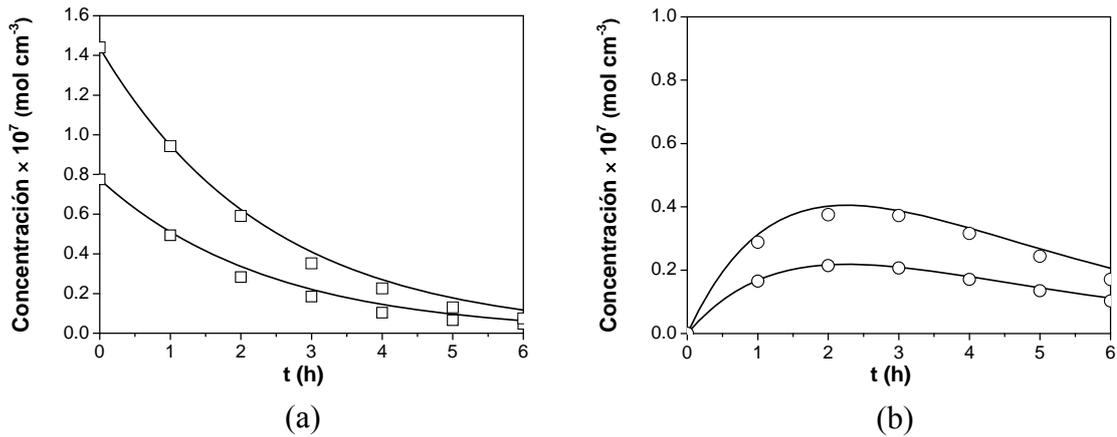


Figura V.12. Concentración de 4-CP y 4-CC en función del tiempo para distintas concentraciones iniciales de 4-CP. Valores experimentales: símbolos. Valores numéricos: líneas sólidas. (a) 4-CP, (b) 4-CC.

Se obtuvo un muy buen acuerdo entre la simulación numérica y los valores experimentales, siendo el error cuadrático medio (RMSE) de las predicciones de 9,9 %, considerando las concentraciones de 4-CP y 4-CC.

V.7. Evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad

La fotocatalisis heterogénea, tal como se ha señalado, permite degradar una gran variedad de compuestos orgánicos y transformarlos en CO_2 y H_2O . Sin embargo, en la mayoría de los casos no resulta necesario lograr la mineralización completa del contaminante, sino que puede alcanzarse un nivel previo de oxidación en el cual se obtengan intermediarios no tóxicos y biodegradables, continuando luego el tratamiento del

agua con un proceso biológico, generalmente más sencillo y económico. Por ello, determinar la biodegradabilidad y toxicidad de las muestras de agua en diferentes etapas del tratamiento constituye una manera de disminuir los costos operativos de los PAO (Fernández-Alba et al., 2002).

En la presente Tesis se realizaron ensayos de toxicidad y biodegradabilidad en las muestras obtenidas del reactor simulador solar a diferentes tiempos de reacción. Los resultados fueron analizados en función de la concentración respectiva de 4-CP y de sus intermediarios, del COT y de los iones cloruro.

V.7.1. Toxicidad

Las pruebas de toxicidad se basan en la medición de la respuesta de organismos expuestos a contaminantes en relación a una experiencia de control. Proporcionan una medida directa de los efectos adversos de un compuesto o mezcla de compuestos sobre organismos vivos, los cuales no pueden evaluarse mediante análisis químicos y físicos. Las pruebas de toxicidad son útiles para una variedad de propósitos, dentro de los cuales se encuentra la determinación de la efectividad de los métodos de tratamiento de efluentes.

Los organismos que se emplean en estos ensayos pertenecen a cuatro grupos: microorganismos, plantas, invertebrados y peces. Dentro del grupo de los invertebrados, las especies del género *Daphnia* son las más utilizadas como organismos de prueba o de referencia en ensayos de toxicidad. La amplia distribución geográfica, el importante papel que cumplen en la comunidad zooplanctónica, la facilidad de cultivo en el laboratorio, la reproducción partenogenética (lo cual asegura una uniformidad de respuesta) y el corto ciclo de vida con la producción de un alto número de crías, han hecho de este grupo un ideal para la evaluación de toxicidad (Baudo, 1987).

El género *Daphnia* se ubica dentro del orden cladóceros de la clase crustácea, y especies como *Daphnia magna*, *Daphnia pulex* y *Daphnia similis* son utilizadas ampliamente en pruebas de toxicidad, por lo cual existe una extensa información sobre las técnicas de cultivo, los requisitos de temperatura, luz y nutrientes, así como su respuesta a muchos tóxicos. Específicamente, los ensayos de toxicidad con *Daphnia magna* permiten determinar la letalidad potencial de sustancias químicas puras, de aguas residuales domésticas e industriales, de lixiviados, de aguas superficiales o subterráneas y de agua potable, entre otros. Una fotografía de un ejemplar adulto de *Daphnia magna* con sus crías se observa en la Figura V.13.



Figura V.13. Ejemplar de *Daphnia magna* con crías.

Las pruebas de toxicidad con *Daphnia magna* fueron llevadas a cabo por el grupo de trabajo que dirige el Prof. Juan C. Paggi en el Instituto Nacional de Limnología (INALI). En los ensayos, neonatos menores de 24 h de edad fueron expuestos a las

muestras extraídas del reactor por un periodo de 48 h, al término del cual se cuantificó el número de organismos muertos o inmóviles. Con estos resultados se estableció el porcentaje de mortalidad producida. En la Figura V.14 se resumen las etapas de la prueba de toxicidad.

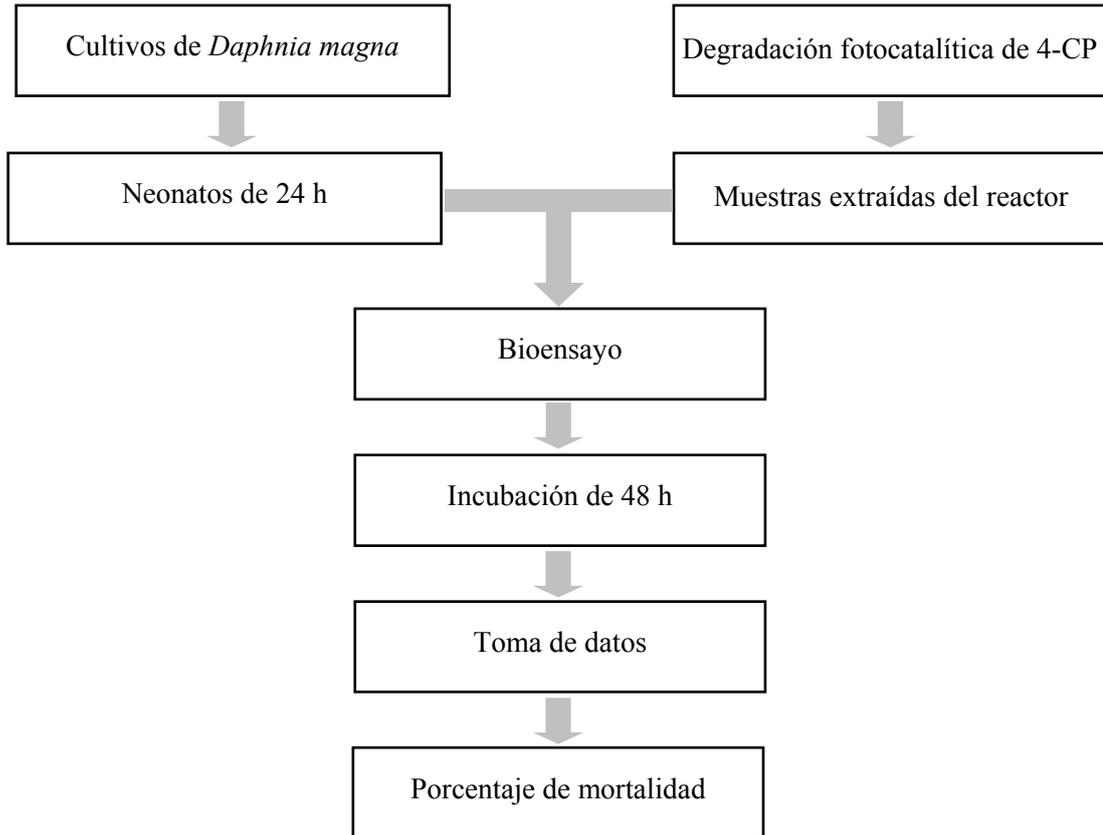


Figura V.14. Etapas del ensayo con *Daphnia magna*.

V.7.2. Biodegradabilidad

Un material se define como biodegradable si todos sus componentes orgánicos pueden descomponerse por efecto de la acción biológica.

Existen diferentes parámetros para estimar o medir la biodegradabilidad de una muestra de agua determinada. Dentro de estos estimadores se encuentran la demanda

bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT). Las relaciones DBO/DQO y DBO/COT se emplean con frecuencia para comparar la biodegradabilidad de efluentes en función de la oxidación química.

La DBO expresa la cantidad de oxígeno necesario para degradar la materia orgánica de una muestra por la acción bioquímica aeróbica de microorganismos bajo determinadas condiciones de tiempo y temperatura. La prueba de DBO_5 consiste en llenar completamente un frasco con muestra, cerrarlo herméticamente e incubarlo a una temperatura de 20 C durante 5 días. El oxígeno disuelto se mide antes y después de la incubación y la DBO_5 se calcula a partir de la diferencia entre ambos valores. Si las muestras no contienen una población microbiana suficiente, se les añaden microorganismos al iniciar la prueba. En nuestro caso, las muestras extraídas del reactor fueron sembradas con microorganismos presentes en el agua superficial de la Laguna Setúbal (Santa Fe). La determinación de DBO se llevó a cabo utilizando la técnica 5210 B publicada en *Standard methods for the examination of water and wastewater* (1998).

V.7.3. Resultados

Se presentan los resultados de los ensayos realizados sobre muestras de una corrida experimental con una concentración de TiO_2 de $0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, a pH 2,5 y con una concentración inicial de 4-CP de $1,45 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$. Las muestras fueron neutralizadas antes de realizar los ensayos de toxicidad y biodegradabilidad, ya que sólo un pH cercano a 7 es compatible con la vida de los microorganismos.

En la Figura V.15 se grafican las concentraciones molares de 4-CP, de sus intermediarios y de los iones cloruro liberados durante la reacción, como así también la concentración másica de COT durante 12 h de corrida. Puede observarse que luego de

transcurridas 6 h de reacción, el 4-CP, 4-CC e HQ han desaparecido totalmente y se ha alcanzado la concentración de iones cloruro que corresponde estequiométricamente al contenido inicial de cloro en las moléculas de 4-CP (línea de puntos). Sin embargo, aún persiste en el medio un 60 % de la concentración inicial de COT. Esto significa que existen intermediarios orgánicos de bajo peso molecular, no clorados, que no son detectados por la técnica de HPLC.

En la Figura V.16 se presentan los resultados de los ensayos de biodegradabilidad y toxicidad de las muestras extraídas del reactor, a intervalos de 3 h. La biodegradabilidad se representa en términos del cociente DBO_5/COT , en tanto que la toxicidad se indica como el porcentaje de mortalidad de *Daphnia magna* luego de 48 h de exposición a las muestras correspondientes. La muestra inicial (sin tratamiento) causa 100 % de mortalidad y presenta un bajo índice de biodegradabilidad. A las 6 horas de reacción, cuando los intermediarios orgánicos clorados han desaparecido completamente, aún se registra un alto grado de toxicidad de la muestra (80 % mortalidad), si bien la biodegradabilidad ha aumentado considerablemente. Al finalizar el proceso, luego de 12 h de irradiación, se logró una notable disminución de la toxicidad de la muestra, registrándose sólo un 20 % de mortalidad, y alcanzándose un alto grado de biodegradabilidad.

Una de las conclusiones que pueden obtenerse a partir del ensayo con *Daphnia magna* es que, durante el tratamiento fotocatalítico, no se producen intermediarios con mayor toxicidad que el compuesto inicial, ya que el porcentaje de mortalidad siempre disminuye a lo largo de la reacción. Esto es sumamente importante, debido a que el riesgo que conlleva un tratamiento de efluentes incompleto es la liberación al medio de sustancias aún más tóxicas que el sustrato inicial. Con respecto a la biodegradabilidad, a las 6 h de reacción se logró un índice DBO_5/COT que permitiría continuar el tratamiento por métodos biológicos.

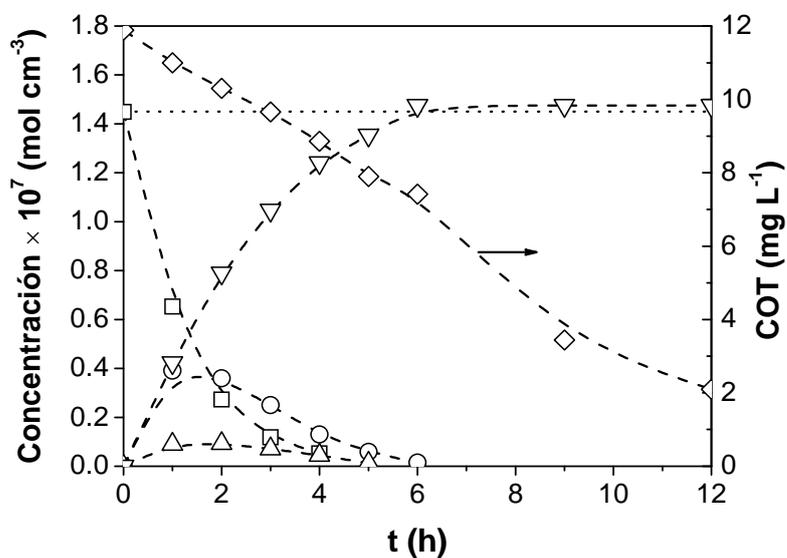


Figura V. 15. Concentración de 4-CP, 4-CC, HQ, cloruro y COT en función del tiempo. □: 4-CP; ○: 4-CC; △: HQ, ▽: cloruro; ◇: COT.

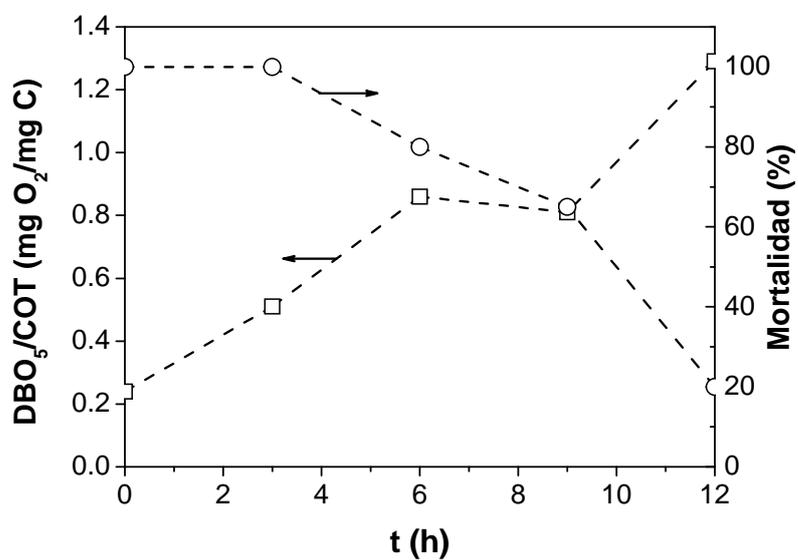


Figura V. 16. Evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de la muestra tratada en función del tiempo. □: DBO₅/COT; ○: Porcentaje de mortalidad de *Daphnia magna*.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Para calcular la velocidad de absorción de fotones en un reactor fotocatalítico de lecho suspendido es necesario conocer las propiedades ópticas de la suspensión de catalizador: el coeficiente de absorción, el coeficiente de dispersión y la función de fase. En esta Tesis se ha presentado un método para la determinación de las propiedades ópticas del dióxido de titanio (TiO_2) a través de medidas experimentales y un modelo de radiación teórico. Los resultados mostraron una marcada dependencia de las propiedades ópticas con respecto al tipo de catalizador empleado (marca comercial, estructura cristalina, tamaño de partícula, etc.), su concentración, la longitud de onda de la radiación incidente y el pH del medio. La evaluación de la función de fase reveló una dirección preferencial hacia adelante de la radiación dispersada en las suspensiones particuladas de titanio para todos los casos analizados. Las propiedades ópticas fueron determinadas a partir de mediciones de volúmenes muy pequeños de suspensiones uniformes de TiO_2 , de manera de relacionar estos valores con la correspondiente concentración de catalizador. Por lo tanto, para un dado tipo de catalizador, los coeficientes dependen únicamente de la longitud de onda de la radiación y del pH del medio. Así, si se conoce la variación espacial y temporal de la concentración de TiO_2 en un reactor fotocatalítico, las propiedades ópticas calculadas pueden emplearse directamente para computar el campo de radiación.

Se utilizó un modelo unidimensional-unidireccional para evaluar el campo de radiación en el reactor escala laboratorio en el cual se llevaron a cabo los ensayos cinéticos. El análisis de los resultados del modelo evidencia la importancia de considerar el efecto de dispersión de la radiación producido por el medio heterogéneo al calcular la velocidad de absorción de fotones. La pérdida de radiación debida a la dispersión hacia

atrás representa alrededor del 24 % de la radiación incidente, incluso para bajas concentraciones de catalizador.

La evaluación de la eficiencia cuántica de la degradación fotocatalítica del 4-CP en función del pH del medio reveló que el proceso resulta favorecido en condiciones ácidas. Además, cuando se modifica el pH inicial, la eficiencia del proceso de mineralización (η_{COT}) no siempre presenta el mismo comportamiento que la eficiencia de la degradación del reactivo (η_{4-CP}). En condiciones ácidas, tanto η_{4-CP} como η_{COT} aumentan con respecto a los valores obtenidos a pH neutro. Sin embargo, a pH mayores de 8, η_{4-CP} se incrementa levemente mientras que η_{COT} disminuye, probablemente debido a la presencia de productos intermediarios más estables. Teniendo en cuenta la carga de catalizador, η_{4-CP} y η_{COT} aumentan con la concentración de TiO_2 (C_m) hasta alcanzar una meseta para $C_m = 0,5 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$. Mayores concentraciones de catalizador no mejoran significativamente las eficiencias. Con respecto a las condiciones de irradiación, las mayores eficiencias se obtuvieron para los niveles más bajos. Estos resultados pueden atribuirse a un incremento no deseado de la velocidad de recombinación de huecos y electrones fotogenerados en la partícula de catalizador cuando aumentan los niveles de radiación, reduciendo la eficiencia de la reacción. Los máximos valores de η_{4-CP} , 8,87 %, y de η_{COT} , 3,27 %, se obtuvieron a pH 2,5, para $C_m = 1,0 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$, y en el nivel más bajo de irradiación (30 %).

Mediante el estudio cinético, se derivaron expresiones que describen la velocidad de reacción del 4-CP y de sus principales intermediarios: 4-clorocatecol e hidroquinona. Estas expresiones, que incorporan explícitamente el efecto de la radiación, se obtuvieron partiendo de un esquema de reacción propuesto en la bibliografía específica. Se aplicó un modelo de reactor mezcla perfecta para los balances de materia de cada especie involucrada. Se seleccionó el pH 2,5 para realizar las corridas experimentales, empleando

cuatro niveles para la concentración de TiO_2 , tres niveles de irradiación y tres longitudes del reactor. El modelo cinético contiene cinco parámetros, cuyos valores fueron hallados mediante el método de optimización de Levenberg-Marquardt, a partir de los datos experimentales.

Debido a que el modelo cinético incluye en forma explícita el efecto de la radiación, es posible analizar la dependencia de la velocidad de reacción respecto de la velocidad de absorción de fotones. Para niveles de radiación elevados, la velocidad de reacción es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de absorción de fotones. Por el contrario, cuando el flujo de radiación es bajo, la dependencia de la velocidad de reacción con la absorción de fotones resulta lineal. Debido a las marcadas variaciones en la distribución espacial de la radiación, en el reactor coexisten regiones altamente irradiadas y zonas prácticamente oscuras, por lo cual no puede simplificarse el modelo cinético y debe emplearse la expresión completa que representa la dependencia de la velocidad de reacción en función del nivel de radiación existente en cada punto del reactor.

A fin de comprobar la validez del modelo cinético desarrollado, el mismo se aplicó a la degradación de 4-CP en un reactor simulador solar fotocatalítico, escala banco, de diferente geometría, fuente de radiación y modo de operación. Para modelar dicho reactor, se empleó un balance de materia bidimensional en estado transiente para el 4-CP y sus intermediarios, y para el campo de radiación se utilizó un modelo bidimensional-bidireccional. Se obtuvo una muy buena concordancia entre las predicciones teóricas y los valores experimentales, comprobándose así la utilidad del modelo para el diseño de nuevos reactores y su aplicación a cambios de escala del proceso. El error cuadrático medio de las predicciones fue de 9,9 %.

Con respecto a los ensayos de toxicidad, se concluye que los intermediarios producidos durante la reacción fotocatalítica presentan menor toxicidad que el compuesto

inicial (4-CP), de manera que el tratamiento resulta beneficioso aún si se realiza en forma parcial. Además, mediante el análisis de la evolución de la biodegradabilidad durante el proceso, se deduce que resulta innecesario alcanzar la mineralización completa del 4-CP por fotocátalisis, ya que puede lograrse un nivel de degradación intermedio para luego continuar el tratamiento con un método biológico, más sencillo y económico.

A partir del trabajo realizado y de las conclusiones obtenidas, surgen nuevas líneas a seguir en estudios futuros sobre fotocátalisis heterogénea. Una de ellas es el empleo de TiO_2 depositado en diferentes soportes, a fin de evitar la dificultad tecnológica y los costos relacionados con la recuperación del catalizador en polvo después del tratamiento. Otra línea de interés consiste en el agregado de metales u óxidos metálicos al TiO_2 , de manera de reducir la energía de separación de bandas, desplazando la absorción del catalizador a la región visible. Este cambio permitiría el aprovechamiento de la luz visible solar, además de la región UV del espectro. Otro beneficio resultante de la adición de óxidos metálicos al catalizador es la disminución de la velocidad de recombinación de cargas, ya que los metales pueden actuar como aceptores de electrones, aumentando de este modo la eficiencia del proceso.

Representa también un desafío futuro el estudio de la degradación de mezclas de contaminantes, más semejantes a los problemas que se presentan en el tratamiento de efluentes industriales, y el análisis de la posible interacción de los compuestos entre sí, con el catalizador, y con la radiación.

La evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de las muestras durante el proceso fotocatalítico constituye un aspecto de gran importancia, tanto económico como medioambiental. Dado que las pruebas de toxicidad se basan en respuestas biológicas, no existe un ensayo universal para las mismas. Por lo tanto, en próximos trabajos se propone emplear organismos de diferentes grupos taxonómicos para aumentar la certeza en la

evaluación. Además, resultaría de interés el estudio de la toxicidad y biodegradabilidad de los intermediarios de reacción en forma individual, de manera de identificar aquéllos que sean más perjudiciales y tratar de reducir su concentración mediante cambios en las condiciones de operación.

APÉNDICE I. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL CATALIZADOR

Tabla AI.1. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Aldrich (pH = 6,5).

λ (nm)	K_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}
295	17483	17808	0,8266
305	17879	17751	0,8285
315	18189	17688	0,8304
325	18424	18049	0,8288
335	17654	19674	0,7842
345	15636	22723	0,7140
355	11541	27851	0,6111
365	5436	34871	0,5026
375	1449	39320	0,4271
385	270	41163	0,3732
395	95	42150	0,3738
405	104	42669	0,3867

Tabla AI.2. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Degussa P25 (pH = 6,5).

λ (nm)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}
295	38726	28382	0,6927
305	37974	29814	0,6971
315	37062	32078	0,6878
325	34100	36300	0,6712
335	26552	41100	0,6329
345	18886	44252	0,5972
355	13177	46182	0,5629
365	8239	46856	0,5306
375	5013	46292	0,5016
385	2804	45195	0,4740
395	1005	44066	0,4483
405	484	41859	0,4267

Tabla AI.3. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Hombikat UV 100 (pH = 6,5).

λ (nm)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}
295	17900	7220	0,7911
305	18000	7436	0,8123
315	17320	8464	0,8028
325	15846	10123	0,7783
335	12685	13345	0,7129
345	9087	16968	0,6493
355	5519	20870	0,5967
365	2578	23748	0,5425
375	1112	25166	0,5121
385	590	25648	0,4926
395	474	25741	0,4927
405	487	25647	0,4997

Tabla AI.4. Propiedades ópticas en función de la longitud de onda para el catalizador Aldrich (pH = 2,5).

λ (nm)	κ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	σ_{λ}^* (cm ² g ⁻¹)	g_{λ}
295	5606	8465	0,8768
305	5703	8464	0,8973
315	5747	8451	0,9062
325	5761	8578	0,8936
335	5544	9058	0,8560
345	5112	9662	0,7996
355	4298	10679	0,7085
365	2880	12195	0,5861
375	1345	13870	0,4986
385	758	14491	0,4759
395	681	14344	0,4566
405	718	13980	0,4534

APÉNDICE II. DEDUCCIÓN DEL BALANCE DE MATERIA DEL 4-CP EN EL REACTOR ESCALA LABORATORIO

En el Capítulo III, se partió de la siguiente ecuación para deducir el balance de materia del 4-CP en el reactor de longitud variable:

$$\frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (\text{AII.1})$$

Esta expresión puede integrarse en el volumen total de líquido del sistema $V_{L,T}$

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}} \nabla \cdot \mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) dV = 0 \quad (\text{AII.2})$$

Aplicando el Teorema del transporte de Reynolds al término de acumulación y el Teorema de la divergencia al segundo término, se obtiene

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{L,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) dV - \int_{A_{SL,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{w}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA + \int_{A_{SL,T}} \mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA = 0 \quad (\text{AII.3})$$

donde \mathbf{w} representa la velocidad de la interfaz sólido-líquido, \mathbf{n} es el versor normal a la fase líquida y $A_{SL,T}$ corresponde al área interfacial sólido-líquido de todo el sistema.

El vector flujo de materia puede descomponerse en términos de flujo difusivo y flujo convectivo:

$$\mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{J}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) + C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (\text{AII.4})$$

donde \mathbf{v} es la velocidad del fluido.

Incorporando la ecuación (AII.4) en (AII.3) se arriba a

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V_{L,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) dV - \int_{A_{SL,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{w}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA + \\ \int_{A_{SL,T}} \mathbf{J}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA + \int_{A_{SL,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA = 0 \quad (\text{AII.5}) \end{aligned}$$

Reordenando la ecuación (AII.5) se obtiene

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{L,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) dV + \int_{A_{SL,T}} \mathbf{J}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dA + \int_{A_{SL,T}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) [\mathbf{v} - \mathbf{w}] \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA = 0 \quad (\text{AII.6})$$

Dado que se trata de un sistema cerrado, y por condición de no deslizamiento en la interfaz, $\mathbf{w} = \mathbf{v}$, el tercer término de la ecuación (AII.6) se anula. Aplicando la definición de concentración promedio en la fase líquida y flujo difusivo promedio en la interfaz, se arriba a

$$V_{L,T} \frac{d}{dt} \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} + A_{SL,T} \langle \mathbf{J}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \rangle_{A_{SL,T}} = 0 \quad (\text{AII.7})$$

El flujo molar difusivo en la interfaz sólido-líquido corresponde a la velocidad superficial de reacción química heterogénea, r^{het} . Dado que la reacción química se produce sólo en el volumen irradiado, es decir, dentro del reactor, se puede escribir

$$A_{SL,T} \langle \mathbf{J}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \rangle_{A_{SL,T}} = A_{SL,R} \langle \mathbf{J}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} \rangle_{A_{SL,R}} = -A_{SL,R} \langle \nu_{4-CP} r^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL,R}} \quad (\text{AII.8})$$

donde $A_{SL,R}$ corresponde al área interfacial sólido-líquido del reactor, y ν_{4-CP} representa el coeficiente estequiométrico del 4-CP. Introduciendo (AII.8) en (AII.7) y teniendo en cuenta que $\nu_{4-CP} r^{het} = r_{4-CP}^{het}$, se obtiene

$$V_{L,T} \frac{d}{dt} \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} = A_{SL,R} \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL,R}} \quad (\text{AII.9})$$

Aplicando las definiciones de fracción de volumen líquido

$$\varepsilon_L = \frac{V_{L,T}}{V_T} \quad (\text{AII.10})$$

y área catalítica por unidad de volumen del reactor

$$a_v = \frac{A_{SL,R}}{V_R} \quad (\text{AII.11})$$

la ecuación (AII.9) resulta

$$\varepsilon_L \frac{d \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_T}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL,R}} \quad (\text{AII.12})$$

El valor promedio del primer término puede descomponerse, por propiedades de las integrales, en

$$V_T \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_T} = V_{Tk} \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}} + V_R \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (\text{AII.13})$$

donde V_{Tk} representa el volumen del tanque. Sumando y restando el término $V_R \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}}$ a la ecuación (AII.13) y reordenando, se obtiene

$$\langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_T} = \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}} + \frac{V_R}{V_T} \left[\langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_R} - \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}} \right] \quad (\text{AII.14})$$

Debido a que el reactor opera en forma diferencial, el segundo término de la derecha puede considerarse despreciable y, por lo tanto, $\langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_T} = \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}}$. El balance de materia para el 4-CP resulta entonces

$$\varepsilon_L \frac{d \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} a_v \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL,R}} \quad (\text{AII.15})$$

Considerando que $a_v \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL,R}} = \langle R_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_R}$, la ecuación (AII.15) puede describirse como

$$\varepsilon_L \frac{d \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_{Tk}}}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (\text{AII.16})$$

La ecuación (AII.16) corresponde a la ecuación (III.6) del Capítulo III de la Tesis.

APÉNDICE III. MODELOS CINÉTICOS ALTERNATIVOS

AIII.1 Velocidad de reacción considerando el ataque exclusivo de huecos fotogenerados

A continuación se derivará la expresión cinética para la velocidad de degradación del 4-CP considerando exclusivamente el ataque de la molécula por parte de los huecos fotogenerados durante la activación del catalizador. El esquema de reacción se resume en la Tabla AIII.1.

Tabla AIII.1. Esquema de reacción basado en el ataque del 4-CP por huecos.

Etapa	Reacción	Velocidad de reacción	
Activación	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 + e^- + h^+$	r_{gs}	P1
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow \text{calor}$	$k_2[e^-][h^+]$	P2
Captura de electrones	$e^- + \text{O}_{2,ads} \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$	$k_3[e^-][\text{O}_{2,ads}]$	P3
Ataque por huecos	$4-\text{CP}_{ads} + h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{X}_1$	$k_7[h^+][\text{H}_2\text{O}][4-\text{CP}_{ads}]$	P7
	$4-\text{CP}_{ads} + h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{X}_2$	$k_8[h^+][\text{H}_2\text{O}][4-\text{CP}_{ads}]$	P8
	$\text{X}_{i,ads} + h^+ \rightarrow \text{X}_j$	$k'_i[h^+][\text{X}_{i,ads}]$	Pi'
Adsorción	$\text{sitio}_{\text{O}_2} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_{2,ads}$		
	$\text{sitio}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{ads}$		
	$\text{sitio}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^-_{ads} + \text{H}^+$		
	$\text{sitio}_{4-\text{CP}} + 4-\text{CP} \leftrightarrow 4-\text{CP}_{ads}$		
	$\text{sitio}_{4-\text{CP}} + \text{X}_i \leftrightarrow \text{X}_{i,ads}$		

La velocidad superficial de reacción de 4-CP, $r_{4-\text{CP}}$, puede representarse como

$$r_{4-\text{CP}} = k_7[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}][4-\text{CP}_{ads}] + k_8[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}][4-\text{CP}_{ads}] \quad (\text{AIII.1})$$

$$r_{4-\text{CP}} = (k'_7 + k'_8)[h^+][4-\text{CP}_{ads}] \quad (\text{AIII.2})$$

donde $k_7' = k_7[\text{H}_2\text{O}_{ads}]$ y $k_8' = k_8[\text{H}_2\text{O}_{ads}]$, ya que la concentración de agua adsorbida sobre las partículas de titanio se considera constante. Aplicando la aproximación de micro-estado estacionario cinético para la concentración total de los huecos y electrones, se derivan las siguientes expresiones para las velocidades de reacción r_{e^-} y r_{h^+} :

$$r_{e^-} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - k_3[e^-][\text{O}_{2,ads}] \approx 0 \quad (\text{AIII.3})$$

$$r_{h^+} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - (k_7' + k_8')[h^+][4 - \text{CP}_{ads}] - \sum_i k_i' [h^+][\text{X}_{i,ads}] \approx 0 \quad (\text{AIII.4})$$

De las ecuaciones anteriores, es posible obtener las concentraciones de las especies respectivas:

$$[e^-] = \frac{r_{gs}}{k_2[h^+] + k_3[\text{O}_{2,ads}]} \quad (\text{AIII.5})$$

$$[h^+] = \frac{r_{gs}}{k_2[e^-] + (k_7' + k_8')[4 - \text{CP}_{ads}] + \sum_i k_i' [\text{X}_{i,ads}]} \quad (\text{AIII.6})$$

Introduciendo la ecuación (AIII.5) en (AIII.6) y operando matemáticamente, se arriba a la siguiente expresión cuadrática:

$$[h^+]^2 + \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}]}{k_2}[h^+] - \frac{r_{gs} k_3[\text{O}_{2,ads}]}{\left((k_7' + k_8')[4 - \text{CP}_{ads}] + \sum_i k_i' [\text{X}_{i,ads}] \right) k_2} = 0 \quad (\text{AIII.7})$$

De su resolución se obtiene la expresión final para la concentración de huecos (la raíz positiva es la única que posee sentido físico):

$$[h^+] = \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs} k_2}{\left((k_7' + k_8')[4 - \text{CP}_{ads}] + \sum_i k_i' [\text{X}_{i,ads}] \right) k_3[\text{O}_{2,ads}]}} \right\} \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}]}{2k_2} \quad (\text{AIII.8})$$

Reemplazando la expresión de $[h^+]$ en (AIII.2), resulta

$$r_{4-CP} = \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}](k_7' + k_8')[4 - \text{CP}_{ads}]}{2k_2} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs}k_2}{k_3[\text{O}_{2,ads}](k_7' + k_8')[4 - \text{CP}_{ads}] + \sum_i k_3[\text{O}_{2,ads}]k_i'[\text{X}_{i,ads}]}} \right\} \quad (\text{AIII.9})$$

Teniendo en cuenta que la concentración de oxígeno puede considerarse constante bajo las condiciones experimentales empleadas, la expresión (AIII.9) se reescribe como

$$r_{4-CP} = (\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})[4 - \text{CP}_{ads}] \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{2r_{gs}}{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})[4 - \text{CP}_{ads}] + \sum_i \alpha_i' [\text{X}_{i,ads}]}} \right\} \quad (\text{AIII.10})$$

donde

$$\alpha_{2,1} = \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}]}{2k_2} k_7 \quad (\text{AIII.11})$$

$$\alpha_{2,2} = \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}]}{2k_2} k_8 \quad (\text{AIII.12})$$

$$\alpha_i' = \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}]}{2k_2} k_i' \quad (\text{AIII.13})$$

Reemplazando $[4 - \text{CP}_{ads}]$ y $[\text{X}_{i,ads}]$ en la ecuación (AIII.10) por las correspondientes expresiones de equilibrio de adsorción (IV.1) y (IV.2), se arriba a

$$r_{4-CP} = (\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}[\text{sitio}_{4-CP}]C_{4-CP} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{2r_{gs}}{[\text{sitio}_{4-CP}] \left((\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}C_{4-CP} + \sum_i \alpha_i' K_{X_i} C_{X_i} \right)}} \right\} \quad (\text{AIII.14})$$

Introduciendo la expresión (IV.5) de sitios vacantes de 4-CP en (AIII.14) se obtiene

$$r_{4-CP} = \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}[\text{sitio}_{4-CP,T}]C_{4-CP}}{1 + K_{4-CP}C_{4-CP} + \sum_i K_{X_i} C_{X_i}} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{2r_{gs} \left(1 + K_{4-CP}C_{4-CP} + \sum_i K_{X_i} C_{X_i} \right)}{[\text{sitio}_{4-CP,T}] \left((\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}C_{4-CP} + \sum_i \alpha_i' K_{X_i} C_{X_i} \right)}} \right\} \quad (\text{AIII.15})$$

Durante el trabajo experimental, se comprobó que la concentración de intermediarios no afecta la velocidad de degradación del 4-CP bajo las condiciones de operación ensayadas. Por lo tanto, y por razones de simplicidad, se desprecian a continuación los términos que involucran C_{X_i} :

$$r_{4-CP} = \frac{(\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}[sitio_{4-CP,T}]C_{4-CP}}{1 + K_{4-CP}C_{4-CP}} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{2r_{gs}}{[sitio_{4-CP,T}](\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}C_{4-CP}} + \frac{2r_{gs}}{[sitio_{4-CP,T}](\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})}} \right\} \quad (\text{AIII.16})$$

Considerando $[sitio_{4-CP,T}]$ constante (por unidad de superficie de catalizador), e introduciendo (IV.18), resulta

$$r_{4-CP} = \frac{(\alpha_{2,1}' + \alpha_{2,2}')C_{4-CP}}{1 + K_{4-CP}C_{4-CP}} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{e^a}{a_v} \left(\frac{\alpha_3}{C_{4-CP}} + \alpha_1' \right)} \right) \quad (\text{AIII.17})$$

donde

$$\alpha_{2,1}' = \alpha_{2,1}[sitio_{4-CP,T}]K_{4-CP} \quad (\text{AIII.18})$$

$$\alpha_{2,2}' = \alpha_{2,2}[sitio_{4-CP,T}]K_{4-CP} \quad (\text{AIII.19})$$

$$\alpha_1' = \frac{2\bar{\Phi}}{[sitio_{4-CP,T}](\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})} \quad (\text{AIII.20})$$

$$\alpha_3 = \frac{2\bar{\Phi}}{[sitio_{4-CP,T}](\alpha_{2,1} + \alpha_{2,2})K_{4-CP}} \quad (\text{AIII.21})$$

La ecuación (AIII.17) se empleó para resolver el balance de materia para el 4-CP en el reactor escala laboratorio (ecuación (IV.27)) y se estimaron los parámetros cinéticos correspondientes. Como resultado de la estimación, se deduce que $K_{4-CP}C_{4-CP} \ll 1$ y

$\frac{\alpha_3}{C_{4-CP}} \ll \alpha_1'$. Por lo tanto, (AIII.17) puede escribirse como

$$r_{4-CP} = (\alpha_{2,1}' + \alpha_{2,2}')C_{4-CP} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{\alpha_1'}{a_v} e^a} \right) \quad (\text{AIII.22})$$

La ecuación (AIII.22) es análoga a la deducida en el Capítulo IV. Es decir que la expresión de la velocidad de reacción para el 4-CP a la que se arriba a partir de un mecanismo que postula el ataque por huecos posee la misma forma matemática que aquella que se obtiene considerando el ataque por radicales hidroxilo.

AIII.2 Velocidad de reacción considerando el ataque conjunto de radicales hidroxilo y huecos fotogenerados

A continuación se derivará la expresión cinética para la velocidad de reacción del 4-CP considerando el ataque conjunto de radicales hidroxilo y huecos. El esquema de reacción se presenta en la Tabla AIII.2.

Tabla AIII.2. Esquema de reacción basado en el ataque del 4-CP por radicales hidroxilo y huecos.

Etapa	Reacción	Velocidad de reacción	
Activación	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + e^- + h^+$	r_{gs}	P1
Recombinación	$e^- + h^+ \rightarrow calor$	$k_2[e^-][h^+]$	P2
Captura de electrones	$e^- + O_{2,ads} \rightarrow \cdot O_2^-$	$k_3[e^-][O_{2,ads}]$	P3
Captura de huecos	$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow \cdot OH + H^+$	$k_4[h^+][H_2O_{ads}]$	P4
	$h^+ + OH^-_{ads} \rightarrow \cdot OH$		
Ataque por $\cdot OH$	$4-CP_{ads} + \cdot OH \rightarrow X_1$	$k_5[\cdot OH][4-CP_{ads}]$	P5
	$4-CP_{ads} + \cdot OH \rightarrow X_2$	$k_6[\cdot OH][4-CP_{ads}]$	P6
	$X_{i,ads} + \cdot OH \rightarrow X_j$	$k'_i[\cdot OH][X_{i,ads}]$	Pi'
	$Y_{i,ads} + \cdot OH \rightarrow Y_j$	$k''_i[\cdot OH][Y_{i,ads}]$	Pi''
Ataque por huecos	$4-CP_{ads} + h^+ + H_2O \rightarrow X_1$	$k_7[h^+][H_2O][4-CP_{ads}]$	P7
	$4-CP_{ads} + h^+ + H_2O \rightarrow X_2$	$k_8[h^+][H_2O][4-CP_{ads}]$	P8
	$X_{i,ads} + h^+ \rightarrow X_j$	$k'''_i[h^+][X_{i,ads}]$	Pi'''
Adsorción	$sitio_{O_2} + O_2 \leftrightarrow O_{2,ads}$		
	$sitio_{H_2O} + H_2O \leftrightarrow H_2O_{ads}$		
	$sitio_{H_2O} + H_2O \leftrightarrow OH^-_{ads} + H^+$		
	$sitio_{4-CP} + 4-CP \leftrightarrow 4-CP_{ads}$		
	$sitio_{4-CP} + X_i \leftrightarrow X_{i,ads}$		
	$sitio_{Y_i} + Y_i \leftrightarrow Y_{i,ads}$		

La velocidad superficial de reacción de 4-CP puede representarse como

$$r_{4-CP} = k_5[\bullet\text{OH}][4-\text{CP}_{ads}] + k_6[\bullet\text{OH}][4-\text{CP}_{ads}] + k_7[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}][4-\text{CP}_{ads}] + k_8[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}][4-\text{CP}_{ads}] \quad (\text{AIII.23})$$

$$r_{4-CP} = (k_9[\bullet\text{OH}] + k_{10}[h^+])[4-\text{CP}_{ads}] \quad (\text{AIII.24})$$

donde $k_9 = k_5 + k_6$, y $k_{10} = k_7[\text{H}_2\text{O}_{ads}] + k_8[\text{H}_2\text{O}_{ads}]$.

Aplicando la aproximación de micro-estado estacionario cinético para la concentración total de los huecos, electrones y radicales hidroxilo, se derivan las siguientes expresiones:

$$r_{e^-} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - k_3[e^-][\text{O}_{2,ads}] \approx 0 \quad (\text{AIII.25})$$

$$r_{h^+} = r_{gs} - k_2[e^-][h^+] - k_4[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}] - k_9[h^+][4-\text{CP}_{ads}] - \sum_i k_i''' [h^+][\text{X}_{i,ads}] \approx 0 \quad (\text{AIII.26})$$

$$r_{\bullet\text{OH}} = k_4[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}] - k_9[\bullet\text{OH}][4-\text{CP}_{ads}] - \sum_i k_i' [\bullet\text{OH}][\text{X}_{i,ads}] - \sum_i k_i'' [\bullet\text{OH}][\text{Y}_{i,ads}] \approx 0 \quad (\text{AIII.27})$$

De las ecuaciones anteriores, es posible obtener las concentraciones de las especies respectivas:

$$[e^-] = \frac{r_{gs}}{k_2[h^+] + k_3[\text{O}_{2,ads}]} \quad (\text{AIII.28})$$

$$[h^+] = \frac{r_{gs}}{k_2[e^-] + k_4[\text{H}_2\text{O}_{ads}] + k_9[4-\text{CP}_{ads}] + \sum_i k_i''' [\text{X}_{i,ads}]} \quad (\text{AIII.29})$$

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{k_4[h^+][\text{H}_2\text{O}_{ads}]}{k_9[4-\text{CP}_{ads}] + \sum_i k_i' [\text{X}_{i,ads}] + \sum_i k_i'' [\text{Y}_{i,ads}]} \quad (\text{AIII.30})$$

Introduciendo la ecuación (AIII.28) en (AIII.29), se arriba a la expresión cuadrática que se presenta a continuación:

$$[h^+]^2 + \frac{k_3[\text{O}_{2,ads}]}{k_2}[h^+] - \frac{r_{gs}k_3[\text{O}_{2,ads}]}{\left(k_4[\text{H}_2\text{O}_{ads}] + k_9[4-\text{CP}_{ads}] + \sum_i k_i''' [\text{X}_{i,ads}]\right)k_2} = 0 \quad (\text{AIII.31})$$

De la resolución de (AIII.31), se obtiene la siguiente expresión para la concentración de huecos:

$$[h^+] = \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs}k_2}{\left(k_4[H_2O_{ads}] + k_9[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i''' [X_{i,ads}] \right) k_3[O_{2,ads}]}} \right\} \frac{k_3[O_{2,ads}]}{2k_2} \quad (\text{AIII.32})$$

Introduciendo la ecuación (AIII.30) en (AIII.24) resulta

$$r_{4-CP} = \left(\frac{k_9k_4[H_2O_{ads}]}{k_9[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] + \sum_i k_i'' [Y_{i,ads}]} + k_{10} \right) [h^+] [4 - CP_{ads}] \quad (\text{AIII.33})$$

Reemplazando la expresión de $[h^+]$ en (AIII.33):

$$r_{4-CP} = \left(\frac{k_9k_4[H_2O_{ads}]k_3[O_{2,ads}]}{2k_2 \left\{ k_9[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] + \sum_i k_i'' [Y_{i,ads}] \right\}} + \frac{k_{10}k_3[O_{2,ads}]}{2k_2} \right) [4 - CP_{ads}] \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{4r_{gs}k_2}{\left(k_4[H_2O_{ads}] + k_9[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i''' [X_{i,ads}] \right) k_3[O_{2,ads}]}} \right\} \quad (\text{AIII.34})$$

Considerando constante $[H_2O_{ads}]$, $[O_{2,ads}]$ y $[Y_{i,ads}]$, la expresión (AIII.34) se escribe

como

$$r_{4-CP} = \left(\frac{\beta_2}{1 + \beta_3 \left\{ k_9[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i' [X_{i,ads}] \right\}} + \beta_1 \right) [4 - CP_{ads}] \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{\beta_4 r_{gs}}{k_4 + k_9[4 - CP_{ads}] + \sum_i k_i''' [X_{i,ads}]}} \right\} \quad (\text{AIII.35})$$

donde

$$\beta_1 = \frac{k_{10}k_3[O_{2,ads}]}{2k_2} \quad (\text{AIII.36})$$

$$\beta_2 = \frac{k_9 k_4 [\text{H}_2\text{O}_{ads}] k_3 [\text{O}_{2,ads}]}{2k_2 \left(\sum_i k_i'' [\text{Y}_{i,ads}] \right)} \quad (\text{AIII.37})$$

$$\beta_3 = \frac{1}{\sum_i k_i'' [\text{Y}_{i,ads}]} \quad (\text{AIII.38})$$

$$\beta_4 = \frac{4k_2}{k_3 [\text{O}_{2,ads}]} \quad (\text{AIII.39})$$

$$k_4' = k_4 [\text{H}_2\text{O}_{ads}] \quad (\text{AIII.40})$$

Si se desprecian los términos que involucran a los intermediarios, como en la sección anterior, (AIII.35) resulta

$$r_{4-CP} = \left(\frac{\beta_2}{1 + \beta_3 k_9 [4 - \text{CP}_{ads}]} + \beta_1 \right) [4 - \text{CP}_{ads}] \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{\beta_4 r_{gs}}{k_4' + k_9 [4 - \text{CP}_{ads}]}} \right\} \quad (\text{AIII.41})$$

Reemplazando $[4 - \text{CP}_{ads}]$ por su correspondiente expresión de equilibrio de adsorción (IV.1), se obtiene

$$r_{4-CP} = \left(\frac{\beta_2}{1 + \beta_3 k_9 K_{4-CP} [\text{sitio}_{4-CP}] C_{4-CP}} + \beta_1 \right) K_{4-CP} [\text{sitio}_{4-CP}] C_{4-CP} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{\beta_4 r_{gs}}{k_4' + k_9 K_{4-CP} [\text{sitio}_{4-CP}] C_{4-CP}}} \right\} \quad (\text{AIII.42})$$

Introduciendo la expresión (IV.5) de sitios vacantes de 4-CP y la expresión de r_{gs} (IV.18) en (AIII.42), y considerando $[\text{sitio}_{4-CP,T}]$ constante, resulta

$$r_{4-CP} = \left(\frac{\beta_2'}{1 + \beta_3' C_{4-CP}} + \frac{\beta_1'}{1 + K_{4-CP} C_{4-CP}} \right) C_{4-CP} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{\beta_4'}{a_v} e^a \frac{(1 + K_{4-CP} C_{4-CP})}{1 + \beta_5 C_{4-CP}}} \right\} \quad (\text{AIII.43})$$

donde

$$\beta_1' = \beta_1 [\text{sitio}_{4-CP,T}] K_{4-CP} \quad (\text{AIII.44})$$

$$\beta_2' = \beta_2 [\text{sitio}_{4-CP,T}] K_{4-CP} \quad (\text{AIII.45})$$

$$\beta_3' = K_{4-CP} + \beta_3 k_9 [\text{sitio}_{4-CP,T}] K_{4-CP} \quad (\text{AIII.46})$$

$$\beta_4' = \frac{\beta_4 \bar{\Phi}}{k_4} \quad (\text{AIII.47})$$

$$\beta_5 = K_{4-CP} + \frac{k_9 [\text{sitio}_{4-CP,T}] K_{4-CP}}{k_4'} \quad (\text{AIII.48})$$

La ecuación (AIII.43) también fue empleada para resolver el balance de materia para el 4-CP en el reactor escala laboratorio y se estimaron los parámetros cinéticos correspondientes. De los resultados de la estimación, se desprende que $K_{4-CP} C_{4-CP} \ll 1$,

$\beta_3' C_{4-CP} \ll 1$ y $\beta_5 C_{4-CP} \ll 1$. Por lo tanto, (AIII.43) puede escribirse como

$$r_{4-CP} = (\beta_2' + \beta_1') C_{4-CP} \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{\beta_4'}{a_v} e^a} \right\} \quad (\text{AIII.44})$$

Del análisis expuesto en este apéndice se evidencia que, bajo determinadas condiciones experimentales, es posible arribar a expresiones matemáticas análogas para describir la cinética de degradación fotocatalítica del 4-CP considerando tres mecanismos de reacción diferentes: (i) ataque exclusivo por radicales hidroxilo, (ii) ataque exclusivo por huecos, y (iii) ataque conjunto de radicales hidroxilo y huecos.

APÉNDICE IV. DEDUCCIÓN DEL BALANCE DE MATERIA DEL 4-CP EN EL REACTOR ESCALA BANCO

Para deducir el balance de materia del 4-CP en el reactor escala banco, presentado en el Capítulo V, se parte de la siguiente ecuación de balance local:

$$\frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (\text{AIV.1})$$

El vector flujo de materia \mathbf{N}_{4-CP} puede descomponerse en términos de flujo convectivo y flujo difusivo:

$$\mathbf{N}_{4-CP}(\mathbf{x}, t) = C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) - D_{4-CP}\nabla C_{4-CP} \quad (\text{AIV.2})$$

donde \mathbf{v} es la velocidad del fluido y D_{4-CP} es el coeficiente de difusión del 4-CP en la mezcla de reacción. La ecuación (AIV.1) puede escribirse entonces como

$$\frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) - \nabla \cdot (D_{4-CP}\nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)) = 0 \quad (\text{AIV.3})$$

Consideremos un volumen pequeño de suspensión V , compuesto por la fase líquida V_L y la fase sólida V_S . La ecuación (AIV.3) puede promediarse en el volumen V :

$$\left\langle \frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \nabla \cdot (C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) \right\rangle - \left\langle \nabla \cdot (D_{4-CP}\nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)) \right\rangle = 0 \quad (\text{AIV.4})$$

Se aplica a continuación el Teorema del transporte de Reynolds al primer término de la ecuación anterior y el Teorema de los promedios volumétricos (Whitaker, 1986) a los términos restantes:

$$\left\langle \frac{\partial C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_{SL}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{w}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA \quad (\text{AIV.5})$$

$$\left\langle \nabla \cdot (C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) \right\rangle = \nabla \cdot \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{SL}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA \quad (\text{AIV.6})$$

$$\langle \nabla \cdot (D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t)) \rangle = \nabla \cdot \langle D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{SL}} D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA \quad (\text{AIV.7})$$

donde \mathbf{w} representa la velocidad de la interfaz sólido-líquido, \mathbf{n} es el versor normal a la fase líquida y A_{SL} corresponde al área interfacial sólido-líquido en el volumen V .

Incorporando (AIV.5)–(AIV.7) en (AIV.4) se obtiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle - \nabla \cdot \langle D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle = \\ \frac{1}{V} \int_{A_{SL}} C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) [\mathbf{w} - \mathbf{v}] \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA + \frac{1}{V} \int_{A_{SL}} D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{x}, t) dA \end{aligned} \quad (\text{AIV.8})$$

Por condición de no deslizamiento en la interfaz, $\mathbf{w} = \mathbf{v}$, y por lo tanto, se anula el primer término del lado derecho de la ecuación (AIV.8). Además, teniendo en cuenta que el último término de (AIV.8) representa la velocidad de reacción química heterogénea, se arriba a

$$\frac{\partial \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle - \nabla \cdot \langle D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle = \frac{1}{V} \int_{A_{SL}} v_{4-CP} r^{het}(\mathbf{x}, t) dA \quad (\text{AIV.9})$$

donde v_{4-CP} representa el coeficiente estequiométrico del 4-CP.

Los tres términos del lado izquierdo de la ecuación (AIV.9) pueden escribirse en función de los promedios intrínsecos de la fase líquida:

$$\frac{\partial \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] \quad (\text{AIV.10})$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle &= \nabla \cdot [\varepsilon_L \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] = \\ &= \nabla \cdot [\varepsilon_L \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L \langle \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] + \text{aporte por "dispersión"} \end{aligned} \quad (\text{AIV.11})$$

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \langle D_{4-CP} \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle &= \nabla \cdot [D_{4-CP} \langle \nabla C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] = \\ &= \nabla \cdot [D_{4-CP} \varepsilon_L \nabla \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] + \text{aporte por "tortuosidad"} \end{aligned} \quad (\text{AIV.12})$$

donde $\varepsilon_L = \frac{V_L}{V}$ representa la fracción de volumen líquido.

Dado que el sistema en consideración es un lecho suspendido formado por partículas no porosas, los aportes por dispersión y tortuosidad se consideran despreciables.

El término del lado derecho de (AIV.9) puede escribirse como

$$\frac{1}{V} \int_{A_{SL}} v_{4-CP} r^{het}(\mathbf{x}, t) dA = \frac{A_{SL}}{V} \frac{1}{A_{SL}} \int_{A_{SL}} v_{4-CP} r^{het}(\mathbf{x}, t) dA = a_v \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL}} \quad (\text{AIV.13})$$

Introduciendo (AIV.10)–(AIV.13) en (AIV.9), se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_L \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] + \nabla \cdot [\varepsilon_L \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L \langle \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] - \nabla \cdot [D_{4-CP} \varepsilon_L \nabla \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] = a_v \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL}} \quad (\text{AIV.14})$$

Considerando además que el volumen de sólido es prácticamente despreciable con respecto al volumen de suspensión ($\varepsilon_L \approx 1$), y que la difusividad puede suponerse constante, se arriba a

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L + \nabla \cdot [\langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L \langle \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \rangle_L] = D_{4-CP} \nabla^2 \langle C_{4-CP}(\mathbf{x}, t) \rangle_L + a_v \langle r_{4-CP}^{het}(\mathbf{x}, t) \rangle_{A_{SL}} \quad (\text{AIV.15})$$

El balance de materia para el 4-CP en el volumen local V , en coordenadas rectangulares, resulta

$$\frac{\partial C_{4-CP}}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_{4-CP}}{\partial z} = D_{4-CP} \left(\frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{4-CP}}{\partial z^2} \right) + a_v r_{4-CP} \quad (\text{AIV.16})$$

Por razones de simplicidad, se omiten las dependencias de las variables con el espacio y el tiempo, y el símbolo de promediación. La ecuación (AIV.16) corresponde a la ecuación (V.4) del Capítulo V de la Tesis.

NOMENCLATURA

<i>A</i>	área (cm ²)
<i>ABS</i>	medida de absorbancia (adimensional)
<i>a_n</i>	coeficiente de expansión de orden <i>n</i>
<i>a_v</i>	área catalítica por unidad de volumen de suspensión (cm ⁻¹)
<i>BQ</i>	benzoquinona
<i>C</i>	concentración molar (mol cm ⁻³)
<i>C_m</i>	concentración másica de catalizador (g cm ⁻³)
<i>COT</i>	carbono orgánico total (mol cm ⁻³ o mg L ⁻¹)
<i>4-CC</i>	4-clorocatecol
<i>4-CP</i>	4-clorofenol
<i>D</i>	coeficiente de difusión (cm ² s ⁻¹)
<i>DBO</i>	demanda bioquímica de oxígeno (mg O ₂ L ⁻¹)
<i>DQO</i>	demanda química de oxígeno (mg O ₂ L ⁻¹)
<i>d_a</i>	diámetro de aglomerado de TiO ₂ (nm)
<i>d_p</i>	diámetro de partícula TiO ₂ (nm)
<i>E</i>	energía radiante (einstein s ⁻¹)
<i>e⁻</i>	electrones fotogenerados en la partícula de catalizador
<i>e^a</i>	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (einstein cm ⁻³ s ⁻¹)
<i>EE</i>	modelo de estado pseudo-estacionario
<i>E_g</i>	ancho de banda (eV)
<i>ENH</i>	electrodo normal de hidrógeno
<i>ET</i>	modelo de estado transiente
<i>ETR</i>	ecuación de transferencia de energía radiante
<i>g</i>	factor de asimetría (adimensional)

h	constante de Planck (J s)
h^+	huecos fotogenerados en la partícula de catalizador
HG	Henry y Greenstein
HQ	Hidroquinona
I	intensidad de radiación (einstein $\text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$)
J	flujo difusivo molar ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
K	constante de equilibrio de adsorción ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
k	constante cinética ($\text{cm}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
L	longitud de la celda de medición espectrofotométrica (cm)
L_R	longitud del reactor escala laboratorio (cm)
L_x	espesor del reactor escala banco (cm)
L_y	ancho del reactor escala banco (cm)
L_z	longitud del reactor escala banco (cm)
LVRPA	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (einstein $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
MOD	método de la ordenada discreta
MP	modelo de mezcla perfecta
N	vector flujo molar de materia ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
N_{ir}	nivel de radiación incidente (%)
n	vector unitario normal
n	índice de refracción (adimensional)
OD	oxígeno disuelto (mg L^{-1})
p	función de fase (adimensional)
PAO	procesos avanzados de oxidación
P_n	polinomio de Legendre de orden n
PTFE	politetrafluoretileno
q	vector flujo de radiación (einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

q	flujo de radiación neto (einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
Q	caudal volumétrico ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
R	medida de reflectancia difusa (adimensional)
R	velocidad volumétrica de reacción ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$)
r	velocidad superficial de reacción ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
r_f	velocidad superficial de formación ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
r_{gs}	velocidad superficial de generación de pares hueco-electrón (einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
RMSE	error cuadrático medio (adimensional)
S	término fuente (einstein $\text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$)
s	coordenada lineal en la dirección Ω (cm)
T	medida de transmitancia difusa (adimensional)
t	tiempo (h o s)
V	volumen (cm^{-3})
\mathbf{v}	vector velocidad (cm s^{-1})
v	componente del vector velocidad (cm s^{-1})
W	espesor de la pared de la celda de medición espectrofotométrica (cm)
\mathbf{w}	velocidad de la interfaz sólido-líquido (cm s^{-1})
X	coordenada espacial x adimensional
X_i	intermediarios orgánicos
\mathbf{x}	vector posición (cm)
x, y, z	coordenadas cartesianas rectangulares (cm)
Y_i	especies inorgánicas

Letras griegas

$\alpha_i, \alpha_i', \alpha_i''$ parámetros cinéticos

β coeficiente de extinción volumétrico (cm^{-1})

β^* coeficiente de extinción específico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

γ espesor óptico (adimensional)

Γ coeficiente de reflexión global (adimensional)

δ parámetro de la función de transformación de coordenadas (adimensional)

ε_L fracción de volumen líquido (adimensional)

θ coordenada esférica (rad)

θ_c ángulo crítico (rad)

θ_0 ángulo comprendido entre la dirección del rayo incidente y del rayo dispersado (rad)

κ coeficiente de absorción volumétrico (cm^{-1})

κ^* coeficiente de absorción específico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)

λ longitud de onda de la radiación (nm)

μ coseno del ángulo θ (adimensional)

μ' coseno de un rayo arbitrario antes de la dispersión (adimensional)

μ_0 coseno del ángulo θ_0 (adimensional)

μ^* coseno del ángulo refractado (adimensional)

μ_c coseno del ángulo crítico θ_c (adimensional)

ν frecuencia de la radiación (s^{-1})

ν_i coeficiente estequiométrico de la especie i (adimensional)

ρ reflectividad de la interfase (adimensional)

σ	coeficiente de dispersión volumétrico (cm^{-1})
σ^*	coeficiente de dispersión específico ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
Φ_i	rendimiento cuántico de la especie i (mol einstein^{-1})
ϕ	rendimiento cuántico primario (mol einstein^{-1})
η_i	eficiencia cuántica de la especie i (mol einstein^{-1})
τ	transmitancia interna de la pared de la celda de medición espectrofotométrica o de la ventana del reactor (adimensional)
τ_{Tk}	tiempo de residencia medio del fluido en el tanque (s)
Y	coeficiente de transmisión global (adimensional)
φ	coordenada esférica (rad)
ψ	coordenada transformada (adimensional)
ω	albedo (adimensional)
Ω	vector unitario en la dirección de propagación de la radiación
Ω	ángulo sólido (sr)

Supraíndices

e	entrada
s	salida
het	heterogéneo
hom	homogéneo
+	dirección hacia adelante
-	dirección hacia atrás

Subíndices

<i>a</i>	absorción o aire
ads	adsorbido
BC	banda de conducción del semiconductor
BV	banda de valencia del semiconductor
COT	carbono orgánico total
4-CC	4-clorocatecol
4-CP	4-clorofenol
<i>dg</i>	ganancia por dispersión
<i>dp</i>	pérdida por dispersión
f	condición final
HG	Henyey y Greenstein
HQ	hidroquinona
L	fase líquida
R	reactor
S	fase sólida
<i>s</i>	suspensión
SL	interfaz sólido-líquido
T	total
Tk	tanque
<i>v</i>	vidrio
<i>W</i>	pared de la celda de medición espectrofotométrica
<i>x, y, z</i>	coordenadas cartesianas rectangulares
λ	dependencia con la longitud de onda
0	condición de entrada, condición inicial o valor incidente

- 1 relativo al lado externo de la pared de la celda de medición (interfaz aire-cuarzo)
- 2 relativo al lado interno de la pared de la celda de medición (interfaz cuarzo-suspensión)

Símbolos especiales

[] representa concentración superficial (mol cm^{-2})

$\langle \rangle$ representa valor promedio

Referencias bibliográficas

- 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.* **1997**, *172*, 370.
- Alfano, O. M.; Bahnemann, D.; Cassano, A. E.; Dillert, R.; Goslich, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today*, **2000**, *58*, 199.
- 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.* **2001**, *56*, 3421.
- Año Internacional del agua dulce 2003*. Ficha descriptiva; Naciones Unidas.
<http://www.un.org>
- Baudo, R. Ecotoxicological testing with Daphnia. En “*Daphnia*” Vol. 45 *Memorie dell’Istituto Italiano di Idrobiologia Dott. Marco De Marchi*; Peters, R. H. y de Bernardi, R., Eds.; Verbania Pallanza, Italia, 1987; pp 461–482.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Fenómenos de transporte*; Editorial Reverté, S. A.: México, 2001.
- Blake, D. M. Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. NREL/TP-510-31319. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2001.
- Brandi, R. J.; Alfano, O. M.; Cassano, A. Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 3169.

- Brandi, R. J. Modelado del campo de radiación en un reactor heterogéneo de placas planas para la descomposición fotocatalítica de contaminantes del agua. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, 1998.
- 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.* **1999**, *54*, 2817.
- Brandi, R. J.; Rintoul, G.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Photocatalytic reactors. Reaction kinetics in a flat plate solar simulator. *Catal. Today*, **2002**, *76*, 161.
- Brandi, R. J.; Citroni, M. A.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Absolute quantum yields in photocatalytic slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 979.
- Braun, A. M.; Maurette, M. T.; Oliveros, E. *Photochemical Technology*; Wiley: New York, 1991.
- Cabrera, M. I.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20043.
- Cabrera, M. I.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Quantum efficiencies of the photocatalytic decomposition of trichloroethylene in water. A comparative study for different varieties of titanium dioxide catalysts. *J. Adv. Oxid. Technol.* **1998**, *3*, 220.
- Cassano, A. E.; Martín, C. A.; Brandi, R. J.; Alfano, O. M. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2155.
- Curcó, D.; Giménez, J.; Addardak, A.; Cervera-March, S.; Esplugas, S. Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catal. Today*. **2002**, *76*, 177.
- De Lasa, H.; Serrano, B.; Salaiques, M. *Photocatalytic reaction engineering*; Springer Publishing: New Cork, 2005.

- Doong, R. A.; Chen, C. H.; Maithreepala, R. A.; Chang, S. M. The influence of pH and cadmium sulfide on the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in titanium dioxide suspensions. *Water Res.* **2001**, *35*, 2873.
- Duderstadt, J. J.; Martin, W. R. *Transport Theory*; Wiley: New York, 1979.
- EPA-815-R-98-001, *Small system compliance technology list for the surface water treatment rule and total coliform rule*; U. S. Environmental Protection Agency, U. S. Government printing office: Washington, DC, 1998.
- IV Foro mundial del agua, Documento de la región Las Américas*. Consejo Mundial del Agua, México, 2006.
- Global water supply and sanitation assessment 2000 report*; World Health Organization and United Nations Children's Fund, New York, EE UU, 2000.
- Fernández-Alba, A. R.; Hernando, D.; Agüera, A.; Cáceres, J.; Malato, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Res.* **2002**, *36*, 4255.
- Fernández Cirelli, A.; du Mortier, C. Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*; Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J., Eds.; Buenos Aires, Argentina, 2005; pp 11–26.
- Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, **1999**, *53*, 115.
- Hoffman, A. J.; Carraway, E. R.; Hoffmann, M. R. Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 776.

- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- Komulski, M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253*, 77.
- Kormann, C.; Bahnemann, D. W.; Hoffmann, M. R. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5196.
- Ku, Y.; Leu, R. M.; Lee, K. C. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* **1996**, *30*, 2569.
- Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. *Chemical Actinometry*; IUPAC Technical Report, 2004.
- Leal Asencio, M. T. Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*; Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J., Eds.; Buenos Aires, Argentina, 2005; pp 57–66.
- 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.
- Litter, M. I. Remoción de contaminantes metálicos. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*; Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J., Eds.; Buenos Aires, Argentina, 2005b; pp 183–196.
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B*, **2002**, *37*, 1.
- Mills, A.; Morris, S.; Davies, R. Photomineralisation of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1993**, *70*, 183.

- Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L. *Handbook of photochemistry*; 2nd Ed, Marcel Dekker: New York, 1993.
- Özişik, M. N. *Radiative Transfer and interactions with conduction and convection*; Wiley: New York, 1973.
- Palmisano, L.; Augugliaro, V.; Camprostrini, R.; Schiavello, M. A. Proposal for the quantitative assessment of heterogeneous photocatalytic processes. *J. Catal.* **1993**, *143*, 149.
- Pelizzetti, E.; Minero, C. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles. *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*, 47.
- Pera-Titus, M., García Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation process: a general review. *Appl. Catal. B*, **2004**, *47*, 219-256.
- Rideh, L.; Wehrer, A.; Ronze, D.; Zoulalian, A. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in TiO₂ aqueous suspension: modeling of reaction rate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 4712.
- Roberts, G. O. Computational meshes for boundary layer problems. En: *Proceedings of the Second International Conference on Numerical Methods in Fluid Dynamics*, M. Holt Ed.; Springer Verlag, New York, 1971.
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., Blesa, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades, limitaciones. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*; Blesa, M. A., Blanco Gálvez, J., Eds.; Buenos Aires, Argentina, 2005; pp 129–146.
- Salaices, M.; Serrano, B.; de Lasa, H. I. Photocatalytic conversion of organic pollutants. Extinction coefficients and quantum efficiencies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 5455.

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.* **2005**, *44*, 6643.

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.* **2006**. En prensa.

Siegel, R.; Howell, J. R. *Thermal radiation heat transfer*, 4th ed.; Hemisphere Publishing Corp.: Bristol, PA, 2002.

Stafford, U.; Gray, K. A.; Kamat, P. V. Radiolytic and TiO₂-assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. A comparative study. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6343.

Stafford, U.; Gray, K. A.; Kamat, P. V. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: the effects of varying TiO₂ concentration and light wavelength. *J. Catal.* **1997**, *167*, 25.

Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.; American Public Health Association: Washington, DC, 1998.

Theurich, J.; Lindner, M.; Bahnemann, D. W. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: a kinetic and mechanistic study. *Langmuir*, **1996**, *12*, 6368.

Toxicological profile for chlorophenols; U. S. Department of health and human services; Public health service; Agency for toxic substances and disease registry; U. S. Government printing office: Washington, DC, 1999.

Turchi, C. S.; Ollis, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* **1990**, *122*, 178.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed; Campbell, F. T., Pfeffekorn, R., Rounsaville, J. F., Eds.; VCH, Weinheim, 1986; Vol. A7.

Whitaker, S. Transport processes with heterogeneous reaction. En *Concepts and design of chemical reactors*; Whitaker, S., Cassano, A. E., Eds.; Gordon and Breach Science Publishers S. A., Montreux, Switzerland, 1986; pp 1–94.

Yang, H. G.; Li, C. Z.; Gu, H. C.; Fang, T. N. Rheological behavior of titanium dioxide suspensions. *J Colloid Interface Sci.* **2001**, *236*, 96.

Yang, Q.; Ang, P. L.; Ray, M. B.; Phekonen, S. O. Light distribution field in catalyst suspensions within an annular photoreactor. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 5255.

Yokota, T.; Cesur, S.; Suzuki, H.; Baba, H.; Takahata, Y. Anisotropic scattering model for estimation of light absorption rates in photoreactor with heterogeneous medium. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1999**, *32*, 314.

Zalazar, C. S. Modelado y verificación experimental de esquemas cinéticos de reacciones fotocatalíticas. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina, 2003.