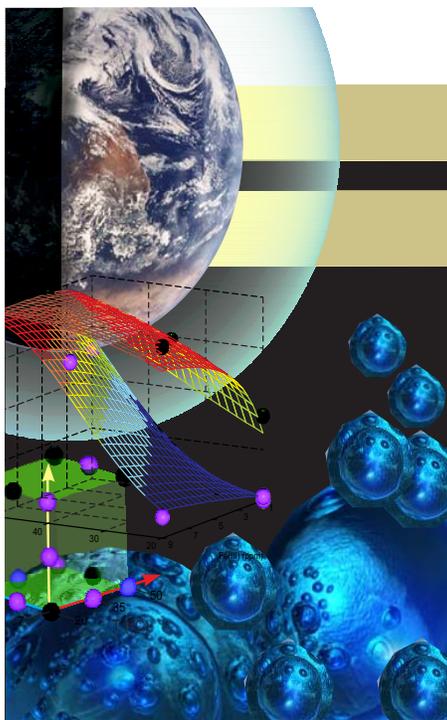




UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería Química

Tesis para la obtención del grado académico
de: Doctor en Ingeniería Química



Reacción de Foto-Fenton Solar.
Procesos térmicos y fotoquímicos
combinados para la
descontaminación de aguas

por Jorgelina Farias

Director Dr. Orlando M. Alfano

Codirector Ing. Enrique D. Albizzati

Dra. Patricia M. Haure

Jurados Dr. Alberto L. Capparelli

Dr. Sergio R. De Miguel

Realizado en: INTEC (Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria
Química) UNL-CONICET

2009

A mis abuelos...

“Si he logrado ver más lejos ha sido porque he subido a hombros de gigantes”

(Isaac Newton)

Agradecimientos

A mis directores, Dr. Orlando M. Alfano e Ing. Enrique D. Albizzati, por su orientación y planificación del trabajo de investigación; fundamentalmente por su coherencia en la resolución de los desafíos planteados y su espíritu docente.

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

Al coordinador de los Laboratorios de Ingeniería de Fotorreactores, Tec. Antonio Negro, por su calidad humana y profesional; especialmente por su predisposición al trabajo y al cambio.

A los integrantes del grupo de fotorreactores por su contención y cooperación en las distintas tareas del trabajo de Tesis, en especial a la Lic. María Julia Martínez y al Ing. Gerardo Rintoul.

A los sres. pasantes: Alejandra Barlatey, Matías Bertone y Francisco Álvarez por su colaboración en las tareas experimentales; fundamentalmente por su entusiasmo, responsabilidad y compromiso desinteresado. Además, quiero agradecer a la Ing. Susana Gervasio por facilitarme información útil para la obtención de los resultados computacionales.

A mi amor, Ángel, por ejercitar la “mirada de niño”, despojarse de mandatos y construir. También por su alegría, dedicación y entusiasmo para enfrentar los desafíos.

A mis padres por enseñarme a “saborear” la vida, alentarme y respetar mis decisiones. A mis “debilidades” que me hacen sentir muy orgullosa, mis hermanos, Nahuel y Mariano. A mi madrina, Bety y a todos aquellos que me brindaron su apoyo y amistad especialmente a Lorena, Laura, Graciela, Faby y

Vicky y mis compañeros becarios: Guadalupe, Mili, Susana, Eugenia, Alejandro y Julio.

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

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

Resumen

Se ha detectado un agotamiento de ciertas fuentes de recursos hídricos, por lo que la gestión del agua dulce en el planeta representa un desafío cada vez mayor para el hombre. Los agroquímicos son compuestos que despiertan preocupación por la seguridad laboral y medioambiental. Esta problemática ha motivado el desarrollo de nuevas tecnologías para la descontaminación de aguas, siendo el tratamiento de foto-Fenton solar una alternativa muy atractiva desde el punto de vista económico y medioambiental. La reacción foto-Fenton, empleada en la degradación de numerosos contaminantes, consiste en un sistema químicamente complejo. Especies altamente oxidantes se generan a partir de la reacción de las sales de hierro y el peróxido de hidrógeno bajo la influencia de la radiación UV-Visible.

En la presente Tesis se estudia la tecnología foto-Fenton solar aplicada a la descontaminación de agua. Se han utilizado herramientas computacionales y ensayos experimentales para proponer distintas alternativas operativas y constructivas de reactores solares utilizados en el tratamiento foto-Fenton.

Se analiza el efecto de la temperatura en la degradación Fenton y foto-Fenton de un contaminante modelo, el ácido fórmico. Para esto se operó un fotorreactor solar escala banco en condiciones constantes de temperatura y radiación solar. Con el propósito de evitar la precipitación del hierro se prescindió de los experimentos con altas concentraciones de la sal de hierro y elevadas temperaturas de operación. Por tal motivo, se empleó un diseño experimental basado en el criterio D-optimal y se validó un modelo cinético para distintas temperaturas y bajas concentraciones de hierro. En todos los casos

que se combinaron los efectos de la temperatura y la radiación se obtuvieron altas conversiones del ácido fórmico aún cuando se usó la menor concentración de hierro.

En esta Tesis se presenta un reactor solar escala planta piloto. Este dispositivo emplea de manera integrada la energía solar fotoquímica y térmica, lo que representa una característica distintiva respecto a los fotorreactores conocidos. También, se desarrolló y verificó experimentalmente un programa computacional que resuelve el efecto de las fluctuaciones estacionales y temporales de la energía solar sobre el tratamiento foto-Fenton. El modelo propuesto calcula los balances de materia, energía térmica y la ecuación de energía radiativa, asimismo la radiación solar espectral y global.

Finalmente, se desarrolla un modelo cinético para la degradación Fenton y foto-Fenton del principio activo de un herbicida de uso comercial, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Este modelo contempla los efectos de las concentraciones de hierro, las temperaturas de reacción, el nivel de radiación y las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante.

El modelo cinético fue empleado para predecir la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4-diclorofenol (DCP) y peróxido de hidrógeno durante el tratamiento realizado en el reactor solar escala planta piloto. Se obtuvo una buena descripción de los datos experimentales de las concentraciones de los compuestos; como así también de temperatura y radiación global total y UV.

En el tratamiento solar siempre se obtuvo la degradación total del herbicida y de su producto intermediario principal (DCP) a los 60 min de

reacción. Cuando el reactor utilizó la radiación solar se observó un incremento en el rendimiento de la reacción de degradación del herbicida de 144,2 % a los 30 min de reacción. El tratamiento foto-Fenton solar es efectivo para la destrucción de los compuestos contaminantes al combinar los efectos de la radiación solar térmica y fotoquímica en el reactor solar propuesto en esta Tesis.

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Índice	vi
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xvii

Capítulo 1 Introducción

1.1 Contaminación de agua dulce	2
1.1.1 Agroquímicos	3
Perspectivas	5
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	5
Tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas	7
1.2 Tratamiento foto-Fenton solar	11
1.2.1 Reacción de Fenton	11
1.2.2 Instalaciones solares para tratamiento de aguas	14
1.2.3 Análisis de sistemas solares para degradación de contaminantes	17
Modelado de la radiación solar	20
1.3 Objetivos de la Tesis	25
1.3.1 Objetivos generales	25
1.3.2 Objetivos específicos	26
1.3.3 Resumen del contenido de los Capítulos	27
Efecto de la temperatura sobre la reacción de Fenton solar	27
Efectos combinados de la temperatura y bajas concentraciones de hierro en el tratamiento Fenton y foto-Fenton	28
Reactor solar escala planta piloto. Aprovechamiento combinado de la radiación solar	29
Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento de foto-Fenton solar	29
Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar	30

Capítulo 2 Efecto de la temperatura sobre la reacción de Fenton solar

2.1	Fotorreactor tanque de laboratorio	32
2.1.1	Degradación del ácido fórmico	32
2.1.2	Modelo del fotorreactor	33
	Velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, Local Volumetric Rate of Photon Absorption)	36
2.1.3	Experimentos	38
	Descripción del dispositivo experimental	38
	Soluciones	39
	Procedimiento experimental	40
	Análisis de las muestras	41
2.1.4	Determinación de los parámetros de Arrhenius	41
	Procedimiento de cálculo	42
2.1.5	Efecto de la temperatura en experimentos de laboratorio	51
2.2	Reactor solar escala banco	54
2.2.1	Modelo del reactor solar escala banco	55
2.2.2	Efecto de la temperatura en experimentos solares	58
	Radiación solar	58
	Validación experimental	60
2.3	Conclusiones	62

Capítulo 3 Efectos combinados de la temperatura y las bajas concentraciones de hierro en el tratamiento de Fenton y foto-Fenton

3.1	Modelo cinético	65
3.1.1	Velocidades de reacción	67
3.2	Modelo del reactor	69
3.3	Estrategia experimental	70
3.3.1	Diseño de experimentos	71
	Método	72
3.3.2	Experimentos	77
3.4	Resultados	78
3.4.1	Regresión de parámetros	78
3.4.2	Degradación del ácido fórmico	82

3.5 Conclusiones	87
------------------	----

Capítulo 4 Reactor solar escala planta piloto. Aprovechamiento combinado de la radiación solar

4.1 Estado de la técnica y problemas a solucionar	91
4.2 Descripción detallada	97
4.2.1 Circulación del fluido y principio de funcionamiento	98
4.3 Sistema para tratamiento de aguas	100
4.4 Conclusiones	102

Capítulo 5 Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento foto-Fenton solar para la degradación de un contaminante modelo

5.1 Modelo del reactor	104
5.1.1 Balance de materia	104
5.1.2 Campo de radiación	106
Transmitancia de la ventana del reactor solar	107
Velocidad volumétrica local de absorción de fotones	112
5.1.3 Balance de energía térmica	114
Parámetros térmicos	116
5.2 Solución numérica: Programa foto-Fenton solar	121
5.2.1 Programa foto-Fenton solar / SMARTS2	123
Características generales	123
Parámetros de entrada	125
Algoritmo SMARTS2	125
5.3 Experimentos solares	128
5.4 Resultados teóricos y experimentales de la degradación solar del ácido fórmico	129
5.4.1 Comparación entre predicciones y mediciones experimentales	137
5.5 Conclusiones	138

Capítulo 6 Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar

6.1 Fotorreactor tanque de laboratorio	141
6.1.1 Modelo del reactor	141
Modelo cinético	142
6.1.2 Estrategia experimental	145
Diseño de experimentos	146
Experimentos	148
6.1.3 Determinación de los parámetros cinéticos	150
6.1.4 Resultados de laboratorio	151
6.2 Degradación solar de 2,4-D	159
6.3 Mineralización de 2,4-D	166
6.3.1 Experimentos de laboratorio	166
6.3.2 Experimentos solares	168
6.4 Conclusiones	170

Capítulo 7 Conclusiones

7.1 Efecto de la temperatura sobre la reacción de Fenton solar	173
7.2 Efectos combinados de la temperatura y bajas concentraciones de hierro en el tratamiento Fenton y foto-Fenton	174
7.3 Reactor solar escala planta piloto. Aprovechamiento combinado de la radiación solar	175
7.4 Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento de foto-Fenton solar	175
7.5 Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar	176
Apéndice A: Procedimiento matemático de obtención de las expresiones de velocidad de reacción	178
Apéndice B: Límites experimentales	182
Apéndice C: Actinometría	185

Apéndice D: Resultados numéricos de la obtención de los parámetros térmicos	188
Apéndice E: Resultados numéricos del Capítulo 5	190
Apéndice F: Resultados numéricos del Capítulo 6	199
Nomenclatura	207
Referencias	210

Índice de figuras

Figura 1.1	Fotografía de un río contaminado (Riachuelo, Argentina).	3
Figura 1.2	Fotografías de una familia rural y de envases de pesticidas abandonados en el campo.	4
Figura 1.3	Planta de tratamiento de envases de pesticidas (Almería, España).	11
Figura 1.4	Reactor solar autónomo (Plataforma de Almería, España)	16
Figura 1.5	Radiación solar total teórica.	18
Figura 1.6	Radiación solar.	19
Figura 2.1	Representación esquemática del fotorreactor de laboratorio: 1) reactor, 2) agitador, 3) lámpara, 4) reflector, 5) obturador, 6) fluido térmico, 7) toma de muestra, 8) termómetro.	33
Figura 2.2	Diagrama de Arrhenius. Símbolos: K_1 (◆), K_2 (■), K_3 (▲) y K_4 (□).	45
Figura 2.3	Resultados para el ácido fórmico: (a) Concentraciones predichas respecto a los valores experimentales para experimentos Fenton (◇) y foto-Fenton (◆); (b) residuos en función de las concentraciones experimentales.	50
Figura 2.4	Concentraciones relativas experimentales y teóricas para $R = 3$. (a) ácido fórmico y (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (---), foto-Fenton (—), 25 °C (△,▲), 35 °C (□,■), 55 °C (◇,◆).	51
Figura 2.5	Concentraciones relativas experimentales y teóricas para $R = 5$. (a) ácido fórmico y (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (---), foto-Fenton (—), 25 °C (△,▲), 35 °C (□,■), 55 °C (◇,◆).	52
Figura 2.6	Concentraciones relativas experimentales y teóricas para $R = 8$. (a) ácido fórmico y (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (---), foto-Fenton (—), 25 °C (△,▲), 35 °C (□,■), 55 °C (◇,◆).	52
Figura 2.7	Dispositivo solar escala banco. 1) reactor solar, 2) válvula, 3) bomba de circulación, 4) baño termostático, 5) intercambiador de calor, 6) agitador, 7) toma de muestra, 8) termómetro y 9) tanque.	55
Figura 2.8	Reactor solar: q_B) radiación solar directa, q_D) radiación solar difusa, q_P) radiación desde el fondo del reactor y x) coordenada espacial.	56

Figura 2.9 Concentraciones relativas experimentales y teóricas en función del tiempo: (a) ácido fórmico, (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (- - -), foto-Fenton (—), 25 °C (△,▲), 35 °C (□,■), 55 °C (◇,◆).	61
Figura 3.1 Diseño de experimentos. Experiencias (●) oscuras e (●) irradiadas.	77
Figura 3.2 Concentraciones teóricas respecto a concentraciones experimentales; (a) reacción Fenton y (b) reacción foto-Fenton para: (▲) peróxido de hidrógeno, (◆) Fe (II) y (■) ácido fórmico.	81
Figura 3.3 Concentraciones teóricas y experimentales del ácido fórmico en el tiempo, para $C_F^0 = 2.0$ mM, 20 °C y $R = 3$; $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm (◇, ◆) y 9 ppm (△,▲). Fenton (- - -) y foto-Fenton (—).	83
Figura 3.4 Concentraciones teóricas y experimentales de ácido fórmico en el tiempo, para $C_F^0 = 2.0$ mM, 20 °C y $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm; $R = 0.5$ (□, ■) y 3 (◇, ◆). Fenton (- - -) y foto-Fenton (—).	84
Figura 3.5 Conversiones predichas y experimentales a los 60 min en función de las temperaturas de reacción y las concentraciones iniciales de hierro (III) y $R = 3$. Fenton (○) y foto-Fenton (●).	85
Figura 3.6 Conversiones predichas y experimentales a los 60 min en función de las temperaturas de reacción y las concentraciones iniciales de hierro (III). Para $R = 3$: Fenton (○) y foto-Fenton (●) y $R = 0,5$: Fenton (△) y foto-Fenton (▲).	87
Figura 4.1 Reactor solar cilindro-parabólico con seguimiento en: (a) un eje y (b) dos ejes (Plataforma Solar de Almería, España).	93
Figura 4.2 Reactores de placa plana: (a) hueca inclinada y (b) en cascada (Plataforma Solar de Almería, España).	93
Figura 4.3 (a) Reactor cilindro-parabólico compuesto y (b) captador compuesto.	94
Figura 4.4 Sistema híbrido fotoquímico-fotovoltaico (Plataforma Solar de Almería, España).	96
Figura 4.5 Esquema del reactor solar. (1) radiación solar directa (2) radiación solar difusa; (3) ventana; (4) recinto cerrado con aislamiento; (5) placa absorbente; (6) zona superior; (7) zona inferior.	97

Figura 4.6	Despiece del reactor. (3) ventana, (4) recinto con aislación y (5) placa absorbente	98
Figura 4.7	Cortes transversal y longitudinal del reactor.....	98
Figura 4.8	Esquema de flujos de energía térmica y radiación. (1) radiación solar directa y difusa. (10) pérdidas térmicas; (11) pérdidas ópticas; (12) energía térmica. .	99
Figura 4.9	Zonas de circulación del fluido (vista superior y corte) y las direcciones del flujo en su recorrido por el reactor. (7) zona inferior; (13) flujo de entrada; (6) zona superior; (14) flujo de salida.	99
Figura 4.10	Dispositivo para el tratamiento de aguas.....	101
Figura 5.1	Diagrama del sistema del tratamiento de aguas. (1) reactor solar, (2) radiómetros, (3) ángulo de inclinación, (4) válvulas, (5) tanque de almacenamiento, (6) bomba y (7) termocuplas.	104
Figura 5.2	Componentes de la radiación global incidente sobre una superficie inclinada.	106
Figura 5.3	Esquema de la radiación incidente sobre el reactor solar.	107
Figura 5.4	Flujos en la ventana de placas múltiples: q_i) flujo de radiación incidente, q_o) flujo de radiación que sale.....	107
Figura 5.5	Flujos en la placa 2: e) espesor de la placa, ρ) índice de refracción.	108
Figura 5.6	Transmitancias para distintos arreglos de placa con un ángulo de incidencia = 0° : 2 placas de acrílico, a-p-a-p-w (—); 1 placa de acrílico, a-p-a (- - -); 1 placa de acrílico, a-p-w (----).....	110
Figura 5.7	Transmitancia de dos placas de acrílico para distintos ángulos de incidencia.	111
Figura 5.8	Diagrama óptico de la medición de la transmitancia del arreglo de dos placas de acrílico.	111
Figura 5.9	Transmitancias calculadas y medidas del arreglo de dos placas.	112
Figura 5.10	Mediciones de temperaturas del tanque de almacenamiento (\blacktriangle) y de entrada (\blacktriangle) y salida (\triangle) del reactor solar, 9.04.07.....	117
Figura 5.11	Temperaturas predichas y experimentales (a) y residuos respecto a mediciones de temperaturas (b).	119

Figura 5.12	Temperaturas medidas (símbolos) y teóricas (líneas) del sistema. Experimentos irradiados (—) para los días: 9.03.07 (◆), 9.04.07 (■), 12.04.07 (▲) y no irradiados (---, ◇).	120
Figura 5.13	Mediciones de temperatura ambiente (a) y radiación total (b). Experimentos irradiados para los días: 9.03.07 (◆), 9.04.07 (■), 12.04.07 (▲) y no irradiados (◇). 120	120
Figura 5.14	Diagrama de flujo del programa foto-Fenton solar	122
Figura 5.15	Radiación solar incidente sobre una superficie inclinada.	127
Figura 5.16	Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3 \text{ mM}$, $R \approx 2$, $T_0 \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondientes a experimentos Fenton: $C_{Fe^{3+}}^0 = 3,21 \text{ ppm}$ (◇) y foto-Fenton: $C_{Fe^{3+}}^0 = 3,42 \text{ ppm}$ (15.03.08, 12.5 h - ◆), y $0,84 \text{ ppm}$ (24.03.08, 13.0 h - ▼). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global y (d) radiación total.	132
Figura 5.17	Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3 \text{ mM}$, $C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1 \text{ ppm}$ y $T_0 \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondientes a experimentos foto-Fenton: $R = 1,46$ (13.03.08, 10,5 h - ■) y $3,14$ (31.03.08, 10,83 h - ◀). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global (—) y (d) radiación total.	134
Figura 5.18	Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3 \text{ mM}$, correspondientes a experimentos foto-Fenton ($C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1 \text{ ppm}$): $R = 1,46$ y $T_0 = 24,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (13.03.08, 10,5 h - ■) y $R = 1,84$ y $T_0 = 31,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (24.03.08, 13,0 h - ▼). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global (—) y (d) radiación total.	135
Figura 5.19	Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3\text{mM}$, $C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1 \text{ ppm}$ y $R \approx 2$, correspondientes a experimentos foto-Fenton: $T_0 = 31,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (24.03.08, 13,0 h - ▼) y $43,6 \text{ }^\circ\text{C}$ (14.03.08, 12,5 h - ▲). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global (—), y (d) radiación total.	136

Figura 6.1 Principales etapas de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.....	143
Figura 6.2 Diseño de experimentos. Experiencias oscuras (●) e irradiadas al 100 % (●) y al 50 % (●).....	147
Figura 6.3 Distribución espectral de emisión de la lámpara Philips TL K 40W/09 y transmitancia espectral del filtro.....	150
Figura 6.4 Concentraciones relativas de 2,4-D (◇), 2,4-DCP (□) y de peróxido de hidrógeno (△) para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM y $R = 28,5$. En experimentos Fenton: (a) $C_{Fe(III)}^0 = 5$ ppm y $T = 20$ °C; (b) 1 ppm y $T = 50$ °C.....	153
Figura 6.5 Concentraciones relativas de 2,4-D (◇), 2,4-DCP (□) y de peróxido de hidrógeno (△) para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM y $R = 28,5$. En experimentos foto-Fenton: (a) $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm y $T = 20$ °C; (b) 5 ppm y $T = 50$ °C.....	155
Figura 6.6 Conversiones predichas y experimentales de 2,4-D a los 30 min en función de las temperaturas y las concentraciones iniciales de hierro (III). Fenton (●) y foto-Fenton (●) (Distintas orientaciones).....	156
Figura 6.7 Conversiones predichas y experimentales de 2,4-D a los 30 min en función de las temperaturas y las relaciones de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / 2,4-D. Fenton (●) y foto-Fenton (●).....	157
Figura 6.8 Conversiones predichas a los 30 min en función de las temperaturas y las relaciones de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / 2,4-D para $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm: (a) Fenton y (b) foto-Fenton.....	158
Figura 6.9 Concentraciones Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de 2,4-D (◇) y DCP (□). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 30$, $T_0 = 30$ °C y $C_{Fe^{3+}}^0 = 3$ ppm.....	161
Figura 6.10 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de 2,4-D (◇), DCP (■) y peróxido de hidrógeno (▲). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 30$, $T_0 = 30$ °C y $C_{Fe^{3+}}^0 = 3$ ppm (3.12.08).....	162

Figura 6.11 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de: 2,4-D (♦) y DCP (■). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 30$, $T_0 = 30$ °C y $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm (5.12.08).	162
Figura 6.12 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos), correspondientes a experimentos Fenton (símb. vacío) y foto-Fenton (símb. lleno). (a) Temperatura del medio (–), (b) radiación UV global (–) y (c) radiación total para los días 3.12.08 (negro) y 5.12.08 (azul).....	163
Figura 6.13 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de 2,4-D (♦) y DCP (■). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 6.6$, $T_0 = 30$ °C y (a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 1,5$ ppm (16.12.08) y (b) 3 ppm (17.12.08).	164
Figura 6.14 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos), correspondientes a experimentos foto-Fenton: 5.12.08 (azul), 16.12.08 (magenta) y 17.12.08 (verde). (a) Temperatura del medio (–), (b) radiación UV global (–).....	165
Figura 6.15 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de: 2,4-D (♦), DCP (■) y peróxido de hidrógeno (▲). Para $C_D^0 = 0,13$, $T_0 = 30$ °C, $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm y $R = 7$ (magenta, 16.12.08) y 25 (lila, 15.12.05).....	166
Figura 6.16 Concentraciones relativas de carbono orgánico correspondientes a 2,4-D (◇) 2,4-DCP (□) y total (♦) para $C_D^0 = 0,13$ mM, $T = 20$ °C, $C_{Fe(III)}^0 = 5$ ppm, $Rad = 0$ y $R = 28,5$	167
Figura 6.17 Concentraciones relativas de carbono orgánico total (♦) y de peróxido de hidrógeno (▲) para $C_D^0 = 0,13$ mM, $R = 28,5$. En experimentos foto-Fenton: (a) $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm y $T = 20$ °C; (b) 5 ppm y $T = 50$ °C.	168
Figura 6.18 Concentraciones relativas de carbono orgánico total (♦) y de peróxido de hidrógeno (▲) para $C_F^0 = 0,13$ mM, $R \approx 30$, $T_0 \approx 30$ °C. En experimentos foto-Fenton: (a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 3$ ppm (3.12.08, 12.7 h), y (b) 1 ppm (5.12.08, 12.9 h).....	169

Índice de tablas

TABLA 2.1	Esquema de reacción de la degradación del ácido fórmico	34
TABLA 2.2	Programa de experimentos	38
TABLA 2.3	Dimensiones y principales características del fotorreactor de laboratorio...	39
TABLA 2.4.	Reactivos.....	40
TABLA 2.5	Resultados de la regresión lineal.	45
TABLA 2.6	Valores de los parámetros iniciales y estimados; e intervalo de confianza de 95 % (IC)	48
TABLA 2.7	Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y error medio absoluto (MAE)	49
TABLA 2.8	Comparación entre los procedimientos: parámetro cinético a la temperatura de referencia ($K_{o,i}$)	50
TABLA 2.9	Comparación entre los procedimientos: energía de activación (E_a).....	51
TABLA 2.10	Fotorreactor de laboratorio: Comparación entre conversiones porcentuales Fenton y foto-Fenton (t = 20 min) para el ácido fórmico.....	53
TABLA 2.11	Valores teóricos y medidos de radiación solar UV.	59
TABLA 2.12	Fotorreactor solar escala banco: Comparación entre conversiones porcentuales Fenton y foto-Fenton (t = 20 min).....	62
TABLA 3.1	Esquema de reacción de la degradación del ácido fórmico	66
TABLA 3.2	Variables codificadas, condiciones de operación y conversiones porcentuales de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico (t = 120 min)	76
TABLA 3.3	Característica de la lámpara.....	77
TABLA 3.4	Estimadores finales de los parámetros modificados e intervalo de confianza de 95 % (IC)	79
TABLA 3.5	Valores estimados de los parámetros de Arrhenius.....	80
TABLA 3.6	Raíz del promedio de los residuos absolutos y relativos al cuadrado	80

TABLA 4.1	Características técnicas principales del reactor solar y del sistema para tratamiento de aguas	102
TABLA 5.1	Parámetros térmicos del sistema	119
TABLA 5.2	Condiciones de operación ($C_F^0 = 3 \text{ mM}$)	128
TABLA 5.3	Principales parámetros del modelo	130
TABLA 5.4	Resultados globales para los primeros 180 min de reacción	131
TABLA 5.5	Desviaciones del modelo: RMSE y MAE para cada variable.	137
TABLA 5.6	Errores porcentuales de cada variable de estudio.	138
TABLA 6.1	Esquema de reacción foto-Fenton de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.	143
TABLA 6.2	Diseño experimental: Variables codificadas y condiciones de operación	148
TABLA 6.3	Parámetros cinéticos	151
TABLA 6.4	Reacción Fenton ($\text{Rad} = 0$): Conversiones porcentuales de 2,4-D y peróxido de hidrógeno ($t = 30 \text{ min}$) y de COT ($t = 120 \text{ min}$)	152
TABLA 6.5	Reacción foto-Fenton: Conversiones porcentuales de 2,4-D y peróxido de hidrógeno ($t = 30 \text{ min}$) y de COT ($t = 120 \text{ min}$)	154
TABLA 6.6	Condiciones de operación ($C_D^0 = 0,13 \text{ mM}$ y $t = 120 \text{ min}$)	159
TABLA 6.7	Resultados globales para los primeros 30 minutos de reacción	160
TABLA 6.8	Resultados globales para los primeros 120 minutos de reacción	169

Introducción

En los últimos años existe un creciente interés hacia los problemas del medio ambiente. Las modificaciones en el clima y los desastres naturales, así como los problemas de contaminación relacionados a la gestión de residuos urbanos y de efluentes domésticos e industriales han influenciado el discurso de los sectores de toma de decisión y de la opinión pública mundial. Esto se ve reflejado en la legislación y tratados internacionales de los países (Protocolo de Kyoto, Convenio de Rotterdam, Convenio de Estocolmo, etc.), como así también en el sector privado (Normas BS 7750, ISO14000).

Es conocido que el hombre en los primeros tiempos ha modificado su medio y viceversa, en un equilibrio dado por la selección natural. Las primeras civilizaciones desarrollaban actividades en una escala tal que no se conoce una modificación relevante en el medio ambiente. Hacia fines de la Edad Media (siglo XV) el crecimiento poblacional y la concentración en ciudades provocó la aparición de focos de contaminación; siendo el agua contaminada por los efluentes domésticos un medio de transmisión de enfermedades. El aumento poblacional y la proliferación de procesos industriales concluyen en una civilización con un impacto colectivo desmedido sobre el medioambiente. En la segunda mitad del siglo XVIII con el inicio de la revolución industrial nace la contaminación ambiental tal como la conocemos hoy.

La gestión ambiental tradicional se ha basado durante cuatro décadas en las estrategias “contaminar, después descontaminar” o bien “la solución de la contaminación es la dilución”. Si bien esto se adapta a determinadas circunstancias presupone que el solvente se encuentra en cantidad ilimitada o bien que un valor de dilución acotado es suficiente para no afectar al medio ambiente. Este tratamiento simple se pudo aplicar cuando el volumen de los contaminantes y la densidad de la población humana eran menores, las tecnologías más simples y sus subproductos más benignos (Sánchez, 1994). Pero ante la ausencia de un principio nuevo desde el punto de vista práctico, este concepto sigue siendo usado. El objetivo es cumplir con los patrones legales y evitar accidentes, lo que implica la pérdida de la proyección a largo plazo. El comportamiento adoptado busca el control de la contaminación limitándose a reducir las emisiones, a través de equipamientos de control de emisiones. Lo que significa un costo adicional y presenta la incompatibilidad entre la responsabilidad ambiental y la minimización de costos en los procesos (Maimón, 1992). La modificación del concepto de *dilución* como fundamento para adoptar decisiones en el campo medioambiental, muchas veces se enfrenta a retos tecnológicos y/o económicos.

1.1 Contaminación de agua dulce

La gestión del agua dulce en el planeta es un desafío importante con una necesidad de aplicación inmediata. Un porcentaje muy bajo del agua se encuentra disponible para uso humano y de esta cantidad debe contemplarse la variabilidad temporal de las masas de agua que participan del denominado ciclo hidrológico. El volumen de agua disponible por persona ha disminuido de

12900 a 7600 m³ / año, siendo África, Asia y Latinoamérica las regiones del planeta más afectadas. Sin embargo, las dos últimas zonas no demuestran problemas de disponibilidad de este recurso, lo que no significa que presenten la infraestructura adecuada para proveer a la población del agua potable necesaria. Es importante destacar que si bien el ciclo del agua es un proceso depurativo se ha detectado el agotamiento de estos recursos naturales en determinadas regiones, debido a la contaminación con residuos industriales y municipales (Figura 1.1). Se considera que por cada m³ descargado de efluente se contamina un volumen de 8 a 10 m³ de agua pura (UNESCO, 2000).



Figura 1.1 Fotografía de un río contaminado (Riachuelo, Argentina).

1.1.1 Agroquímicos

La demanda de los productos del sector agrícola ha crecido marcadamente a nivel mundial. Esto ha provocado que países agrícola-ganaderos, como la Argentina, adopten un modelo agrícola intensivo. Siendo la siembra directa la tecnología propuesta para disminuir el daño por erosión. Esta técnica se basa fundamentalmente en la no-remoción del suelo y la aplicación de herbicidas. La alta eficacia y el bajo costo relativo de estos herbicidas han sido responsables de su uso continuo y creciente; generando polémicas entre los beneficios y los daños que ocasionan (Cox, 1999; European Commission,

2001). Una característica de cierta clase de agroquímicos (o sus derivados), como los ácido fenólicos, es que no necesitan ser persistentes en la naturaleza porque su alta velocidad de remoción y transformación puede ser compensada en su introducción en el medio ambiente (Schottler y Eisenreich, 1994; Natale et al., 1995; Goolsby et al., 1997; Spliid y Koppen, 1998; Kreuger et al., 1999).

Esta problemática ha motivado la preocupación de organismos tanto nacionales como internacionales involucrados en cuestiones ambientales, salud y seguridad química (Declaración de Río sobre Ambiente y Desarrollo, 1992; Banco Mundial, informe sobre el Desarrollo Mundial 1998/1999; Asamblea General de Naciones Unidas, New York 2000; OMS, Campaña Ambientes Saludables para los Niños, 2002; Cumbre Mundial sobre Desarrollo Sostenible de Johannesburgo, 2002; IFCS IV, Foro Intergubernamental de Salud Química, 2003; Reunión MiSaMa, Declaración de Mar del Plata de los Ministros de Salud y Ambiente de las Américas, 2005; EPA, 2006; Secretaría de Medio Ambiente y Desarrollo Sustentable, 2007). Los esfuerzos se encuentran orientados fundamentalmente a evaluar y disminuir el impacto negativo sobre la salud de las familias rurales y la contaminación de los cauces hídricos (Figura 1.2).



Figura 1.2 Fotografías de una familia rural y de envases de pesticidas abandonados en el campo.

Perspectivas

Según el informe de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, *La problemática de los agroquímicos y sus envases, su incidencia en la salud de los trabajadores, la población expuesta y el ambiente* (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, OPS y AAMMA, 2007), los aspectos más relevantes son:

- La necesidad de información y capacitación de todos los agentes relacionados: familias, profesionales de la salud, educadores y sectores responsables en la toma de decisiones acerca de los daños derivados del manejo inadecuado de los agroquímicos.
- Abrir nuevas líneas de investigación que contemplen el desarrollo de mejores tecnologías disponibles y mejores prácticas ambientales, y que se debata sobre las formas de protección factibles de aplicar ampliamente, confiables y seguras.
- Capacitar en salud y ambiente en todos los niveles para poder diagnosticar y promover acciones de prevención de las enfermedades relacionadas a la exposición indeseada a los agroquímicos y sus envases.
- Tener siempre presente el alto grado de exposición de los niños a los agroquímicos en los ambientes rurales, ya sea debido a situaciones ambientales o al alto grado de participación en las tareas familiares rurales.

Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

Actualmente el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) forma parte de una extensa gama de productos y formulados comerciales de gran venta y empleo en el mundo. Se comercializa como ácido, sal (principalmente amina), o

éster bajo distintos nombres comerciales. Las formulaciones incluyen líquidos, polvos solubles en agua, gránulos de 2,4-D, solo o en mezclas con otros herbicidas. Algunos nombres disponible para la venta en Argentina, según ASAPROVE (Asociación Argentina de Protección Vegetal y Ambiental - www.asaprove.org.ar/agroquimicos.php), son: Herbifen Super (Atanor S.C.A), 24D Amina AGM (AGM Argentina S.A), Academix (Chemotecnica S.A.), Esteron Ultra (Dow AgroSciences Arg. S.A.) y 2,4-D Icona (Icona San Luis S.A); entre otros. Básicamente, se lo usa como herbicida en el control selectivo de malezas de hojas anchas en los cultivos de cereales y oleaginosas. Incluso, es recomendado por productores y especialistas para el control de malezas en el cultivo de la soja mezclado con glifosato (Novara S.A.; Dow AgroSciences; Petter et al., 2007; Moreira et al., 2007; Zabaloy et al., 2008).

De los denominados herbicidas auxínicos, según su estructura química, pertenece a la familia de los ácidos fenólicos. Estos compuestos son considerados simuladores de la fitohormona natural auxina y se cree que inducen cambios descontrolados en el crecimiento del vegetal y ocasionan la muerte de la planta.

La persistencia del 2,4-D en el medio ambiente se considera breve, un promedio de 10 días en el suelo y menos de 10 días en el agua, pero este período puede ser significativamente mayor en suelos fríos o secos o en lugares donde los microorganismos no están presentes para favorecer su degradación. Muchas formulaciones son degradadas produciendo la forma aniónica, que es soluble en el agua y tiene el potencial de ser significativamente móvil. Formulaciones de éster son tóxicas para peces e invertebrados acuáticos, pero las sales son útiles en el control del crecimiento

de vegetales acuáticos (Tu et al., 2001). Los informes de estudios de toxicidad en personas adultas dedicadas a labores agrícolas (exposición ocupacional) ha indicado efectos adversos en sangre, hígado y riñones (EPA, 2005). Sus efectos crónicos evaluados en animales son: afecciones en ojos, tiroides, riñones, glándulas suprarrenales, ovarios y testículo. Los estudios en animales de experimentación han demostrado retraso en el desarrollo neuroconductual y cambio en las concentraciones de neurotransmisores en crías expuestas durante el embarazo o la lactancia.

Según la EPA no es cancerígeno pero es uno de los 18 químicos cuyo comportamiento en el medio ambiente se registra y estudia de manera exhaustiva. El sitio web TEACH contiene resúmenes de literatura científica y de la legislación de Estados Unidos, referida a estos compuestos, de interés para la salud medioambiental de los niños (www.epa.gov/teach). En 1997 la Organización mundial de la salud lo consideró como un compuesto moderadamente tóxico y se recomendó una concentración máxima en agua para consumo humano de 30 ppb. En Noruega y Suecia se ha prohibido y en Dinamarca se ha limitado su empleo. Por otra parte, la Comisión de las Comunidades Europeas no ha encontrado suficientes fundamentos para prohibir su uso.

Tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas

Distintas alternativas han sido evaluadas desde el punto de vista práctico frente a la costumbre de enterrar o abandonar los envases en el campo al aire libre, constituyendo una importante fuente de contaminación ambiental; si es que no se los emplea en el peor de los casos para otros usos aumentando su

riesgo tóxico. Los esfuerzos a corto plazo se encuentran orientados a generar cambios en el comportamiento de los trabajadores agrícolas y la inclusión de la conducta conocida como el triple lavado y posterior acopio de los envases para su procesamiento (Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, OPS y AAMMA, 2007). Las desventajas de esta estrategia se deben fundamentalmente al adiestramiento de los trabajadores rurales y el traslado de los envases (CASAFE, 2004).

En el empleo de prácticas agrícolas adecuadas, el agua que resulta contaminada con agroquímicos (factible de tratamiento) proviene de los lugares de lavado de envases y maquinarias, de derrames accidentales o por la ruptura de los envases. Una solución para este tipo de contaminación es el tratamiento del efluente en el lugar, de manera tal de no trasladar el foco de contaminación y abaratar los costos (Somich et al., 1990; Bridges y Dempsey, 1988).

El tratamiento de aguas contaminadas con agroquímicos basado en la adsorción del contaminante sobre carbón activado es eficiente, pero el principal inconveniente es su costo y que no destruye el compuesto. Por otro lado, los sistemas convencionales que emplean microorganismos (tratamiento biológico), fallan por la baja biodegradabilidad de los pesticidas orgánicos, toxicidad o tendencia a inhibir los microorganismos (Chirón et al., 2000; Gogate y Pandit, 2004).

Los progresos en el conocimiento del tratamiento de aguas y efluentes han permitido el desarrollo de los métodos denominados procesos avanzados de oxidación (PAO), tales como: ozono (O_3)-UV, peróxido de hidrógeno (H_2O_2)-UV, dióxido de titanio (TiO_2)-UV y foto-Fenton, entre otros. Estos procesos se caracterizan por la generación de especies altamente oxidantes como son los

radicales hidroxilos, los que degradan compuestos que no son fácilmente eliminados por los métodos convencionales (Peras -Titus, 2004; Comninellis et al., 2008). El tratamiento de aguas contaminadas con agroquímicos ha sido una de las aplicaciones más estudiadas con resultados satisfactorios (Huston y Pignatello, 1999; Beltrán et al., 1999; Malato et al., 2000; Ikehata y Gamal El-Din, 2006; Hincapié et al., 2006; Lhomme, 2008).

La eficiencia de los PAO en la degradación de pesticidas depende de: i) las condiciones operativas y el diseño de los reactores (fuentes de radiación, generación de ozono, concentración inicial de los pesticidas, volumen del efluente a tratar, etc.); ii) la composición química del efluente real y iii) de la generación de intermediarios durante el tratamiento del efluente. Como no siempre es posible la mineralización (destrucción del contenido orgánico del efluente hasta obtener dióxido de carbono (CO_2), agua y ácidos inorgánicos), por tratarse de un proceso más lento que el de la desaparición del pesticida, se deben identificar los intermediarios formados durante la destrucción del compuesto ya que estas especies pueden ser tóxicas (Chirón et al., 2000). A su vez, este conocimiento permite diseñar estrategias adecuadas para la descontaminación de corrientes acuosas según los valores límites de descarga establecidos por las regulaciones medioambientales a un costo razonable. Según Comninellis et al. (2008) se puede adoptar como decisión genérica: i) si el efluente es biodegradable resulta adecuado un tratamiento biológico (económico y medioambientalmente amigable), siempre y cuando se cumplan con los límites establecidos de contenido de carbono (COT), toxicidad y propiedades físicoquímicas; ii) si el efluente no es biodegradable y su contenido de carbono es alto ($\text{COT} > 1000 \text{ ppm}$) se usa como pretratamiento el PAO al

tratamiento biológico; iii) si es no biodegradable y el contenido de carbono es bajo ($COT < 1000\text{ppm}$) pero su toxicidad es alta, se debe adoptar un PAO apropiado para reducir la toxicidad. En este caso no se emplea un post-tratamiento biológico ya que el efluente posee poco valor metabólico para los microorganismos, por lo que se dispone al medioambiente o al sistema de tratamiento público; iv) si es biodegradable y su COT y toxicidad bajos pero no cumple con los requerimientos fisicoquímicos se procede a un PAO sin post-tratamiento biológico.

Si bien estas tecnologías (PAO) resultan eficientes en el tratamiento de aguas, presentan la desventaja de su costo elevado por requerir el uso de lámparas o generadores de ozono. Una alternativa muy útil desde el punto de vista económico y medioambiental es el aprovechamiento de la energía solar integrada a estos procesos (Sagawe et al., 2001; Malato et al., 2003). En la actualidad existe una planta de procesamiento del agua de lavado de contenedores plásticos de pesticidas perteneciente a la compañía ALBAIDA y CIEMAT (Almería, España). Los recipientes previamente seleccionados son triturados y este plástico es lavado industrialmente, finalmente el plástico es reciclado y el agua de lavado contaminada es tratada por medio del proceso foto-Fenton solar (Blanco-Gálvez et al., 2007). En la Figura 1.3 se muestra una fotografía de la planta.



Figura 1.3 Planta de tratamiento de envases de pesticidas (Almería, España).

1.2 Tratamiento foto-Fenton solar

1.2.1 Reacción de Fenton

La reacción de Fenton consiste en un sistema químicamente complejo que involucra la generación de especies altamente oxidantes a partir de la reacción de las sales de hierro y el peróxido de hidrógeno. La velocidad de oxidación es incrementada considerablemente al incidir sobre la mezcla radiación UV o UV-Visible: esta reacción es denominada foto-Fenton. Numerosos trabajos han demostrado la capacidad del sistema foto-Fenton de degradar contaminantes orgánicos a baja temperatura (Pignatello y Sun, 1995; Huston, 1996; Dillert, 1999; Pupo Nogueira, 2000; Andreozzi, 2000; Arslan, 2000; Muños, 2006; Katsumata et al., 2006). Distintas variables han sido identificadas como influyentes en este proceso de degradación, tales como: pH, concentración de hierro, relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante, intermediarios de reacción, nivel de radiación y temperatura, entre otros (Pignatello et al., 2006).

La posibilidad de usar radiación solar como fuente de radiación UV-Vis ha convertido fundamentalmente al sistema foto-Fenton en un proceso

económico y competitivo. Se han podido degradar muchos compuestos bajo los efectos de la radiación solar: EDTA (Emilio et al., 2002), fenoles (Gernjak et al., 2003; Rodríguez et al., 2005), pesticidas (Malato et al., 2003; Hincapié et al., 2006; Maldonado et al., 2006), surfactantes (Amat et al., 2004), diclofenac (Pérez-Estrada et al., 2005) y otros compuestos orgánicos (Pupo Nogueira et al., 2005; Carlos et al., 2009).

Se ha comprobado que el aumento de la temperatura puede incrementar la conversión del contaminante en el tratamiento Fenton (Lee et al., 2003; Rodríguez et al., 2003; Malik y Saha, 2003; López et al., 2005; Gulkaya et al., 2006; Arslan y Tesksoy, 2007; Nichela et al., 2008). El efecto de la temperatura ha sido estudiado incluso en condiciones de irradiación artificial, donde se ha degradado 4-clorofenol (Bacardit et al., 2006), reactive blue 4 (Durán et al., 2006), nitrobenceno (Al Momani, 2006), y otros compuestos (Rodríguez et al., 2002; Lee y Yoon, 2004; Jain, 2005). El efecto beneficioso del aumento de la temperatura en la reacción foto-Fenton solar también se ha reportado en las degradaciones oxidativas de diferentes compuestos orgánicos, tales como: alaclor (Gernjak et al., 2006), ácido fórmico (Farias et al., 2007), efluentes del blanqueo de celulosa (Torrades et al., 2003; Pérez et al., 2002) y solventes clorados no biodegradables (Malato et al., 2005).

La concentración de hierro es otra variable importante que puede incrementar la velocidad de degradación del proceso Fenton. Se han usado cantidades relativamente altas de hierro, iguales a 56 ppm (1 mM) para estudiar la mineralización de varios compuestos orgánicos: ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) (Pignatello, 1992) y ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (Sun y Pignatello, 1993a), compuestos clorados proveniente de los efluentes

del blanqueo de la celulosa (Torrades et al., 2003), ácido fórmico (Rossetti et al., 2004), y 2-clorofenol (Pérez-Moya et al., 2007). Por el contrario, se ha demostrado que bajas concentraciones de hierro (por ejemplo menores a 20 ppm) son suficiente para degradar distintos contaminantes tóxicos disueltos en el agua: 4-nitrofenol (4-NP) (Sagawe et al., 2001), alaclor (Gernjak et al., 2006), sustancias peligrosas prioritarias de la Unión Europea (Lapertot et al., 2006), y tinturas textiles (García Montaña et al., 2008). Debido a la posibilidad de emplear el proceso foto-Fenton como un pre-tratamiento del tratamiento biológico tradicional, algunas de estas contribuciones fueron desarrolladas para identificar la mayor cantidad de hierro compatible con el proceso biológico posterior sin disminuir el rendimiento del sistema foto-Fenton. Asimismo, esta baja cantidad de hierro es útil para evitar el paso de separación posterior de los precipitados de hierro al final de la oxidación (Lapertot et al., 2006; García Montaña et al., 2008). Es importante considerar que los precipitados son tecnológicamente indeseables, porque colorean la solución y reducen la eficiencia del proceso (Pignatello et al., 2006).

Se han aplicado diversas estrategias en el estudio de la reacción Fenton. La razón se debe a la dificultad para explicar este sistema químico complejo que involucra un gran número de etapas de reacción e incluso la posibilidad de reacciones y especies oxidantes aún desconocidas (Bossman et al., 1998; Gallard et al., 1999). En la bibliografía se han propuesto dos mecanismos de reacción, el que involucra la generación de radicales oxidantes y otro que atribuye la degradación a las especies de hierro de números de oxidación +5 ó +4. Distintos autores han propuesto expresiones simples y resuelto numéricamente el sistema de manera de brindar información útil desde el punto

de vista del mecanismo de reacción (Walling y Goosen, 1973; Chen y Pignatello, 1997; De Laat y Gallard, 1999; Gallard y De Laat, 2000, 2001; De Laat et al., 2004; Duesterberg et al., 2005). Estos trabajos han resuelto el sistema Fenton, considerando fundamentalmente al radical hidroxilo como la especie involucrada en la degradación de los compuestos.

En el estudio de la reacción foto-Fenton para su aplicación en el diseño y cambio de escala de fotorreactores, el sistema ha sido preferentemente estudiado desde un punto de vista empírico (Oliveros et al., 1997; Göb et al., 2001; Torrades et al., 2003; Gernjak et al., 2006; Pérez-Moya et al., 2007, 2008; Durán et al., 2006, 2008); algunos autores han analizado el sistema considerando el mecanismo de reacción (De Laat et al., 1999; Andreozzi et al., 2000; Rossetti et al., 2002) en reactores de escala laboratorio o banco.

1.2.2 Instalaciones solares para tratamiento de aguas

Las tecnologías fotoquímicas solares de descontaminación representan una interesante opción para el tratamiento de efluentes. La posibilidad de usar una fuente de energía renovable, abundante y limpia, significa un valioso fundamento medioambiental y económico para su estudio y aplicación.

Como se mencionó con anterioridad existe una planta en funcionamiento que usa esta reacción en el tratamiento de las aguas residuales provenientes del reciclado de los envases de pesticidas. Según los estudios de viabilidad (Blesa y Blanco, 2005) se obtiene una mineralización del 80% de un efluente con 100 ppm de COT; estas pruebas se efectuaron con 10 formulados comerciales y el agua tratada se pudo reutilizar o emplear para riego. Las instalaciones consisten en una serie de reactores del tipo CPC (compound

parabolic collector) con una superficie estática receptora de radiación de 150 m² y un volumen 1.06 m³ (Comninellis et al., 2008). Este fotorreactor consiste básicamente en una superficie reflectante de geometría determinada orientada hacia un fotorreactor cilíndrico.

Los reactores del tipo CPC también son empleados en una planta que combina el sistema foto-Fenton solar y los procesos biológicos aeróbicos para la degradación de efluentes industriales conteniendo MPG (α -metilfenilglicina). La concentración del contaminante en la corriente de entrada es de 600 ppm y de 400 - 600 ppm de carbono orgánico total. La superficie receptora es de 100 m² y la capacidad de 1 m³. Se logra un rendimiento del 95 % de mineralización (50 % en el pre-tratamiento foto-Fenton y 45 % en el sistema biológico). Los especialistas destacan el hecho de que este diseño combinado ha contribuido a aumentar la eficiencia global del tratamiento (Malato et al., 2007).

Un novedoso sistema HPPS (Hybrid Photocatalytic-Photovoltaic System) fue construido y estudiado, donde la radiación solar UV es empleada para promover la degradación de contaminantes bio-recalcitrantes y un sistema fotovoltaico es empleado para convertir la radiación solar en energía eléctrica (Sarría et al., 2005). Una aplicación de este sistema se utilizó para descontaminación y desinfección por fotocátalisis (TiO₂ / UV) en áreas rurales de países en desarrollo. El dispositivo, mostrado en la Figura 1.4 se compone de reactores tipo CPC dentro de un sistema cerrado de 20 dm³, donde el fluido es impulsado a 13 dm³ min⁻¹ por una bomba alimentada con una batería conectada al panel solar (Malato et al., 2007).



Figura 1.4 Reactor solar autónomo (Plataforma de Almería, España)

Otro interesante proceso que combina la radiación solar fotoquímica y térmica del sol se ha propuesto para favorecer la velocidad de degradación del sistema Fenton (Sagawe et al., 2001). Estos autores diseñaron un proceso denominado ISFH (Insulated Solar Fenton Hybrid), donde aprovechan el espectro solar en su totalidad: (i) la energía UV-Vis solar en la región del espectro desde 300 a 500 nm para activar las reacciones fotoquímicas y (ii) la energía térmica solar en longitudes de onda mayores a 500 nm para aumentar la temperatura de reacción. Se trató 4-nitrofenol y se empleó un reactor de placa plana hueca aislado térmicamente en serie con un intercambiador de calor. La corriente de agua contaminada que ingresa al reactor es precalentada, en el intercambiador de calor, por la corriente de salida (agua tratada).

Las aplicaciones a escala planta piloto e industrial son relativamente recientes y representan un reto a futuro en lo que respecta al tratamiento de aguas por medio de los procesos avanzados de oxidación (Comninellis et al., 2008).

1.2.3 Análisis de sistemas solares para degradación de contaminantes

El rendimiento del tratamiento de degradación varía significativamente con las características de la radiación, por lo que no resulta tan sencillo de determinar en experimentos solares. Es conocido que la dispersión, discontinuidad y variabilidad dificultan notablemente el aprovechamiento de la radiación proveniente del sol, lo que la sitúa en desventaja en relación a otros tipos de fuentes energéticas. Pupo Nogueira et al. (2002) observaron que la mineralización de 2,4-diclorofenol aumentaba un 40 % entre las 9 de la mañana y el mediodía tanto en el verano como en el invierno y a su vez era 40 % más eficiente en los días de verano. En general el tiempo del tratamiento es “ajustado” según las condiciones de radiación y el área de captación. Es importante destacar que como la radiación varía con las condiciones del día, se aconseja el ajuste del tiempo de residencia durante el día, a través del año y las condiciones atmosféricas del día para obtener un determinado valor de mineralización. Estas consideraciones son empleadas a su vez para comparar experimentos.

Distintos autores determinan el tiempo de iluminación corregido (t_w) que compensa en parte la variación de la radiación a partir de una relación simple, que resulta de un cambio de escala del tiempo real (t) (t se pesa por la variación de radiación respecto a la potencia en el mediodía solar, w) (Gernjak et al., 2004; 2006; McLoughlin et al., 2004; García-Montaña et al., 2008). En otros trabajos se define una expresión matemática simple que describe la concentración del contaminante durante la degradación solar. Consiste en una función exponencial cuyo exponente es proporcional a la degradación global UV recibida por el reactor (Alfano et al., 2000; Sagawe et al., 2004). En la

Figura 1.5 se muestra la variabilidad teórica de la radiación solar, para la ciudad de Santa Fe y una composición de la atmósfera característica, en función del mes y la hora del día.

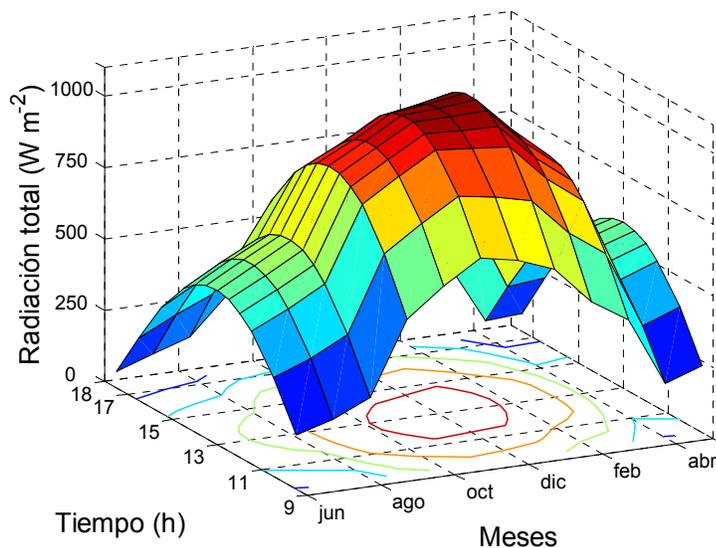


Figura 1.5 Radiación solar total teórica.

Como en todos los dispositivos irradiados, una fracción de la radiación incidente es efectivamente absorbida y empleada; dicha fracción depende de las características de la radiación y del aparato receptor. Generalmente, estos fenómenos son fuertemente dependientes de las longitudes de onda. Por lo tanto, es útil conocer la distribución espectral de la radiación solar que incide sobre la pared del reactor y de las características ópticas del sistema.

La radiación solar extraterrestre (radiación que recibe una superficie horizontal ubicada en el límite superior de la atmósfera) sufre modificaciones cuando atraviesa la atmósfera de la Tierra. En la Figura 1.6 se representan rayos solares esquemáticos atravesando la atmósfera de la Tierra y en la imagen de la derecha se comparan las distribuciones espectrales de la

radiación solar extraterrestre y la que incide sobre una superficie ubicada al nivel del mar. Estos espectros corresponden a un determinado instante de tiempo para una composición determinada de la atmósfera.

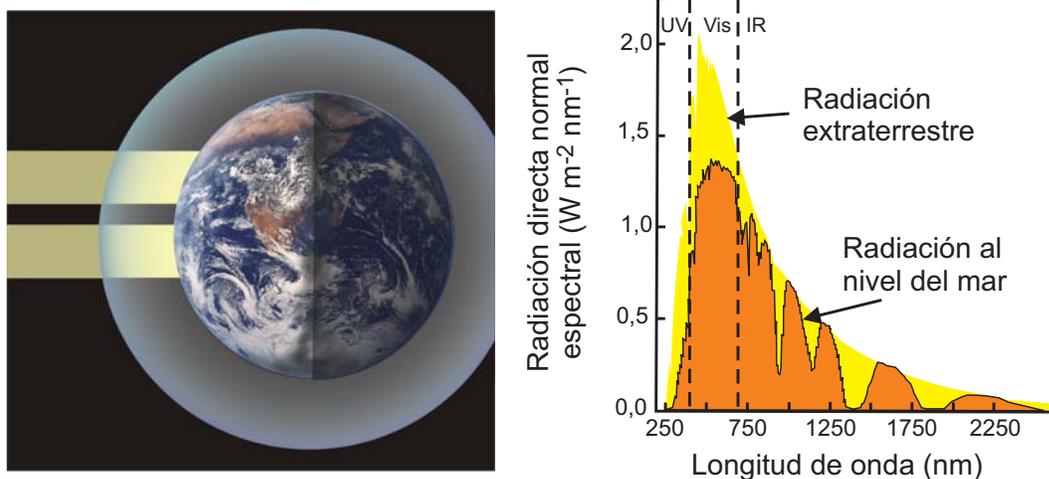


Figura 1.6 Radiación solar.

Un modelo matemático riguroso fue desarrollado por Rossetti et al. (1998) para describir la fotodegradación de un actinómero en un reactor solar. Se basa en la resolución de la ecuación de transferencia radiativa y fue verificado experimentalmente en condiciones de radiación solar natural. Las experiencias fueron llevadas a cabo durante el mediodía solar (radiación solar relativamente constante) y la radiación espectral incidente discriminada en sus componentes directa y difusa fueron obtenidas previamente con el modelo de radiación solar desarrollado por Bird y Riordan (1986). En un trabajo posterior (Rossetti et al., 2004), estos autores aplicaron el modelo matemático del fotorreactor solar a la degradación del ácido fórmico por medio del tratamiento foto-Fenton en condiciones constantes de radiación. Se encontró además una variación de aproximadamente 20 % de la radiación incidente, por lo que se

propuso una modificación del procedimiento numérico para contemplar esta desviación. La modificación consistió en discretizar el tiempo total del experimento y utilizar un valor de radiación promediado en el intervalo de tiempo para la resolución del balance de materia. En el cálculo se empleó un intervalo de 10 min.

Modelado de la radiación solar

Una herramienta muy útil es la utilización de códigos computacionales que modelan la radiación solar espectral ya que resulta complicado calcular la radiación solar incidente sobre el reactor, en una atmósfera que varía permanentemente. También esto se vuelve ventajoso en el rango ultravioleta (UV) debido a la dificultad para obtener datos espectrales precisos a partir de mediciones en la tierra (hacia los 300 nm), debido a señales débiles e incertidumbres en la calibración de los detectores.

Los modelos de la radiación solar resuelven la interacción de la radiación con la atmósfera terrestre. Parte de la radiación, dependiendo de la longitud de onda, se dispersa (scattering), absorbe o transmite. Esta atenuación se puede atribuir, de manera general, a la presencia de las moléculas de aire seco, vapor de agua y aerosoles. Si bien las moléculas de aire dispersan la radiación de manera independiente a la longitud de onda, la absorción tiene características espectrales. El ozono, oxígeno, vapor de agua y el dióxido de carbono, son conocidos absorbentes de la radiación en la atmósfera. Por ejemplo, en longitudes de onda mayores a 2500 nm, el CO₂ y el vapor de agua absorben significativamente la radiación solar; el ozono resulta más importante en el UV.

Los aerosoles, constituidos por partículas finas tales como polvo, polen, etc., dispersan la radiación. La cantidad de aerosoles o turbidez depende de la ubicación geográfica y las condiciones climáticas. Típicamente la turbidez es mayor en la tierra que en el agua y los niveles de turbidez son menores en climas y estaciones secos.

Los programas desarrollados emplean algoritmos que pueden ser clasificados en dos grupos diferentes: códigos rigurosos (códigos de transferencia radiativa, RTCs) y parametrizaciones de transmitancia simple (modelos parametrizados, PMs). Entre los códigos del primer tipo figuran LOWTRAN 7 (Kneizys et al., 1988) y su predecesor MODTRAN, FASCODE, ZD-LOA (Fouquart et al., 1991) y DOM (Stamnes et al., 1988). En el segundo caso son muy conocidos SPCTRAL2 (Bird y Riordan, 1986) y SMARTS2 (Gueymard, 1995), entre otros. Estos últimos se basan en el modelo de transmitancia de Leckner (1978).

A continuación se presentan las características generales de los modelos más conocidos:

- MODTRAN (Muneer et al., 2004)

Este código, escrito en lenguaje FORTRAN77, se basa en el modelo LOWTRAN7 (Kneizys et al., 1988). Simula la atmósfera como un conjunto de 33 capas distintas, en el rango de 200 a 200.000 nm, empezando en la superficie de la tierra hasta 100 km de altitud. Varios parámetros, tales como temperatura, presión barométrica, absorción de gases, coeficientes de extinción, características ópticas y refracción de aerosoles son definidos para cada capa; y para tener en cuenta el efecto de las partículas a lo largo de cada paso se usan modelos de aerosoles y nubes.

MODTRAN usa diferentes modelos de aerosoles dependiendo de la altitud (altura sobre el nivel del mar). La humedad también es tomada en cuenta ya que este parámetro tiene una importante influencia sobre la extinción causada por los aerosoles. Son resueltas distintas atmósferas estándar y cada atmósfera contiene los perfiles de concentración para vapor de agua, ozono, monóxido y dióxido de carbono, metano, óxidos nitrosos, amoníaco, oxígeno, dióxido de azufre y varias trazas de gases arriba de los 100 km.

Un inconveniente para su aplicación es el requerimiento de una importante cantidad de datos de entrada y un elevado tiempo de cálculo.

- SMARTS (<http://www.nrel.gov/rredc/smarts/>)

El código SMARTS (Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine) desarrollado por Dr. Christian Gueymard, calcula la radiación espectral para un cielo claro o sin nubes (incluye radiación directa, circunsolar, difusa hemisférica, y total sobre un plano receptor inclinado u horizontal) para condiciones atmosféricas específicas. SMARTS 2.9.2 es la base para el espectro de referencia de ASTM (American Society of Testing and Materials) usado para el testeo de celdas fotovoltaicas y estudios de degradación de materiales.

Los algoritmos usados por SMARTS fueron desarrollados para igualar la salida del modelo MODTRAN dentro del 2% de desviación. Los algoritmos implementados en el código compilado FORTRAN son usados junto con archivos que contienen las propiedades ópticas espectrales de los componentes de la atmósfera y las funciones de albedo espectral correspondientes a distintos materiales que conforman la superficie terrestre.

Presenta una resolución de 0.5 nm para la banda de 280 a 400 nm, 1 nm para 400 a 1750 nm y de 10 nm para 1750 a 4000 nm.

El programa ha sido ampliamente usado para verificar el desempeño de espectrorradiómetros, desarrollar espectros de referencia, establecer condiciones para investigar materiales y verificar modelos de radiación total. Estas aplicaciones se desarrollaron en diversos campos como arquitectura, ciencias de la atmósfera, fotobiología y física de la salud.

- SPCTRAL2 (<http://rredc.nrel.gov/solar/models/spectral/SPCTRAL2/>)

Los autores son Dr. Richard Bird y Dr. Carol Riordan. La implementación en Excel fue realizada por Daryl Myers. Este modelo calcula la radiación global, difusa y directa espectral para cielo claro sobre un plano receptor (inclinado u horizontal). Para planos inclinados, el usuario especifica el ángulo de incidencia de la radiación directa (en la versión FORTRAN) o la inclinación y el ángulo acimutal del plano (versión Excel o C). Los intervalos de longitudes de onda son irregulares, cubre 122 longitudes de onda desde 305 a 4000 nm. No es posible considerar las variaciones de los componentes de la atmósfera o de su estructura.

Se basa en funciones de transmisión para los procesos de extinción más importantes de la atmósfera: moléculas de aire, ozono, vapor de agua, gases mezclados uniformemente y aerosoles. Se usan relaciones teóricas simples para estimar la distribución de la radiación reflejada por el cielo y el suelo.

Estos dos últimos algoritmos son fáciles de operar y todos los parámetros requeridos son accesibles; por lo que su utilización implica grandes ventajas. Respecto a su desempeño existen trabajos que los estudian y comparan. Utrillas et al. (1998) compararon los resultados de mediciones con

espectrorradiómetros de radiación directa espectral con estimaciones de ambos códigos. En todas las condiciones SMARTS2 presentó menores desviaciones. Estos autores destacaron del código SMARTS2 el empleo de constantes y funciones paramétricas con datos que son actualizados constantemente y una mayor resolución de los resultados. Tadros et al. (2005) compararon tres modelos: SPCTRAL2, SPCTR-1881 y SMARTS2. El modelo más adecuado para la estimación de la radiación solar directa normal en todo el espectro resultó ser SMARTS2. Siendo el programa SPECTRAL2 el que mostró las desviaciones más importantes en el rango visible (560 - 630 nm).

Las simulaciones obtenidas por SMARTS se emplearon en el cálculo del rendimiento cuántico de la fotodegradación de drogas farmacéuticas en aguas superficiales (Packer et al., 2003; Werner et al., 2005); también para calcular la fotoproducción de monóxido de carbono a partir de materia orgánica disuelta en el océano (Stubbins et al., 2006) y para comparar la radiación artificial (como espectro de referencia) que se usa en experimentos de producción y consumo fotoquímico de amonio a partir de materia orgánica disuelta en agua de río (Kitidis et al., 2008). Rossetti et al. (1998, 2004) utilizaron los resultados de la radiación solar espectral, calculados con el código SPECTRAL2, en la fotodegradación de un actinómero y del ácido fórmico por medio del tratamiento foto-Fenton. Un ejemplo interesante de aplicación es el efectuado por Schlegel et al. (2004), donde simula un sistema transiente de iluminación híbrido (visible-térmico). Para esto incorpora en la resolución las propiedades espectrales de los componentes del dispositivo híbrido junto a un espectro solar transiente basado en los valores de radiación espectral obtenidos con el programa SMARTS.

1.3 Objetivos de la Tesis

1.3.1 Objetivos generales

La energía solar es la fuente de energía renovable con mayores perspectivas y aplicaciones a corto plazo en el tratamiento de aguas contaminadas. Por lo tanto, es fundamental el desarrollo de sistemas tecnológicos solares que puedan usar los procesos fotoquímicos de forma eficiente y económica. Es de particular interés, el desarrollo de soluciones alternativas a problemáticas medioambientales relacionadas con el tratamiento de aguas contaminadas con agroquímicos provenientes de las tareas agrícolas.

Existe una rama poco explorada que consiste en el estudio detallado y optimización de los diseños de reactores solares para su aplicación a una mayor escala en la degradación de aguas contaminadas. Distintos fenómenos deben ser considerados en el empleo de una fuente no estacionaria de baja intensidad como es la radiación solar.

El objetivo de esta Tesis consiste en el estudio de la reacción foto-Fenton solar para su utilización en la descontaminación de aguas. Con el apoyo de herramientas computacionales y ensayos experimentales se proponen alternativas operativas y constructivas de reactores solares para la aplicación eficiente del tratamiento foto-Fenton. De esta manera se pretende contribuir al desarrollo de sistemas solares con aplicación directa al tratamiento de aguas contaminadas con agroquímicos.

1.3.2 Objetivos específicos

A continuación se enumeran los objetivos específicos de la presente Tesis:

- Conocer el efecto de la temperatura sobre el rendimiento de la oxidación Fenton y foto-Fenton de un compuesto simple, el ácido fórmico. Además, predecir teóricamente este efecto en un fotorreactor solar a escala banco, en condiciones constantes de radiación y temperatura.
- Plantear una estrategia de análisis del tratamiento Fenton; de manera tal de estudiar las condiciones operativas más favorables para la degradación del ácido fórmico en un fotorreactor de laboratorio, y que sean tecnológicamente más convenientes.
- Proponer un modelo cinético, estadísticamente significativo, que describa la destrucción del ácido fórmico para distintas temperaturas, concentraciones iniciales de la sal férrica y relaciones de las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico en experimentos Fenton y foto-Fenton.
- Construir un fotorreactor solar a escala planta piloto que sea capaz de aprovechar la radiación fotoquímica (UV-Visible) y térmica (IR) del sol para su aplicación en la descontaminación foto-Fenton solar de aguas.
- Desarrollar y validar un programa computacional que simule la degradación solar del ácido fórmico en el fotorreactor escala planta piloto. El código debe contemplar la variación de la temperatura del medio de reacción ocasionada por la radiación térmica solar y su efecto en la velocidad de reacción del sistema foto-Fenton.

- Emplear el conocimiento adquirido en el análisis de la reacción con el contaminante simple para el modelado de la cinética de degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, en el fotorreactor de laboratorio. Además, se deben identificar durante el tratamiento los compuestos producidos que puedan ser medioambientalmente nocivos; y el contenido de carbono orgánico. De esta forma se pueden evaluar los efectos de las condiciones de operación en la degradación y mineralización del 2,4-D.
- Finalmente, se pretende predecir el tratamiento solar de aguas contaminadas con el principio activo (2,4-D) de un herbicida de uso comercial, en el reactor solar escala planta piloto.

1.3.3 Resumen del contenido de los Capítulos

Efecto de la temperatura sobre la reacción de Fenton solar

En el Capítulo 2 se estudia el efecto de la temperatura en las reacciones Fenton y foto-Fenton para su aplicación en un reactor solar. A partir de experimentos de laboratorio, se determinan los valores de las energías de activación y de los factores pre-exponenciales correspondientes a los parámetros cinéticos de las expresiones de velocidad de reacción. Para la solución teórica de los balances de materia del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno, se emplean expresiones cinéticas de bibliografía (Rossetti et al., 2002).

También se valida el procedimiento de obtención de los parámetros de Arrhenius, que consiste en usar el conjunto completo de valores experimentales en la regresión no lineal. De esta manera es posible efectuar un análisis estadístico de la estimación.

El modelo cinético propuesto se utiliza para predecir la degradación del contaminante en un fotorreactor solar de placa plana escala banco en condiciones constantes de temperatura y radiación. Se aplica el modelo solar propuesto por Rossetti et al. (1998) para predecir las concentraciones de los reactivos y se emplea el programa SPECTRAL2 (Bird y Riordan, 1986) para evaluar la radiación solar espectral que llega a la ventana del reactor.

Los resultados principales que se presentan en este Capítulo se encuentran publicados en Farias et al. (2007).

Efectos combinados de la temperatura y bajas concentraciones de hierro en el tratamiento Fenton y foto-Fenton

En el Capítulo 3 se propone un procedimiento para el estudio de las variables experimentales que influyen de manera significativa la degradación Fenton del ácido fórmico: temperatura, radiación, relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante y bajas concentraciones de la sal férrica. Se emplean las herramientas del diseño experimental con la finalidad de evitar la presencia de precipitados de hierro y se determinan las condiciones de operación que excluyen la combinación de altas temperaturas y altas concentraciones de hierro.

Se presenta un modelo cinético que describe la concentración del ácido fórmico, del peróxido de hidrógeno y del hierro durante la reacción. Debido a que se analiza un amplio rango de las condiciones operativas, se consideran algunas reacciones elementales que fueron despreciadas en las expresiones cinéticas usadas en el Capítulo 2. A partir de una regresión no lineal se

calcularon los parámetros de la ecuación de Arrhenius según la metodología validada en el capítulo anterior.

La información desarrollada en esta sección se puede encontrar en Farias et al. (2009).

Reactor solar escala planta piloto. Aprovechamiento combinado de la radiación solar

En el Capítulo 4 se presenta un reactor solar escala planta piloto, que a diferencia de los comúnmente conocidos, es un dispositivo con un diseño compacto y robusto que aprovecha la radiación fotoquímica y térmica del sol para su aplicación en la descontaminación de aguas por medio de la tecnología foto-Fenton.

Se efectúa una breve descripción de los reactores conocidos y se enuncian las principales diferencias respecto al reactor propuesto para su aplicación en el tratamiento foto-Fenton solar. Además se incluye una descripción del dispositivo que ha dado origen a la patente en trámite *Reactor Solar para Descontaminación de Aguas (Farias et al., 2008)*.

Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento de foto-Fenton solar

En el Capítulo 5 se presenta el modelado teórico y la verificación experimental del reactor solar descrito en el Capítulo anterior (Farias et al., 2009). Se desarrolla un programa computacional que resuelve los balances de materia y energía térmica y la ecuación de transferencia radiativa de manera acoplada.

La radiación solar que ingresa por la ventana del reactor se estima con el programa SMARTS2 (Gueymard, 1995). Se usan los datos espectrales de la radiación UV-Visible directa y difusa en el cálculo de la ecuación de transferencia radiativa y los valores de radiación totales y globales para resolver la ecuación de energía térmica. Éste código se encuentra incorporado al programa propuesto, por lo tanto es posible contemplar las variaciones estacionales y temporales de la radiación solar durante la predicción de la degradación de los contaminantes.

Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar

En el Capítulo 6 se describe la degradación del principio activo de un herbicida de uso comercial, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Con estrategias del diseño de experimentos se propone un grupo de corridas experimentales donde se evalúan los efectos de la concentración inicial de la sal de hierro (III), la relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / herbicida, temperatura y nivel de radiación. Estos datos experimentales son empleados en la determinación de los parámetros cinéticos del modelo propuesto que describe las concentraciones del contaminante, de su principal intermediario (DCP) y el peróxido de hidrógeno durante el tratamiento Fenton y foto-Fenton.

Finalmente, se incluye el modelo cinético en el programa computacional solar para predecir la degradación del herbicida en el reactor solar planta piloto.

Efecto de la temperatura sobre la reacción de Fenton solar

Se estudia el efecto de la temperatura en las reacciones Fenton y foto-Fenton para su aplicación en un reactor solar. A partir de experimentos de laboratorio, se determinan los valores de las energías de activación y de los factores pre-exponenciales correspondientes a los parámetros cinéticos de las expresiones de velocidad de reacción. Para la solución teórica de los balances de materia del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno, se emplean expresiones cinéticas de bibliografía.

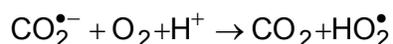
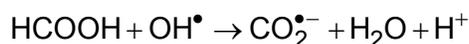
También se valida el procedimiento de obtención de los parámetros de Arrhenius, que consiste en usar el conjunto completo de valores experimentales en la regresión no lineal. De esta manera es posible efectuar un análisis estadístico de la estimación.

El modelo cinético propuesto se utiliza para predecir la degradación del contaminante en un fotorreactor solar de placa plana escala banco en condiciones constantes de temperatura y radiación.

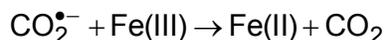
2.1 Fotorreactor tanque de laboratorio

2.1.1 Degradación del ácido fórmico

Varios trabajos estudiaron la degradación del ácido fórmico debido al ataque de los radicales hidroxilo (OH^\bullet) generados en la reacción Fenton y foto-Fenton (Kwan y Voelker, 2002; Duesterberg et al., 2005; Rossetti et al., 2002). El ácido fórmico reacciona rápidamente con los radicales hidroxilos generando radical carboxilo ($\text{CO}_2^{\bullet-}$) y agua. En presencia de oxígeno, este radical reacciona para dar CO_2 y radical hidroperoxilo (HO_2^\bullet).

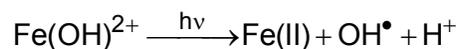


Duesterberg et al. (2005) observaron que la presencia del radical carboxilo incrementa la eficiencia de la oxidación en una atmósfera exenta de oxígeno. Atribuyeron este efecto al poder reductor del radical sobre el Fe(III) que favorece el aumento de la concentración del Fe(II), especialmente para altas concentraciones del ácido fórmico.



Sin embargo, en presencia de oxígeno tal efecto se atenúa, siendo la reacción del radical carboxilo con el oxígeno la etapa predominante. Es importante notar que se ha comprobado el incremento en la velocidad de degradación del ácido fórmico por efecto de la radiación en el sistema Fe(III)-UV (Franch et al., 2004). Franch et al. (2004) estudiaron las posibles reacciones

que estarían implicadas en la degradación del ácido fórmico en el sistema Fe(III)-UV. Estos autores atribuyeron al ataque de los radicales hidroxilo, generados en la fotólisis del $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$, la descomposición del ácido fórmico en detrimento de la foto - descarboxilación del complejo Fe(III) - ácido fórmico.



2.1.2 Modelo del fotorreactor

Los experimentos de descomposición del ácido fórmico se efectuaron en el tanque agitado discontinuo que se muestra en la Figura 2.1.

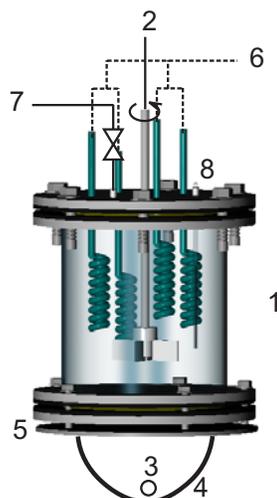


Figura 2.1 Representación esquemática del fotorreactor de laboratorio: 1) reactor, 2) agitador, 3) lámpara, 4) reflector, 5) obturador, 6) fluido térmico, 7) toma de muestra, 8) termómetro.

El balance de materia para el ácido fórmico (F) y el peróxido de hidrógeno (P) en el fotorreactor se expresa a través del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y las correspondientes condiciones iniciales que se muestran a continuación:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \langle \mathbf{R}(x,t) \rangle_{V_R} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 \quad t = 0 \quad (2.2)$$

siendo \mathbf{C} el arreglo de concentraciones.

Las expresiones cinéticas se obtuvieron de Rossetti et al. (2002). El esquema de reacción adoptado por los autores se muestra en la TABLA 2.1 y las hipótesis consideradas son: (i) aproximación de pseudo estado estacionario aplicada a los radicales OH^\bullet , $\text{CO}_2^{\bullet-}$ y HO_2^\bullet ; (ii) las reacciones de terminación radical - radical son despreciadas respecto a las reacciones de propagación; (iii) la concentración del ión ferroso se considera constante durante la reacción, y (iv) el oxígeno se encuentra en exceso.

TABLA 2.1 Esquema de reacción de la degradación del ácido fórmico

Número	Etapas de reacción	Constantes
0	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	$\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$
1	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	k_1
2	$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	k_2
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	k_3
4	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_4
5	$2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	k_5
6	$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	k_6
7	$\text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_7
8	$\text{Fe(III)} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	k_8
9	$\text{Fe(II)} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_9
10	$\text{HCOOH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	k_{10}
11	$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^\bullet$	k_{11}

El arreglo de velocidades de reacción resultante es:

$$\begin{bmatrix} R_F(x,t) \\ R_P(x,t) \end{bmatrix} = \frac{\bar{\Phi} \sum e_{\lambda}^a(x)}{\varphi(t)} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix} + \left(1 + \frac{\bar{\Phi} \sum e_{\lambda}^a(x)}{\chi(t)} \right)^{1/2} \begin{bmatrix} R_F^T(t) \\ R_P^T(t) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

donde las velocidades de reacción oscura o térmica (R^T) se representan por:

$$\begin{bmatrix} R_F^T(t) \\ R_P^T(t) \end{bmatrix} = -K_1 C_{Fe^{3+}} C_P \begin{bmatrix} \frac{\varpi(t)}{\varphi(t)} \\ 1 + \frac{\varpi(t)}{1 + \frac{C_F}{K_3 C_P}} \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

siendo

$$\varphi(t) = 1 + K_3 \frac{C_P}{C_F}; \quad \chi(t) = 1 + C_P K_4 C_{Fe^{3+}}; \quad \varpi(t) = 1 + K_2 C_P C_{Fe^{3+}} \quad (2.5)$$

Los parámetros cinéticos están definidos por las siguientes relaciones:

$$K_1 = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_9}{k_8}}; \quad K_2 = \frac{k_4}{k_8}; \quad K_3 = \frac{k_3}{k_{10}}; \quad K_4 = k_1 \quad (2.6)$$

En las ecuaciones (2.3) a (2.5) $\bar{\Phi}$ es el rendimiento cuántico primario promediado en las longitudes de onda, e_{λ}^a es la velocidad volumétrica local espectral de absorción de fotones y C_F , C_P , $C_{Fe^{3+}}$ son las componentes del arreglo de concentraciones que representan las concentraciones del ácido fórmico, del peróxido de hidrógeno y del catión férrico, respectivamente.

La variación de los parámetros cinéticos con la temperatura se representa con la ecuación de Arrhenius

$$K = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Siendo A el arreglo de factores pre-exponenciales, E el arreglo de energías de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, Local Volumetric Rate of Photon Absorption)

Para completar la descripción teórica del modelo cinético, es necesario introducir la expresión del campo de radiación en el miembro derecho de la ecuación (2.3). Alfano et al. (1985) propusieron y verificaron experimentalmente un modelo de radiación tridimensional para resolver la distribución espacial de los fotones absorbidos en un fotorreactor similar al utilizado en el presente Capítulo. Los autores encontraron que las variaciones del campo de radiación con las coordenadas radial y angular son despreciables para determinados parámetros ópticos y geométricos. Por lo que, para el presente caso, se propuso un modelo unidimensional para calcular la LVRPA espectral en función de la coordenada longitudinal (x) y del tiempo de reacción (t). La expresión (2.8) corresponde a la LVRPA de un medio homogéneo que sólo absorbe fotones

$$e_{\lambda}^a(x,t) = \kappa_{i,\lambda}(t) q_p f_{\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t) x] \quad (2.8)$$

En la ecuación (2.8), q_p es el flujo neto de radiación que ingresa por la pared del fondo del reactor, f_{λ} es la distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara que es provista por el fabricante, $\kappa_{i,\lambda}$ es el

coeficiente monocromático de absorción de las especies reactivas i y $\kappa_{T,\lambda}$ es el coeficiente monocromático de absorción total de la solución.

Según Faust y Hoigné (1990), el complejo de hierro $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ es la especie predominante en las soluciones acuosas de Fe (III) a $\text{pH} = 3$. Como también se conoce que la absorción de la radiación a longitudes de onda mayores a los 300 nm de las otras especies presentes en solución, tales como el peróxido de hidrógeno y el ión ferroso, es despreciable; el coeficiente monocromático de absorción total queda definido como

$$\kappa_{T,\lambda} = \sum_i \alpha_{i,\lambda} C_i \cong \alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda} C_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} \quad (2.9)$$

Faust y Hoigné (1990) obtuvieron los valores de la absorptividad molar de la especie absorbente, $\alpha_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+},\lambda}$, en función de la longitud de onda. Se debe notar que, para las condiciones de operación utilizadas, se considera la concentración del complejo de hierro constante durante la reacción; por lo tanto, no existe funcionalidad del coeficiente de absorción con el tiempo.

Como la radiación incidente es policromática, se integra la LVRPA sobre el intervalo de longitudes de onda de interés. Este intervalo corresponde a la región espectral donde coinciden la emisión de la fuente de radiación y la absorción del complejo de hierro.

$$\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} e_{\lambda}^a(x) d\lambda \cong \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \quad (2.10)$$

2.1.3 Experimentos

Los datos experimentales corresponden a experiencias que se realizaron con soluciones de 1mM (55,85 ppm) de sulfato férrico y 2 mM de ácido fórmico a pH = 3. Se evaluaron tres niveles de temperatura, T (°C) = [25 35 55], y de relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / ácido fórmico, R = [3 5 8], en condiciones oscuras e irradiadas, Rad = [0 1]. En la TABLA 2.2 se muestran las condiciones de operación para el programa de experimentos.

TABLA 2.2 Programa de experimentos

N	Rad*	T (°C)	R	N	Rad*	T (°C)	R
1	0	25	3	10	1	25	3
2	0	25	5	11	1	25	5
3	0	25	8	12	1	25	8
4	0	35	3	13	1	35	3
5	0	35	5	14	1	35	5
6	0	35	8	15	1	35	8
7	0	55	3	16	1	55	3
8	0	55	5	17	1	55	5
9	0	55	8	18	1	55	8

* Rad = 0 corresponde a corridas oscuras y Rad = 1 a corridas irradiadas.

Descripción del dispositivo experimental

Los experimentos de laboratorio fueron realizados en el reactor tanque irradiado desde el fondo que se muestra en la Figura 2.1. La fuente de radiación es una lámpara tubular de luz negra Phillips TL 20W/08 ubicada en el eje focal de un reflector cilíndrico de aluminio de sección transversal parabólica.

El tanque cilíndrico se encuentra construido de vidrio Pyrex, siendo la pared del fondo de cuarzo Suprasil. Un agitador de teflón ubicado en el centro del compartimiento cilíndrico provisto de un variador de velocidad asegura las condiciones requeridas de mezclado. Una serie de serpentines de vidrio conectados a un baño termostático permiten el control de la temperatura dentro del reactor. Completan el sistema un elemento obturador de la radiación que aísla el sistema lámpara-reflector del volumen de reacción y un dispositivo de toma de muestra. Las dimensiones y principales características del dispositivo se presentan en la TABLA 2.3.

TABLA 2.3 Dimensiones y principales características del fotorreactor de laboratorio

	Valor	Unidad
Reactor		
Volumen del líquido	3,00	dm ³
Diámetro	14,2	cm
Altura	18,9	cm
Reflector		
Constante característica de la parábola	2,10	cm
Distancia entre el vértice de la parábola y el reactor	8,4	cm
Longitud	15,81	cm
Lámpara Philips TL 20W/08		
Potencia nominal	20	W
Potencia de salida: $310 \text{ nm} \leq \lambda \leq 420 \text{ nm}$	2,39	W
Diámetro	3,70	cm

Soluciones

Para las experiencias se prepararon soluciones de contaminante modelo, peróxido de hidrógeno y sulfato férrico (TABLA 2.4). Sólo las

soluciones de ácido fórmico se prepararon a partir de una solución stock. Con la finalidad de evitar precipitados de Fe(III), la sal férrica fue disuelta en agua destilada acidificada con ácido sulfúrico ($\text{pH} \approx 1$).

TABLA 2.4. Reactivos

	Marca	Pureza
Ácido fórmico (98 %)	Merck	ACS
Peróxido de hidrógeno (sol. al 30%)	Cicarelli	ACS
Sulfato Férrico	Carlo Erba	RPE
Sulfito de sodio	Anedra	99 %
Bifluoruro de amonio	Anedra	99 %

Procedimiento experimental

El experimento comienza cuando al reactor con agua destilada a 25 °C, aislado y oscuro se le agregan las soluciones de ácido fórmico (100 ml) y sulfato férrico acidificada (500 ml), obteniéndose un $\text{pH} = 2,7-3$. Luego se fija la temperatura del baño a la temperatura de reacción, procurando un calentamiento de $0,4 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$. Una vez alcanzada esta temperatura se agrega la solución de peróxido de hidrógeno (100 ml), se deja homogenizar y se procede a tomar la muestra 0 de la experiencia de reacción. Manteniendo constante la temperatura en el interior del reactor, se continúa con la toma de muestra a iguales intervalos de tiempo durante el período de la experiencia.

El mismo procedimiento fue realizado para experiencias irradiadas. Sin embargo, una vez alcanzadas las condiciones de temperatura y homogeneizado de la solución se toma la muestra 0 y paso siguiente se retira el elemento obturador para permitir el paso de la radiación.

Después de cada corrida, se dejan el reactor y los frascos de las muestras durante 24 h con una solución de ácido clorhídrico y posteriormente se enjuagan con agua destilada.

Análisis de las muestras

La muestra es dividida en dos alícuotas para mediciones de ácido fórmico (como carbono orgánico total) y peróxido de hidrógeno. Las muestras para determinación de peróxido de hidrógeno son pre-tratadas con bifluoruro de amonio (Chen y Pignatello, 1997; Kirk y Namasivayam, 1983), y para ácido fórmico con sulfito de sodio.

El carbono orgánico total se determinó en un analizador específico de COT (Shimadzu TOC-5000A). Mediante mediciones de carbono total y carbono inorgánico se calculó por diferencia el contenido de carbono orgánico total de las muestras de ácido fórmico. Las muestras fueron acondicionadas para evitar mediciones en medio alcalino.

La concentración de peróxido de hidrógeno se obtuvo con mediciones en el espectrofotómetro UV-Vis CARY 100 BIO a 350 nm ($\epsilon = 2,57 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) utilizando una técnica iodométrica modificada (Allen et al., 1952).

2.1.4 Determinación de los parámetros de Arrhenius

Se utiliza un algoritmo Newton Gauss - Marquardt para resolver el problema de mínimos cuadrados no lineales que estima los parámetros de Arrhenius: el factor pre-exponencial (**A**) y la energía de activación (**E**). Los resultados teóricos se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, ecuación (2.1), con sus respectivas condiciones iniciales, empleando un método de Runge Kutta de cuarto orden. La integración

de estas ecuaciones determina la variación de las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno en el tiempo. El flujo de radiación en el fondo del reactor, $5,56 \times 10^{-9}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, se evaluó a partir de mediciones actinométricas. El valor del rendimiento cuántico primario, promediado en las longitudes de onda, requerido en la solución teórica fue de $\bar{\Phi} = 0,83$ Einstein mol^{-1} (Rossetti et al. (2002)).

Procedimiento de cálculo

Ecuación de Arrhenius

La velocidad de reacción depende de la temperatura a través de la variación de las constantes cinéticas. Esta dependencia con la temperatura es expresada, según consideraciones termodinámicas, de la siguiente manera:

$$k = CT^n \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \quad (2.11)$$

La cantidad U tiene dimensiones de energía, y el exponente n vale 0, $\frac{1}{2}$ ó 1 dependiendo del modelo teórico elegido. Una vez que se elige n , un diagrama de los datos como $\ln(kT^{-n})$ en función de T^{-1} debería ser lineal con una pendiente igual a $-U / R$ (siendo R la constante de los gases ideales)

$$\ln\left(\frac{k}{T^n}\right) = \ln(C) - \frac{U}{R}T^{-1} \quad (2.12)$$

La relación de Arrhenius es el caso para $n = 0$ y los parámetros son A (C en la expresión (2.11)) y E (U en la expresión (2.11)), el factor pre-exponencial o de frecuencia y la energía de activación, respectivamente. El factor pre-exponencial es considerado independiente de la temperatura. Desde un punto de vista práctico, la ecuación de Arrhenius ha sido de gran

importancia para interpolar y extrapolar las constantes de velocidad (Froment y Bischoff, 1990).

En los últimos años, se ha planteado la necesidad de establecer la robustez de la metodología ampliamente usada de linealizar la expresión de Arrhenius, ya que con el uso de las herramientas computacionales es posible evitar este procedimiento (Brauner y Shacham, 1997; Klicka y Kubacek, 1997; Sunderberg, 1998).

Schwaab y Pinto (2007) consideran que para preservar el significado estadístico de la estimación debe evitarse una regresión lineal. Como no se mide directamente k , la estructura del error generalmente es desconocida y en modelos no lineales la estructura del error puede ser muy compleja. Por lo tanto, es conveniente introducir la expresión de Arrhenius en las expresiones de velocidades de reacción y estimar directa y simultáneamente todos los parámetros A y E con el conjunto completo de datos experimentales.

A continuación se estudian dos metodologías de obtención de los parámetros de Arrhenius. En el primer caso, se determinan los parámetros cinéticos para cada temperatura aplicando un algoritmo para problemas de mínimos cuadrados no lineal. Seguidamente, para obtener los parámetros de Arrhenius, los parámetros cinéticos estimados fueron transformados (función logarítmica) y evaluados en el diagrama tipo-Arrhenius (en función $1/RT$). En el segundo caso se usa la regresión para estimar directamente los parámetros de Arrhenius con el conjunto completo de datos experimentales.

- Problema de mínimos cuadrados

En este caso se usa la función *nlinfit* provista por la librería de MATLAB para estimar los parámetros. Esta función, determina los parámetros que

minimizan la sumatoria de los residuos al cuadrado de los valores medidos y teóricos, empleando el algoritmo Gauss-Newton con modificaciones Levenberg-Marquardt para convergencia global. Seguidamente se usa la función *nlparci* para calcular los intervalos de confianza sobre los parámetros estimados.

Linealización de Arrhenius

Se determinan los parámetros cinéticos para cada temperatura aplicando un algoritmo para problemas de mínimos cuadrados no lineal. La función que se minimiza $F(\mathbf{K})$ se define como

$$F(\mathbf{K}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [r_i(\mathbf{K})]^2 = \frac{1}{2} \mathbf{r}(\mathbf{K})^T \mathbf{r}(\mathbf{K}) \quad (2.13)$$

donde r calcula los residuos para el valor \mathbf{K} de los parámetros en el tiempo t_i .

Las concentraciones experimentales C_i^{exp} corresponden a las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno de experimentos Fenton y foto-Fenton, siendo:

$$r_i(\mathbf{K}) = C_i^{\text{exp}} - C_i^{\text{teo}}(\mathbf{K}, t_i) \quad i = 1, \dots, n \quad (2.14)$$

Los datos teóricos C_i^{teo} se obtienen al resolver el balance de materia en el fotorreactor de laboratorio empleando los valores de \mathbf{K} en las expresiones de velocidades de reacción, ecuaciones (2.1) y (2.2). Seguidamente, para obtener los parámetros de Arrhenius, los parámetros cinéticos estimados fueron evaluados con el diagrama tipo-Arrhenius (en función de $1/RT$), donde se resuelve la siguiente regresión lineal

$$r_i(\hat{\mathbf{A}}, \hat{\mathbf{E}}) = \hat{K}_i - \hat{\mathbf{A}} \exp\left(-\frac{\hat{\mathbf{E}}}{RT_i}\right) \quad i = 308, 328 \quad (2.15)$$

Los resultados de este procedimiento se resumen en la TABLA 2.5 y una representación de la regresión lineal se muestra en la Figura 2.2.

TABLA 2.5 Resultados de la regresión lineal.

	T			A_i	E_i (kJ mol ⁻¹)	R_i^{**}
	25*	35	55			
K_1 (M ⁻¹ s ⁻¹)	0,055	0,283	0,958	$2,23 \times 10^{-12}$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	77,53	0,997
K_2 (-)	$3,7 \times 10^{-3}$	0,078	1,716	$4,69 \times 10^{-26}$ (-)	166,00	0,990
K_3 (-)	0,193	0,605	1,013	$1,74 \times 10^{-7}$ (-)	45,17	0,965
K_4 (M ⁻¹ s ⁻¹)	0,404	0,384	0,367	$3,88 \times 10^{-14}$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	99,05	0,972

*Los valores de los parámetros cinéticos a 25 °C son de bibliografía (De Laat y Gallard, 1999).

**R es el coeficiente de correlación

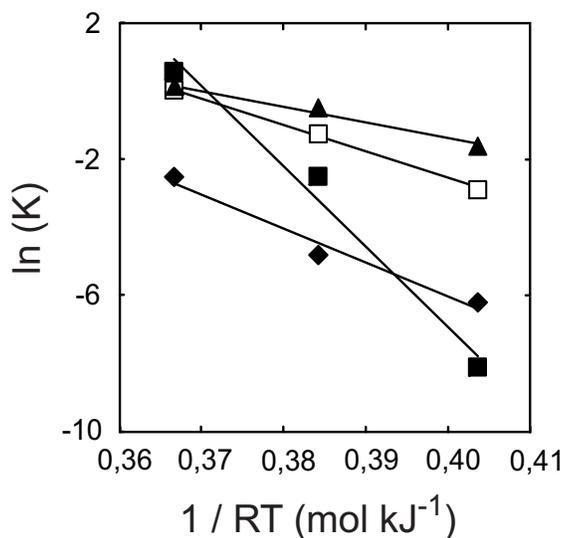


Figura 2.2 Diagrama de Arrhenius. Símbolos: K_1 (◆), K_2 (■), K_3 (▲) y K_4 (□).

Regresión no lineal

Se conoce que la alta correlación de los dos parámetros de la expresión de Arrhenius hace que la estimación sea muy difícil, en especial durante la minimización de la función objetivo. Cuando se usan algoritmos basados en la derivada de la función, la matriz de derivadas parciales (Jacobiano) se puede hacer singular; además la función suele tener forma irregular. Tal característica hace a los métodos de búsqueda muy lentos e ineficientes (Brauner y Shacham, 1997). Por lo tanto, se han propuesto distintos procedimientos:

(i) Obtener los valores de las constantes a cada temperatura y determinar los parámetros con el diagrama logarítmico de Arrhenius. Finalmente, usar estos estimadores como valores iniciales de la regresión no-lineal, empleando la siguiente forma de la ecuación

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.16)$$

donde T_0 es la temperatura absoluta promedio y

$$k_0 = A \exp \left[-\frac{E}{RT_0} \right] \quad (2.17)$$

(ii) Guay y McLean (1995) realizan una transformación logarítmica de los parámetros de la ecuación (2.16) para mejorar la convergencia de la optimización. De esta manera se atenúa el efecto de la diferencia de magnitud entre los valores de los parámetros (evitando el mal condicionamiento de la matriz Jacobiana) y se reduce la no-linealidad del problema.

(iii) Reparametrizar la ecuación de Arrhenius, lo que también posibilita la mejora en la representación de la región de confianza de los estimadores de

los parámetros (Schaawb y Pinto, 2007). A partir de la ecuación (2.16) se obtiene

$$k = \exp \left[D + B \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \right] \quad (2.18)$$

siendo

$$D = \ln(k_0) = \ln(A) - \frac{E}{RT_0} \quad (2.19)$$

$$B = \frac{E}{RT_0} \quad (2.20)$$

Los parámetros a estimar D y B quedan definidos por la temperatura de referencia T_0 . En dicho trabajo se propone un procedimiento para la obtención de la temperatura de referencia, que comúnmente es considerado como el valor promedio del rango de temperaturas estudiadas. Como estrategia de solución se usó el conjunto completo de datos experimentales y los datos teóricos que se obtienen al resolver el balance de materia del fotorreactor tanque, ecuaciones (2.1) y (2.2) y las ecuaciones (2.18) - (2.20) ($T_0 = 313$ K). En este caso r calcula los residuos para el valor D y B de los parámetros en el tiempo t_i . Las concentraciones experimentales corresponden a las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno de experimentos Fenton y foto-Fenton

$$r_i(\mathbf{D}, \mathbf{B}) = C_i^{\text{exp}} - C_i^{\text{teo}}(\mathbf{D}, \mathbf{B}, t_i) \quad i = 1, \dots, n \quad (2.21)$$

En la TABLA 2.6 se muestran los valores iniciales y finales de los estimadores de los parámetros, el intervalo de confianza de 95 % y la desviación estándar muestral para los mismos. El análisis estadístico es más

fácil debido a que la estructura del error de las observaciones experimentales se conserva durante la estimación de los parámetros del modelo.

TABLA 2.6 Valores de los parámetros iniciales y estimados; e intervalo de confianza de 95 % (IC)

Parámetros	Estimadores iniciales	Estimadores finales	IC	\hat{S}_p
D ₁	-1,39	-1,34	±0,17	0,09
D ₂	-2,37	-1,95	±0,36	0,18
D ₃	-0,70	-0,32	±0,07	0,03
D ₄	-4,45	-3,38	±0,40	0,20
B ₁	29,82	29,50	±3,94	1,99
B ₂	63,79	53,94	±8,02	4,06
B ₃	17,37	8,45	±1,45	0,73
B ₄	38,04	47,27	±9,00	4,55

Una medida de la magnitud del error de la regresión o de la desviación estándar global es la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y el error medio absoluto (MAE). MAE pesa los errores de igual manera, sin embargo al elevarlos al cuadrado (RMSE) se da mayor peso a los mayores errores. Suelen emplearse juntos para definir el ajuste del modelo.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\text{MSE}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2} \quad (2.22)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |r_i| \quad (2.23)$$

En la TABLA 2.7 se muestran estas variables de análisis discriminadas por compuesto, para las reacciones Fenton y foto-Fenton. En las últimas dos

columnas se reportan los valores de las variables calculadas a partir de los residuos relativos.

TABLA 2.7 Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) y error medio absoluto (MAE)

		RMSE (mM)	MAE (mM)	NRMSE (%)	NMAE (%)
Fenton	C_F	0,08	0,06	8,20	6,28
	C_P	0,37	0,21	7,30	5,25
Foto-Fenton	C_F	0,06	0,04	8,25	5,92
	C_P	0,77	0,45	14,39	12,32

La Figura 2.3 es una representación gráfica de los resultados de la regresión; se muestran las concentraciones estimadas del contaminante con su intervalo de predicción (Figura 2.3 (a)) y los residuos (Figura 2.3 (b)) respecto a los valores experimentales.

Resulta importante conocer la distribución del error de las constantes cinéticas para seleccionar entre la regresión lineal o no lineal en la obtención de los parámetros de Arrhenius (ecuación (2.7)). En cinéticas complejas es difícil determinar la estructura del error de las constantes por lo que un procedimiento computacional, relativamente simple, sirve para determinar los parámetros de Arrhenius directamente desde mediciones experimentales. De esta forma se conserva la estructura del error de las observaciones en la regresión y se posibilita un análisis estadístico simple de los resultados. En la

TABLA 2.8 se comparan los valores de los parámetros cinéticos a la temperatura de referencia estimados con las metodologías presentadas en este

Capítulo y en la TABLA 2.9 los valores correspondientes a las energías de activación.

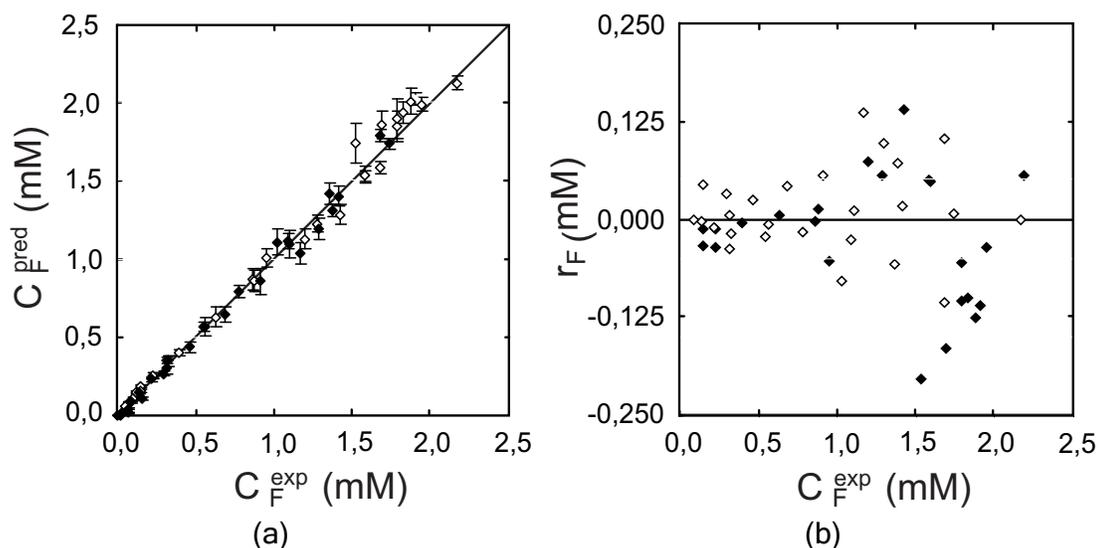


Figura 2.3 Resultados para el ácido fórmico: (a) Concentraciones predichas respecto a los valores experimentales para experimentos Fenton (\diamond) y foto-Fenton (\blacklozenge); (b) residuos en función de las concentraciones experimentales.

TABLA 2.8 Comparación entre los procedimientos: parámetro cinético a la temperatura de referencia ($K_{0,i}$)

		Lineal	No lineal - IC (95 %)
$K_{0,1}$	($M^{-1} s^{-1}$)	0,26	0,26 - [0,22; 0,31]
$K_{0,2}$	(-)	0,09	0,14 - [0,10; 0,20]
$K_{0,3}$	(-)	0,50	0,73 - [0,68; 0,78]
$K_{0,4}$	($M^{-1} s^{-1}$)	0,01	0,03 - [0,02; 0,05]

TABLA 2.9 Comparación entre los procedimientos: energía de activación (E_i)

		Lineal	No lineal - IC (95 %)
E_1	(kJ mol ⁻¹)	77,53	76,77 - [66,52; 87,02]
E_2	(kJ mol ⁻¹)	166,00	140,37 - [119,50; 161,24]
E_3	(kJ mol ⁻¹)	45,17	21,99 - [18,22; 25,76]
E_4	(kJ mol ⁻¹)	99,05	123,01 - [99,59; 146,43]

2.1.5 Efecto de la temperatura en experimentos de laboratorio

A continuación se grafican los resultados para experimentos Fenton y foto-Fenton empleando los valores estimados de los parámetros de Arrhenius que resultan del procedimiento de regresión no lineal (Figura 2.4 a Figura 2.6).

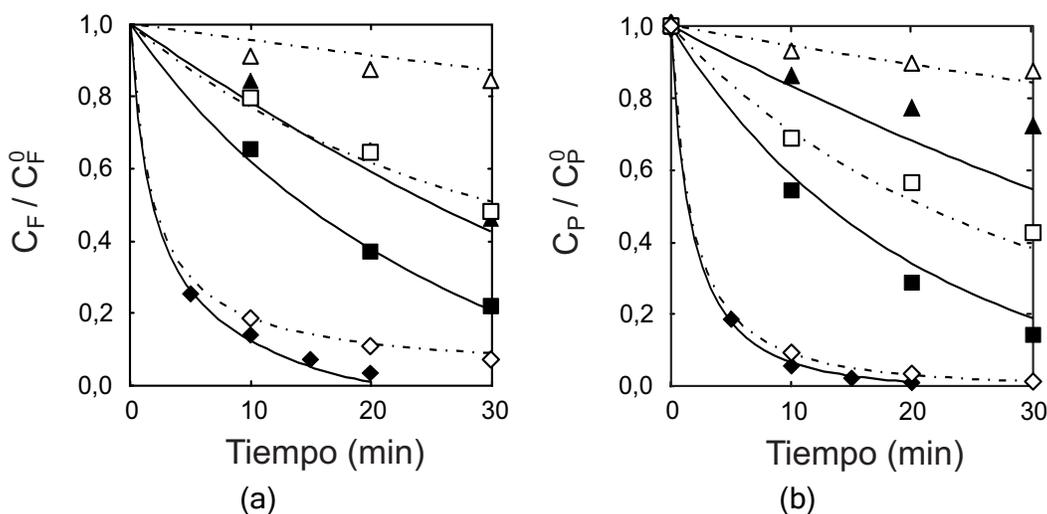


Figura 2.4 Concentraciones relativas experimentales y teóricas para $R = 3$. (a) ácido fórmico y (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (---), foto-Fenton (—), 25 °C (Δ , \blacktriangle), 35 °C (\square , \blacksquare), 55 °C (\diamond , \blacklozenge).

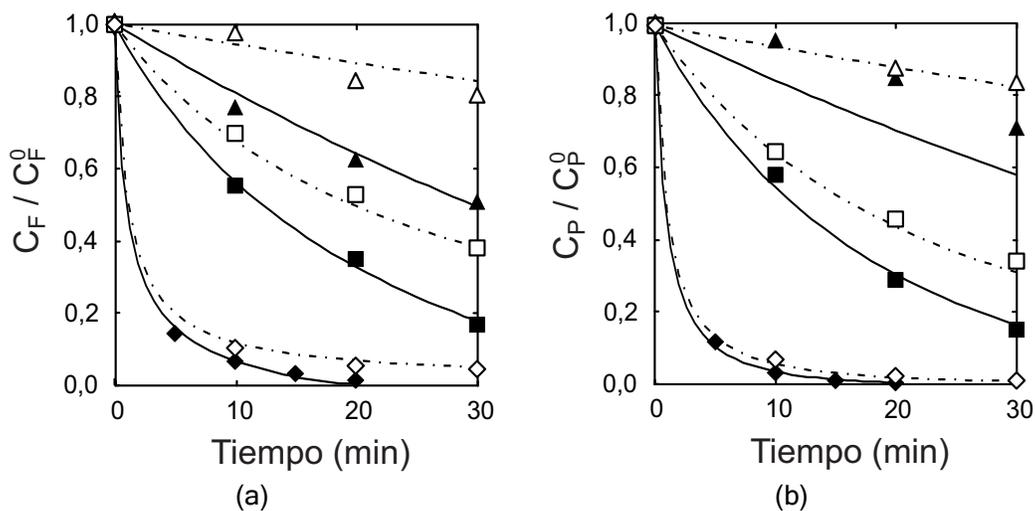


Figura 2.5 Concentraciones relativas experimentales y teóricas para $R = 5$. (a) ácido fórmico y (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (---), foto-Fenton (—), 25 °C (Δ, \blacktriangle), 35 °C (\square, \blacksquare), 55 °C (\diamond, \blacklozenge).

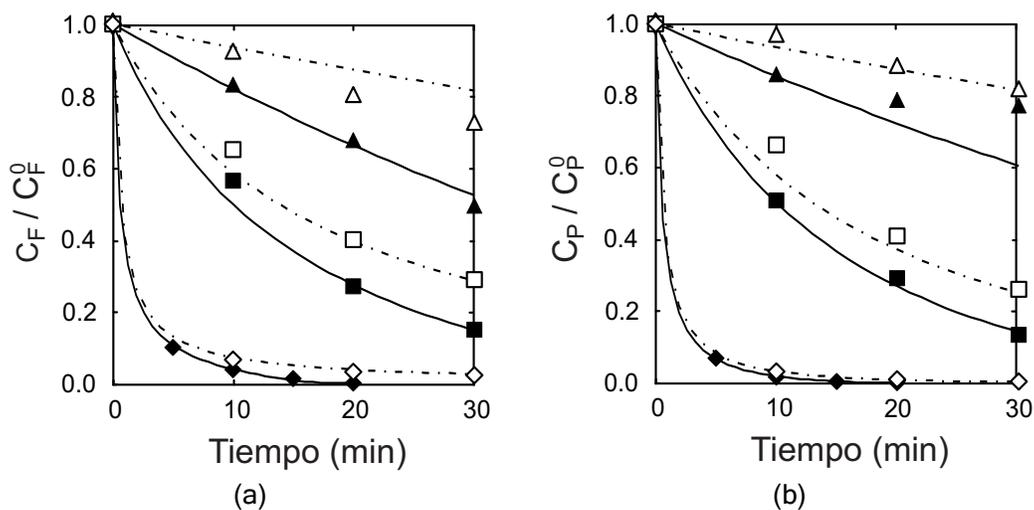


Figura 2.6 Concentraciones relativas experimentales y teóricas para $R = 8$. (a) ácido fórmico y (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (---), foto-Fenton (—), 25 °C (Δ, \blacktriangle), 35 °C (\square, \blacksquare), 55 °C (\diamond, \blacklozenge).

El incremento porcentual entre los valores de conversión experimentales y teóricos del ácido fórmico, para experimentos Fenton y foto-Fenton, se proporciona en la TABLA 2.10.

TABLA 2.10 Fotorreactor de laboratorio: Comparación entre conversiones porcentuales Fenton y foto-Fenton (t = 20 min) para el ácido fórmico.

Temperatura (°C)		$C_P^0 / C_F^0 = 3$		
		Fenton	Foto-Fenton	Incremento (%)
25	Experimental	13,5	36,1	167,4
	Modelo	11,9	37,9	218,5
35	Experimental	35,6	63,2	77,5
	Modelo	38,7	62,3	61,0
55	Experimental	89,3	96,9	11,9
	Modelo	89,8	97,0	8,0
		$C_P^0 / C_F^0 = 5$		
25	Experimental	16,4	38,5	134,8
	Modelo	16,1	38,1	136,6
35	Experimental	47,3	65,4	38,3
	Modelo	49,3	67,5	36,9
55	Experimental	94,8	100,0	5,5
	Modelo	94,3	99,5	5,5
		$C_P^0 / C_F^0 = 8$		
25	Experimental	20,6	33,1	60,7
	Modelo	20,2	39,4	95,0
35	Experimental	60,0	72,9	21,5
	Modelo	58,5	72,0	23,1
55	Experimental	96,8	100,0	3,3
	Modelo	96,7	99,9	3,3

Si bien la temperatura de reacción aumenta la conversión del contaminante en ambas reacciones; se debe notar que el sistema foto-Fenton siempre produce una conversión mayor que la reacción de Fenton: un aumento de la conversión experimental del contaminante de 167,4% se alcanzó para la menor temperatura de reacción y la menor relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico (25 °C y $C_P^0 / C_F^0 = 3$). Por otro lado, se observó un incremento de sólo 3,3% en la conversión del ácido fórmico para la más alta temperatura de reacción y la mayor relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / ácido fórmico (55 °C y $C_P^0 / C_F^0 = 8$).

También se estudió la reacción para una relación de concentraciones menor a 3 ($C_P^0 / C_F^0 = 0.5$). En el caso del proceso Fenton, la conversión del ácido fórmico después de 20 min fue de 9,4 % a 25 °C y 18,9 % a 35 °C. Para la reacción foto-Fenton, las conversiones respectivas, fueron de 11,4 % y 24,8 %. Al comparar las reacciones se observa un incremento de las conversiones a 25 y 35 °C de 21,3% y 31,2%, respectivamente. Estos resultados muestran que el aumento de la conversión del ácido fórmico no resultó equivalente al efecto del aumento de la temperatura cuando la cantidad del peróxido de hidrógeno fue menor al requerimiento estequiométrico ($R=1$).

2.2 Reactor solar escala banco

Las concentraciones del compuesto modelo y del peróxido de hidrógeno durante el tratamiento Fenton en un reactor solar se predicen utilizando el modelo cinético antes presentado. Se realizaron experimentos solares a temperatura constante: 25, 35 y 55 °C y se compararon los datos

experimentales con los resultados del modelo del reactor solar escala banco. Este modelo evalúa de manera rigurosa la velocidad volumétrica de absorción de fotones en el reactor solar, considerando las componentes directa y difusa del flujo de radiación solar incidente sobre la ventana del reactor.

2.2.1 Modelo del reactor solar escala banco

El dispositivo experimental se encuentra constituido por un reactor solar escala banco incorporado a un sistema discontinuo con recirculación; como se puede ver en la Figura 2.7. El reactor solar consiste fundamentalmente de un recinto de sección rectangular con una ventana formada por una placa de vidrio por donde ingresa la radiación solar Figura 2.8. El fluido impulsado por la bomba centrífuga a la salida del tanque de almacenamiento circula longitudinalmente por el reactor, atraviesa los intercambiadores de calor y retorna al tanque de almacenamiento.

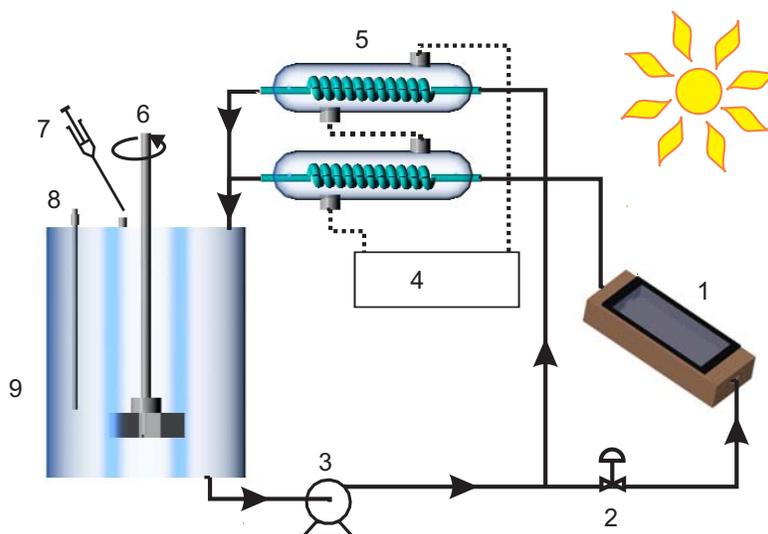


Figura 2.7 Dispositivo solar escala banco. 1) reactor solar, 2) válvula, 3) bomba de circulación, 4) baño termostático, 5) intercambiador de calor, 6) agitador, 7) toma de muestra, 8) termómetro y 9) tanque.

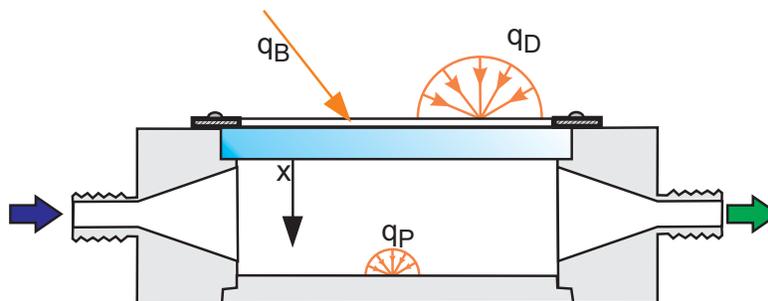


Figura 2.8 Reactor solar: q_B) radiación solar directa, q_D) radiación solar difusa, q_P) radiación desde el fondo del reactor y x) coordenada espacial.

Las condiciones de operación se pueden resumir en: (i) un reactor de volumen menor al tanque, (ii) alta velocidad del flujo de recirculación y (iii) condición de mezclado perfecto en todo el sistema. El balance de materia para este sistema es:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R(x,t) \rangle_{V_R} + \frac{V_{TK}}{V_T} R^T(t) \quad (2.24)$$

con las siguientes condiciones iniciales:

$$C = C^0 \quad t = 0 \quad (2.25)$$

donde V_R , V_{TK} y V_T son los volúmenes de líquido en el reactor, en el tanque y en todo el sistema, respectivamente. El primer término del miembro derecho de la ecuación (2.24) representa la velocidad de reacción foto-Fenton que ocurre en el volumen irradiado en el reactor solar. Por otro lado, el segundo término corresponde a la velocidad de la reacción térmica que tiene lugar en el volumen no irradiado. Las velocidades de reacción requeridas en el balance de materia, $R(x,t)$ y $R^T(t)$, corresponden a las del modelo cinético descrito previamente (ecuaciones (2.3) - (2.5)).

Rossetti et al. (1998) propusieron y verificaron experimentalmente un modelo riguroso del campo de radiación para este fotorreactor solar de placa plana. Los autores asumieron que sólo la absorción de la radiación tiene lugar en el medio de reacción y que la ventana de vidrio fue irradiada con radiación solar directa y difusa. Posteriormente, calcularon la LVRPA y la velocidad de reacción promediada en el volumen de una solución acuosa de oxalato de uranilo, un conocido actinómetro químico, para distintos ángulos cenitales y concentraciones iniciales del actinómetro, y compararon los resultados predichos con los datos experimentales de velocidad de descomposición.

La LVRPA espectral como función de la posición x dentro del reactor solar es:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} \left\{ q_{B,\lambda} T_{B,\lambda} \exp(-\kappa_{\lambda} x / \mu_r) + 2q_{D,\lambda} \frac{n_w^2}{n_a^2} \int_{\mu_{cr}}^1 T_{D,\lambda} \exp(-\kappa_{\lambda} x / \mu) d\mu + 2\rho_b q_{b,\lambda} \left[\int_0^1 \rho_{w-p}(\mu) \exp[-\kappa_{\lambda}(L+x)/\mu] d\mu + \int_0^1 \exp[-\kappa_{\lambda}(L-x)/\mu] d\mu \right] \right\} \quad (2.26)$$

Aquí $q_{B,\lambda}$ y $q_{D,\lambda}$ son el flujo de radiación solar incidente espectral directa y difusa, $q_{p,\lambda}$ el flujo de radiación neta espectral proveniente por reflexión de la pared del fondo del reactor, $T_{B,\lambda}$ y $T_{D,\lambda}$ son las transmitancias directa y difusa, κ_{λ} el coeficiente de absorción volumétrico espectral del complejo $Fe(OH)^{2+}$, L la profundidad del reactor, ρ_p la reflectividad del fondo del reactor, ρ_{w-p} la reflectividad agua - placa de la ventana y $\mu = \cos \theta$. En la ecuación (2.26) se

han definido la transmitancia de la ventana del reactor para la radiación solar directa y difusa:

$$T_{B,\lambda} = \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu_i^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu_r')]\tau_\lambda(\mu_r')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu_r')\rho_{a-p}(\mu_r')\rho_{p-w}(\mu_r')} \quad (2.27)$$

$$T_{D,\lambda} = \frac{[1 - \rho_{a-p}(\mu^*)][1 - \rho_{p-w}(\mu')]\tau_\lambda(\mu')}{1 - \tau_\lambda^2(\mu')\rho_{a-p}(\mu')\rho_{p-w}(\mu')} \quad (2.28)$$

$$\tau_\lambda(\mu') = \exp(-\kappa_{p,\lambda} \frac{e}{\mu'}) \quad (2.29)$$

En las ecuaciones (2.27) - (2.29) ρ_{a-p} y ρ_{p-w} son las reflectividades aire - placa de la ventana y placa de la ventana - agua, respectivamente y $\kappa_{p,\lambda}$ y e son el coeficiente de absorción volumétrico espectral y el espesor de la placa de vidrio.

2.2.2 Efecto de la temperatura en experimentos solares

Radiación solar

Para evaluar los flujos espectrales de radiación solar $q_{B,\lambda}$ y $q_{D,\lambda}$ sobre la ventana del reactor, o bien sobre la superficie de la Tierra, para una atmósfera sin nubes, se ha aplicado el modelo conocido como SPECTRAL2 propuesto por Bird y Riordan (1986). Las predicciones obtenidas por el modelo SPECTRAL2 fueron comparadas con la radiación UV global incidente en la ventana del reactor para cada una de las corridas experimentales. La radiación solar se midió a iguales intervalos de tiempo con un radiómetro Kipp and Zonen CUV3.

La TABLA 2.11 presenta los valores de la radiación ultravioleta incidente predicha con el modelo y medida en la ventana del reactor, correspondientes a los experimentos realizados a 25, 35 y 55 °C. Para cada tiempo se muestran los valores del ángulo cenital (columna 3) y el porcentaje de error en la predicción (columna 6). Se puede observar que el error máximo relativo entre los flujos de radiación teóricos y medidos no es mayor a un 2,3 %. Además, se debe notar que la variación máxima de la radiación UV entre el tiempo inicial y final, medida en la ventana para cada una de las corridas no fue mayor a 3,3 %. Dadas estas condiciones es posible usar un ángulo cenital promediado en el tiempo en la solución numérica del modelo de radiación solar.

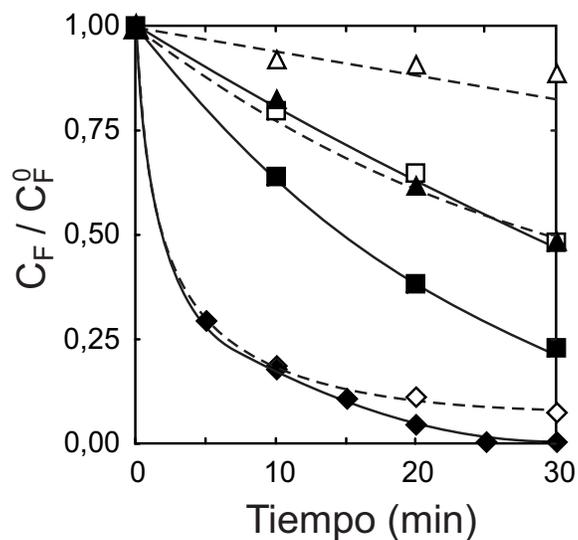
TABLA 2.11 Valores teóricos y medidos de radiación solar UV.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Ángulo cenital (°)	Radiación solar UV (W m ⁻²)		Error (%)
			Mediciones	Predicciones	
25	0	10,5	37,6	38,3	2,0
	10	9,4	37,6	38,5	2,3
	20	8,8	37,8	38,6	2,0
	30	8,7	37,9	38,6	1,9
35	0	11,3	38,0	38,2	0,6
	10	9,9	38,1	38,5	1,0
	20	8,9	39,0	38,6	0,9
	30	8,3	39,3	38,7	1,4
55	0	11,5	37,8	38,2	1,1
	10	10,2	38,2	38,5	0,8
	20	9,1	38,4	38,7	0,6
	30	8,5	39,0	38,7	0,7

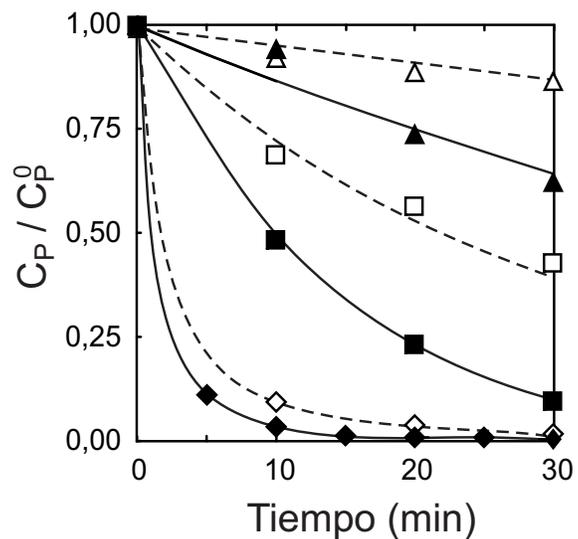
Validación experimental

Las predicciones de las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno en función del tiempo se obtuvieron al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, no lineales, de primer orden, ecuaciones (2.24) - (2.25); las ecuaciones (2.26) - (2.29) para el cálculo de la LVRPA espectral y las expresiones del modelo de Bird y Riordan (1986) para la evaluación de la radiación incidente solar espectral, directa y difusa. Las velocidades de reacción del ácido fórmico y el peróxido de hidrógeno se calcularon con el modelo cinético obtenido con el reactor de laboratorio, ecuaciones (2.3) - (2.5).

La Figura 2.9 muestra los resultados experimentales y teóricos de las concentraciones relativas C_F / C_F^0 y C_P / C_P^0 como una función del tiempo, para los procesos Fenton y foto-Fenton solar y para 25, 35 y 55°C. Se emplearon soluciones de concentración inicial de ácido fórmico de 2 mM y de sulfato férrico de 1 mM (55,85 ppm), una relación de concentración inicial de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico (C_P^0 / C_F^0) de 3 y un ángulo cenital solar promediado en el tiempo ($\langle \theta_z \rangle$) de 9,5°. Para concentraciones relativas mayores a 0,1 de ácido fórmico y 0,03 de peróxido de hidrógeno, los errores relativos no superaron el 8 %.



(a)



(b)

Figura 2.9 Concentraciones relativas experimentales y teóricas en función del tiempo: (a) ácido fórmico, (b) peróxido de hidrógeno. Fenton (- - -), foto-Fenton (-), 25 °C (Δ, \blacktriangle), 35 °C (\square, \blacksquare), 55 °C (\diamond, \blacklozenge).

En este caso, como se presenta en la TABLA 2.12, cuando aumenta la temperatura del medio de reacción, la conversión del ácido fórmico para las reacciones Fenton y foto-Fenton también aumenta. Nuevamente se observa que la radiación incrementa la efectividad del sistema Fenton. Sin embargo, es

importante notar que a la mayor temperatura, el aumento de la conversión del contaminante por irradiación solar, es menos importante. Por ejemplo, el aumento en la conversión experimental del ácido fórmico a los 20 min de reacción fue de 186,0, 74,0 y 7,4 % a 25, 35 y 55 °C, respectivamente.

TABLA 2.12 Fotorreactor solar escala banco: Comparación entre conversiones porcentuales Fenton y foto-Fenton (t = 20 min).

Temperatura (°C)		Fenton	Foto-Fenton	Incremento (%)
25	Experimental	13,5	38,5	186,0
	Modelo	11,9	37,8	217,5
35	Experimental	35,6	61,9	74,0
	Modelo	38,7	61,6	59,4
55	Experimental	89,2	95,8	7,4
	Modelo	89,8	95,1	5,8

2.3 Conclusiones

- Se ha desarrollado un modelo de un fotorreactor de laboratorio para estudiar la cinética y el efecto de la temperatura sobre la degradación del ácido fórmico por los tratamientos Fenton y foto-Fenton. Se determinaron los valores de las energías de activación y de los factores pre-exponenciales entre 25 y 55 °C a partir de experimentos de laboratorio.
- Se propuso un procedimiento de obtención de los parámetros de Arrhenius; de esta manera fue posible efectuar un análisis estadístico de la estimación.
- Las predicciones del modelo del reactor se compararon con los datos experimentales, y se observó una representación satisfactoria de las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno. La

desviación entre las concentraciones teóricas y experimentales se han determinado a través de la raíz del promedio de los residuos relativos al cuadrado. Para todas las condiciones de operación estudiadas, este valor ha sido de 8,2 % para las concentraciones del contaminante modelo.

- El modelo cinético propuesto se utilizó para predecir la degradación del contaminante en un fotorreactor solar de placa plana escala banco en condiciones constantes de temperatura y radiación.
- Los datos experimentales y los valores teóricos demostraron que la radiación UV solar incrementa la efectividad del proceso Fenton. Se observó que cuando la temperatura es baja (25 °C), el aumento de la conversión a los 20 min de reacción es significativo (186,0 %). Sin embargo, para la temperatura más alta estudiada en este trabajo (55 °C), este efecto es bastante menos importante (7,4 %).

Capítulo 3

Efectos combinados de la temperatura y las bajas concentraciones de hierro en el tratamiento de Fenton y foto-Fenton

Se propone un procedimiento para el estudio de las variables experimentales que influyen de manera significativa la degradación Fenton del ácido fórmico: temperatura, radiación, relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante y bajas concentraciones de la sal férrica. Se emplean las herramientas del diseño experimental con la finalidad de evitar la presencia de precipitados de hierro y se determinan las condiciones de operación que excluyen la combinación de altas temperaturas y altas concentraciones de hierro.

Se presenta un modelo cinético que describe la concentración del ácido fórmico, del peróxido de hidrógeno y del hierro durante la reacción. Debido a que se analiza un amplio rango de las condiciones operativas, se consideran algunas reacciones elementales que fueron despreciadas en las expresiones cinéticas usadas en el Capítulo 2. A partir de una regresión no lineal se calcularon los parámetros de la ecuación de Arrhenius según la metodología propuesta en el capítulo anterior.

3.1 Modelo cinético

Debido a que se analiza un amplio rango de las condiciones operativas, se consideran en este estudio algunas reacciones elementales que fueron despreciadas en las expresiones cinéticas usadas en el Capítulo 2. Además, el modelo cinético propuesto describe la concentración del hierro junto a las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno.

El modelo para la degradación Fenton y foto-Fenton del ácido fórmico en solución acuosa, se basa en la secuencia de reacción reportada por Walling y Goosen (1973), Pignatello (1992) y De Laat y Gallard (1999). El esquema de reacción presentado en la TABLA 3.1 comprende catorce (14) etapas de reacción, que involucran reacciones de iniciación, propagación y terminación.

Este esquema considera un mecanismo clásico de radicales libres para la reacción de Fenton (reacciones 1-10), y las etapas de reacción 11-13 corresponden a las etapas de degradación del compuesto debido al ataque de los radicales $\text{OH}\cdot$. Es importante destacar que la especie oxidante es generada en la reacción 1 y puede ser atrapada por el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el catión ferroso ($\text{Fe}(\text{II})$), como se muestra en las reacciones 3 y 4, respectivamente. Estas reacciones compiten con la degradación del compuesto orgánico.

La irradiación de la solución aumenta la velocidad de descomposición debido al incremento de los radicales hidroxilo y de $\text{Fe}(\text{II})$ en el sistema de reacción a través de la etapa irradiada (reacción 0). Esta etapa considera la presencia del complejo del hierro $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que es la especie predominante

en una solución acuosa del catión férrico a pH 3 y 20 °C (Faust y Hoigné, 1990).

TABLA 3.1 Esquema de reacción de la degradación del ácido fórmico

Número	Etapas de reacción	Constantes
0	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	$\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$
1	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	k_1
2	$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	k_2
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	k_3
4	$\text{Fe(II)} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$	k_4
5	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_5
6	$2\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	k_6
7	$2\text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	k_7
8	$\text{HO}_2^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	k_8
9	$\text{Fe(III)} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	k_9
10	$\text{Fe(II)} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2$	k_{10}
11	$\text{HCOOH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	k_{11}
12	$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2^\bullet$	k_{12}
13	$\text{CO}_2^{\bullet-} + \text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{CO}_2$	k_{13}

Un efecto importante que se debe considerar en el tratamiento foto-Fenton es el aumento de los precipitados de hierro, hidróxidos insolubles de hierro (III), que producen un barro indeseable en las aplicaciones tecnológicas. A la vez que desfavorecen la velocidad de la reacción por la generación de estas especies que son menos reactivas (Pignatello et al., 2006). La aparición

de estos precipitados se debe fundamentalmente al aumento del pH y de la temperatura del medio, lo que se ve favorecido en soluciones concentradas de hierro (Sapieszko et al., 1977).

Una posibilidad es trabajar con concentraciones de hierro en la que se produzca un comportamiento cíclico del compuesto por medio de las reacciones 1 y 2 del esquema; es común que se lo denomine comportamiento catalítico del hierro. Teniendo en cuenta que la reacción de oxidación del Fe(II) es mucho más rápida que la de reducción del Fe(III), el uso de bajas concentraciones favorecería este comportamiento. Además, se conoce que en soluciones muy diluidas de hierro se minimiza la presencia de precipitados (Sapieszko et al., 1977) como así también la captación de los radicales por el Fe(II), reacción 4 (Pignatello et al., 2006).

Por otra parte, se conoce que el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de las reacciones oscuras o térmicas. Tal efecto es más beneficioso para las reacciones más lentas a bajas temperaturas tal como la de producción de Fe^{2+} (reacción 1) en el proceso de Fenton (Walling y Goosen, 1975).

3.1.1 Velocidades de reacción

Las expresiones matemáticas de velocidad de reacción para el ácido fórmico, el peróxido de hidrógeno y los cationes de hierro (Fe^{2+} y Fe^{3+}) resultan al aplicar las siguientes hipótesis: (i) aproximación de pseudo estado estacionario para los radicales altamente reactivos ($\text{OH}\cdot$, $\text{CO}_2\cdot^-$, $\text{HO}_2\cdot$); (ii) las reacciones de terminación radical-radical son despreciadas respecto a las

reacciones de propagación; (iii) el oxígeno se encuentra en exceso; (iv) la reacción del radical carboxilo con Fe(III) no es considerada (Duesterberg et al., 2005) y (v) la reacción 5 es despreciada (Pignatello et al., 2006). Con estas suposiciones se obtienen las siguientes expresiones de las velocidades de reacción (en el Apéndice A se describe con más detalle el procedimiento de obtención de las expresiones),

$$\begin{bmatrix} R_F(x,t) \\ R_P(x,t) \\ R_{Fe^{2+}}(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_F^T(t) \\ R_P^T(t) \\ R_{Fe^{2+}}^T(t) \end{bmatrix} + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \begin{bmatrix} -\frac{1}{\delta} \\ \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{\gamma}{\xi}\right) \\ \frac{2\gamma}{\delta\xi} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

donde

$$\gamma = K_3 \frac{C_P}{C_F} + 1; \quad \delta = \gamma + K_4 \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_F}; \quad \xi = K_5 \frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{Fe^{3+}}} + 1 \quad (3.2)$$

En las ecuaciones (3.1) y (3.2) $\bar{\Phi}_{Fe(II)}$ es el rendimiento cuántico primario promediado en las longitudes de onda, $e_{\lambda}^a(x,t)$ es la velocidad volumétrica local espectral de absorción de fotones (LVRPA), K_i son los parámetros cinéticos, y C_F , C_P , $C_{Fe^{2+}}$ y $C_{Fe^{3+}}$ son las concentraciones del ácido fórmico, del peróxido de hidrógeno y del catión ferroso y férrico, respectivamente. La concentración del ión férrico como función del tiempo, se calcula con la diferencia entre la concentración inicial del ión férrico ($C_{Fe^{3+}}^0$) y la concentración instantánea del ión ferroso ($C_{Fe^{2+}}$):

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{Fe}^{3+}}^0 - C_{\text{Fe}^{2+}} \quad (3.3)$$

Debe notarse que la ecuación (3.1) puede escribirse en forma matricial de la siguiente manera:

$$\mathbf{R}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{R}^T(t) + \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(\mathbf{x}, t) \mathbf{\Gamma}(t) \quad (3.4)$$

La expresión matemática de la velocidad de reacción térmica (primer término en el miembro derecho de la ecuación (3.1) ó (3.4)), resulta:

$$\begin{bmatrix} R_{\text{F}}^T(t) \\ R_{\text{P}}^T(t) \\ R_{\text{Fe}^{2+}}^T(t) \end{bmatrix} = -C_{\text{P}} \left\{ \frac{K_2 C_{\text{Fe}^{2+}}}{\delta} \begin{bmatrix} 1 \\ \delta - 1 + \frac{\gamma}{\xi} \\ 2 \left(\delta - \frac{\gamma}{\xi} \right) \end{bmatrix} + \frac{K_1 C_{\text{Fe}^{3+}}}{\xi} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -2 \end{bmatrix} \right\} \quad (3.5)$$

Los parámetros cinéticos de las ecuaciones (3.1) y (3.5) están definidos por las relaciones de las constantes cinéticas del esquema de reacción (TABLA 3.1), según:

$$K_1 = k_1; \quad K_2 = k_2; \quad K_3 = \frac{k_3}{k_{11}}; \quad K_4 = \frac{k_4}{k_{11}}; \quad K_5 = \frac{k_{10}}{k_9} \quad (3.6)$$

3.2 Modelo del reactor

El aparato experimental es el fotorreactor tanque discontinuo que se explica en detalle en el Capítulo 2. El balance de materia y las condiciones iniciales para el ácido fórmico, el peróxido de hidrógeno y el ión ferroso están dados por las siguientes ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden:

$$\frac{d\mathbf{C}(t)}{dt} = \mathbf{R}^T(t) + \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \left\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \right\rangle_{V_R} \Gamma(t) \quad (3.7)$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 \quad t = 0 \quad (3.8)$$

La velocidad volumétrica de absorción de fotones promediada en el volumen del reactor debe ser evaluada y reemplazada en el segundo término del miembro de la derecha en la ecuación (3.7). Según lo enunciado en el Capítulo 2, la expresión de la velocidad volumétrica de absorción de fotones tiene la siguiente forma para este fotorreactor

$$e_{\lambda}^a(x,t) = \kappa_{i,\lambda}(t) q_{p,\lambda} f_{\lambda} \exp[-\kappa_{T,\lambda}(t) x] \quad (3.9)$$

Como la sección transversal es uniforme, el promedio de la LVRPA en el volumen resulta de hacer el promedio sobre la longitud del reactor (L):

$$\left\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \right\rangle_{V_R} = \frac{1}{L} q_{p,\lambda} \sum_{\lambda} f_{\lambda} \left[1 - \exp\left(-\kappa_{\text{Fe(OH)}^{2+},\lambda}(t) L\right) \right] \quad (3.10)$$

3.3 Estrategia experimental

Las variables consideradas en el diseño de experimentos y su rango de aplicación son: (i) temperatura de reacción, T (°C) = [20; 55]; (ii) concentraciones iniciales de la sal férrica, $C_{\text{Fe}^{3+}}^0$ (ppm) = [1; 9]; (iii) relaciones iniciales de las concentraciones de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico, R = [0.5; 3] y (iv) radiación en dos niveles, Rad = [0 1]. Se estudió un amplio rango de R , de tal manera de abarcar concentraciones de peróxido de hidrógeno superiores e inferiores a las requeridas según consideraciones estequiométricas (siendo $R = 1$ la relación estequiométrica teórica). Respecto a

los niveles de radiación, corresponden a condiciones de irradiación (reacción foto-Fenton) y oscuras (reacción Fenton).

Como se explicó previamente debe evitarse la precipitación del hierro durante los experimentos. Por lo tanto, la combinación de altas concentraciones de hierro y altas temperaturas fueron descartadas en el diseño de experimentos (se ha realizado una serie de experimentos sencillos, mostrados en el Apéndice B, para determinar el límite experimental). Para contemplar estas condiciones se adoptó un diseño D-optimal en la selección de las condiciones experimentales. Este diseño ha sido empleado en los casos en los que no es posible cualquier combinación de las variables de estudio; o bien cuando se debe limitar la cantidad de experimentos (Bourguignon et al., 1994; Carlson, 2004 y García et al., 2005). Una breve introducción se presenta a continuación.

3.3.1 Diseño de experimentos

Los modelos dinámicos son ampliamente usados en muchas disciplinas de la ingeniería. En general consisten en modelos paramétricos no lineales que dan una descripción matemática precisa del sistema en estudio. Estos modelos detallados pueden ser usados en un amplio rango de condiciones con diversos fines, tales como mejora de un producto, proceso, rendimiento de una planta a través de su aplicación en el diseño, control y/u optimización.

Si bien desarrollar tales modelos es una actividad muy valiosa, los experimentos para obtener los datos requeridos por los mismos puede ser una actividad costosa en tiempo y dinero. Por lo tanto existe la necesidad de usar métodos sistemáticos de desarrollo de modelos que minimicen el costo de materiales, análisis y tiempo para maximizar la calidad de la información

obtenida desde cualquier experimento. Los modelos emplean conocimientos previos tales como leyes físicas, biológicas o químicas. Estas leyes determinan la estructura del modelo. Estos modelos contienen parámetros que tienen significado físico, y si es posible determinar su valor.

De manera general, se utilizan procedimientos que consisten en: i) obtener un modelo paramétrico para el sistema en estudio; ii) proponer un diseño de experimentos empleando información del modelo; iii) estimar los parámetros del modelo usando los datos experimentales obtenidos según las condiciones diseñadas; iv) verificar la precisión del modelo (error del modelo) y v) repetir el procedimiento hasta satisfacer cierto grado de precisión en las predicciones del modelo. Un punto clave de este procedimiento es el diseño de experimentos para ganar “información óptima” desde el aparato experimental que está siendo modelado.

En particular, el diseño de experimentos considera cómo se seleccionan: las respuestas dependientes constantes y variables en el tiempo, las condiciones iniciales, cantidad de experimentos, duración del experimento y tiempos de muestreo, para generar la máxima cantidad de información que permita estimar los parámetros con la mayor precisión (Asprey y Macchietto; 2000; Benabbas et al., 2005).

Método

En esta tesis se plantea una estrategia simple para la determinación de las condiciones de operación en los experimentos a partir de información de bibliografía y el criterio D-optimal.

En el estudio teórico se obtuvo el modelo donde las variables de respuesta son las concentraciones del contaminante, peróxido de hidrógeno e ión ferroso. Las condiciones experimentales a definir son: duración de la corrida, tiempos de muestreo, relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico, temperatura de reacción, nivel de radiación, y concentración inicial de la sal férrica.

Se conoce que existe una relación no-lineal entre la degradación de un contaminante y las variables propias del tratamiento Fenton, tales como: R, T y $C_{Fe^{3+}}^0$. También se sabe que existen restricciones experimentales en la combinación de temperaturas y concentraciones de hierro (III), dadas por la aparición de los precipitados de hierro.

En experimentos exploratorios se ha definido una duración de 120 min y la imposibilidad de emplear la combinación de altas temperaturas y altas concentraciones de hierro. Respecto a la distribución del muestreo se determina la toma de muestra en iguales intervalos de tiempo. Por lo tanto, el diseño queda limitado a las condiciones de operación para el tratamiento Fenton.

La matriz experimental se va a definir a través de una metodología del diseño de experimentos denominado criterio óptimo (D-Optimal Design).

Diseño D-Optimal

Este diseño se ha empleado en casos en los que cualquier combinación de los valores de las variables experimentales no es posible y/o el número de experimentos es limitado (Le Garrec et al., 1997; Bourguignon et al., 1994; Carlson, 2004; García et al., 2005); también este tipo de criterio ha sido

empleado en la obtención de puntos experimentales para estimación de parámetros en modelos no lineales (Box, 1971; Atkinson et al., 1998; Benabbas et al., 2005; Xiao y Vien, 2004; Rodríguez y López, 2005).

Se selecciona un número de puntos candidatos desde una grilla sobre el dominio experimental completo y el número de experimentos (N). Por último, según el criterio de calidad se determina el conjunto de N experimentos que cumplen dicho criterio.

Un diseño D-optimal es el que maximiza el determinante de la matriz de información de Fisher, $\mathbf{X}^T \mathbf{X}$.

Para una forma general de un modelo,

$$y = f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta}) + \varepsilon \quad (3.11)$$

donde y es la variable dependiente o respuesta, f es la función matemática y ε es el error experimental. La función matemática, f , depende de n variables predictoras (o independientes) \mathbf{x} y p parámetros $\boldsymbol{\beta}$. Generalmente, un diseño de N experimentos puede ser representado por una matriz de $N \times n$, denominada matriz de información de Fischer o de diseño (\mathbf{X}). La regresión por mínimos cuadrados es uno de los mejores métodos de estimación de parámetros donde el error experimental está normalmente distribuido con media cero y variancia muestral σ^2 .

Los estimadores de mínimos cuadrados son obtenidos al seleccionar los valores de $\boldsymbol{\beta}$ que minimicen la suma de los residuos al cuadrado:

$$S^2(\boldsymbol{\beta}) = \sum_N [y - f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta})]^2 \quad (3.12)$$

donde y es la respuesta observada.

La precisión de la estimación de los parámetros, es medida por la variancia y covariancia, y calculada con la matriz $(X^T X)^{-1} \sigma^2$. La variancia muestral s^2 (estimador de la variancia poblacional σ^2), puede ser estimada por

$$s^2 = \frac{S^2(\beta)}{N - p} \quad (3.13)$$

Como puede observarse la precisión de la estimación de los parámetros depende de la matriz de información $(X^T X)$ y por lo tanto de la matriz de dispersión $(X^T X)^{-1}$.

Para generar el diseño se emplea un algoritmo iterativo implementado en MATLAB, que calcula los valores de la matriz de información que maximiza su determinante. Se debe especificar (i) la grilla sobre el dominio experimental; (ii) el número de experimentos; (iii) el orden del modelo y (iv) las restricciones.

Se seleccionaron la siguiente grilla y restricciones:

$$X_i = [-1 : 1/16 : 1] \quad (i = 1, 2, 3, \text{ y } 4) \quad (3.14)$$

$$X_1 + X_2 < 1 \quad \text{y} \quad X_4 = [1 \quad -1] \quad (3.15)$$

donde X_1, X_2, X_3, X_4 son las variables codificadas que corresponde a los valores de temperatura, concentraciones iniciales de la sal férrica, relaciones iniciales de las concentraciones de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico y niveles de radiación. Se adoptó un modelo cuadrático con interacciones y un número mínimo de experimentos.

En la TABLA 3.2 se presenta el programa experimental obtenido con el método propuesto. Se reportan también las conversiones porcentuales del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno después de 120 min de reacción en

las últimas columnas de la tabla. En la Figura 3.1 se muestra una representación esquemática del diseño propuesto.

TABLA 3.2 Variables codificadas, condiciones de operación y conversiones porcentuales de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico (t = 120 min)

N	Variables codificadas				T (°C)	R	C _{Fe(III)} ⁰ (ppm)	Rad	X _P (%)	X _F (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄						
1	-1	1	-1	-1	20	3	1	0	2,9	5,6
2	-1	1	-1	-1	20	3	1	0	1,4	3,8
3	-1	-1	-1	1	20	0,5	1	1	71,5	34,8
4	1	-1	-1	1	50	0,5	1	1	96,7	54,9
5	-1	-1	-1	-1	20	0,5	1	0	3,1	4,2
6	-1	-1	1	-1	20	0,5	9	0	16,3	5,4
7	1	-1	-0,125	-1	50	0,5	4,5	0	82,0	38,9
8	-1	1	-1	1	20	3	1	1	49,3	81,0
9	0,125	1	-1	1	36,9	3	1	1	85,3	98,0
10	1	1	-1	-1	50	3	1	0	64,7	96,2
11	-1	1	1	-1	20	3	9	0	17,1	26,8
12	-1	1	1	1	20	3	9	1	92,6	97,6
13	1	0	-1	-1	50	1,75	1	0	70,7	69,6
14	0,375	1	0,500	-1	40,6	3	7	0	75,1	93,5
15	1	1	-0,125	1	50	3	4,5	1	98,6	95,9
16	0	-1	-1	-1	35	0,50	1	0	19,9	6,2
17	-0,130	0	1	-1	33,1	1,75	9	0	59,8	70,5
18	-0,130	-1	1	1	33,1	0,50	9	1	98,2	43,1
19	-1	0,125	-0,250	1	20	1,90	4,5	0	8,6	15,7
20	-1	-1	0,125	1	20	0,5	5,5	1	94,3	51,2

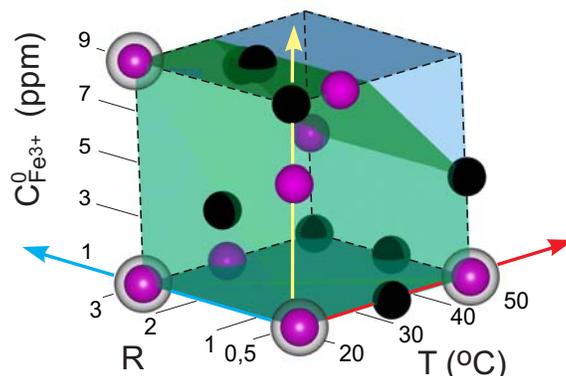


Figura 3.1 Diseño de experimentos. Experiencias (●) oscuras e (●) irradiadas.

3.3.2 Experimentos

La radiación incidente en el fotorreactor de laboratorio (descrito en el Capítulo 2) proviene de una lámpara tubular fluorescente Philips TL K 40W/09. Las características principales de lámpara se resumen en la TABLA 3.3.

TABLA 3.3 Característica de la lámpara

Lámpara Philips TL K 40W/09		
Potencia nominal	40	W
Potencia de salida: $315 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$	6,6	W
Diámetro nominal	3,8	cm
Longitud nominal	61	cm

En los experimentos cinéticos se sigue el mismo procedimiento explicado en el Capítulo 2. Sin embargo, en este caso la muestra es filtrada con filtro de nylon de $0,22 \mu\text{m}$ y dividida en cuatro alícuotas para mediciones de: carbono orgánico total, hierro (II), hierro total y peróxido de hidrógeno.

Las muestras para determinación de peróxido de hidrógeno y Fe(II) son pre-tratadas con bifluoruro de amonio (Chen y Pignatello, 1997; Kirk y

Namasivayam, 1983), para Fe total con ácido ascórbico (Gernjak, 2006) y para ácido fórmico con sulfito de sodio (Rossetti et al., 2002). Cuando las muestras son usadas para analizar Fe, la medición se realiza en el momento empleando el método colorimétrico de la 1,10-fenantrolina ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 510 nm (APHA, 1995).

3.4 Resultados

3.4.1 Regresión de parámetros

Se utiliza un algoritmo Newton Gauss - Marquardt para resolver el problema de mínimos cuadrados no lineales que estima los parámetros de Arrhenius: el factor pre-exponencial (**A**) y la energía de activación (**E**).

Los valores teóricos se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (3.7) - (3.8) empleando un algoritmo para problemas rígidos (o stiff). Para calcular el campo de radiación en el reactor se evaluó el flujo neto en la pared del fondo del fotorreactor empleando mediciones actinométricas y se determinó el siguiente valor: $q_p = 1,59 \times 10^{-8} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (según los cálculos explicados en el Apéndice C). Las absorptividades espectrales de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ fueron obtenidas por Faust y Hoigné (1990), el rendimiento cuántico primario promedio ($\bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} = 0,21 \text{ Einstein mol}^{-1}$) por Bossmann et al. (1998) y Pozdnyakov et al. (2000), y la distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara es provista por el fabricante.

Con la finalidad de preservar el significado estadístico de la regresión, se introdujo la ecuación de Arrhenius en las expresiones de velocidades de reacción y todos los parámetros fueron estimados en forma directa y simultánea

usando el conjunto completo de datos experimentales, según lo descrito previamente en el Capítulo 2. Las concentraciones experimentales empleadas en el cálculo corresponden a las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno en reacciones Fenton y del ácido fórmico, el peróxido de hidrógeno y el catión ferroso en reacciones foto-Fenton. Se emplea tal criterio debido a la dificultad en la medición del hierro (II) en experimentos Fenton, fundamentalmente por tratarse de concentraciones muy bajas y por presentarse la dificultad de “congelar” la reacción para facilitar la determinación analítica.

En primera instancia se realizó una determinación de los parámetros cinéticos a temperatura constante; luego, empleando estos valores como valores iniciales, se optimizó el conjunto completo de datos experimentales. Los resultados obtenidos se muestran en la TABLA 3.4.

TABLA 3.4 Estimadores finales de los parámetros modificados e intervalo de confianza de 95 % (IC)

Parámetro D	Estimadores finales	IC	Parámetro B	Estimadores finales	IC
D ₁	-4,66	± 0,16	B ₁	41,56	± 4,05
D ₂	2,98	± 0,19	B ₂	14,32	± 4,01
D ₃	-2,08	± 0,12	B ₃	-0,09	± 3,07*
D ₄	-3,79	± 0,79	B ₄	3,68	± 18,31*
D ₅	1,53	± 0,27	B ₅	-12,22	± 6,46

* estos intervalos incluyen al valor cero como parámetro

Los parámetros B₃ y B₄ son relativamente bajos en comparación con los valores de B₁ y B₂, y pueden valer cero, por lo que en una regresión posterior se los despreció. En base a un análisis de sensibilidad, B₅ no fue considerado

por tener poca incidencia en los resultados. Por lo tanto, posteriormente se despreció el efecto de la temperatura para estos parámetros obteniéndose los valores que se muestran en la TABLA 3.5. La evaluación de las diferencias entre los datos teóricos y experimentales, según el criterio presentado en el Capítulo 2 (ecuaciones (2.22) y (2.23)), se muestra en la TABLA 3.6.

TABLA 3.5 Valores estimados de los parámetros de Arrhenius

Parámetros transformados			Parámetros de Arrhenius		
D ₁	-4,60	±0,15	A ₁	1,38 x 10 ¹⁷	(M ⁻¹ s ⁻¹)
D ₂	3,12	±0,23	A ₂	1,92 x 10 ⁹	(M ⁻¹ s ⁻¹)
D ₃	-2,08	±0,12	A ₃	0,12	(-)
D ₄	1,75	±0,30	A ₄	5,76	(-)
D ₅	-3,35	±0,70	A ₅	0,035	(-)
B ₁	44,07	±3,87	E ₁	112,87	(kJ mol ⁻¹)
B ₂	18,26	±1,85	E ₂	46,76	(kJ mol ⁻¹)

TABLA 3.6 Raíz del promedio de los residuos absolutos y relativos al cuadrado

Compuesto	Fenton		Foto-Fenton	
	RMSE (mM)	NRMSE (%)	RMSE (mM)	NRMSE (%)
Ácido fórmico (>0,1mM)	0,03	3,35	0,05	5,46
Peróxido de hidrógeno (>0,08mM)	0,04	3,69	0,07	6,83
Fe ²⁺	-	-	0,02	23,00
Total	0,035	3,52	0,05	11,76
	0,045 mM-7,64 (%)			

La Figura 3.2 muestra las concentraciones estimadas respecto a las medidas para los experimentos Fenton y foto-Fenton. Los símbolos

corresponden a las concentraciones de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y catión ferroso obtenidos para las diferentes condiciones de operación y tiempos de reacción. Se puede observar un buen acuerdo entre los resultados simulados y los datos experimentales; el valor de la raíz del promedio de los residuos relativos al cuadrado (NRMSE) es de 3,52 % para experimentos Fenton y 11,76 % para el caso de la reacción foto-Fenton. Fueron consideradas en este cálculo todas las concentraciones mayores a 0,1 mM de ácido fórmico y 0,08 mM de peróxido de hidrógeno. El NRMSE para todas las corridas Fenton y foto-Fenton de este capítulo fue de 7,64 %.

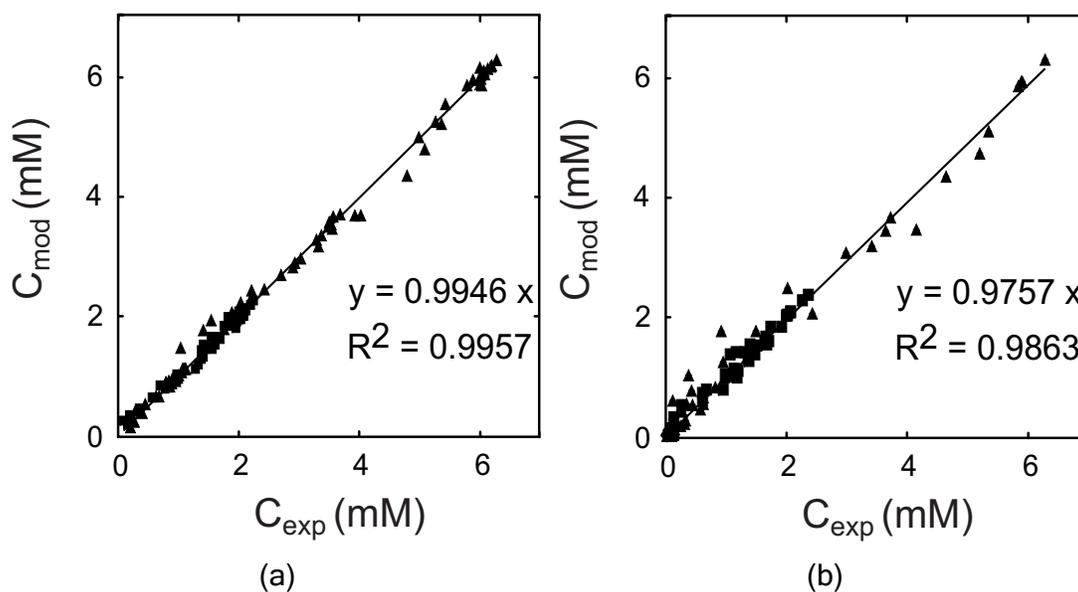


Figura 3.2 Concentraciones teóricas respecto a concentraciones experimentales; (a) reacción Fenton y (b) reacción foto-Fenton para: (▲) peróxido de hidrógeno, (◆) Fe (II) y (■) ácido fórmico.

3.4.2 Degradación del ácido fórmico

Las predicciones del modelo y los resultados experimentales de las concentraciones del ácido fórmico en función del tiempo, para los sistemas Fenton y foto-Fenton, se comparan para las distintas concentraciones de la sal férrica, relaciones molares iniciales del peróxido de hidrógeno respecto al ácido fórmico y temperaturas de reacción.

El efecto producido por distintas concentraciones iniciales de la sal férrica sobre las velocidades de degradación del contaminante se puede demostrar por experimentos realizados a 20 °C y R = 3. La Figura 3.3 muestra las predicciones del modelo y los datos experimentales de la evolución de la concentración relativa del ácido fórmico, para los procesos Fenton y foto-Fenton, para dos concentraciones iniciales de hierro (III) (1 y 9 ppm). Bajo las condiciones de operación adoptadas, se puede observar que: (i) el sistema foto-Fenton predice una conversión del contaminante orgánico 1300 y 265 % mayor que la obtenida con el sistema de Fenton para $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 1$ y 9 ppm, respectivamente. Estos valores se obtienen al comparar las conversiones a los 120 min de reacción que se muestran en la TABLA 3.2.

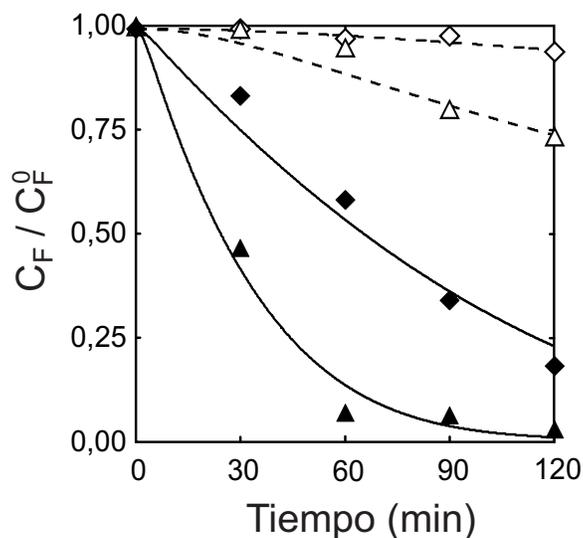


Figura 3.3 Concentraciones teóricas y experimentales del ácido fórmico en el tiempo, para $C_F^0 = 2.0$ mM, 20 °C y $R = 3$; $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm (◇, ◆) y 9 ppm (△, ▲). Fenton (- - -) y foto-Fenton (—).

La Figura 3.4 muestra las predicciones del modelo y los datos experimentales de concentraciones relativas de ácido fórmico en experimentos oscuros e irradiados, para una concentración inicial del ión férrico de 1 ppm y dos relaciones molares iniciales de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico ($R = 0,5$ y 3). Se debe notar que para $R = 0,5$, la cantidad de peróxido de hidrógeno se encuentra por debajo de los requerimientos estequiométricos ($R = 1$). Como debería esperarse para estas condiciones de operación, la conversión de ácido fórmico producida por la reacción de Fenton es muy baja. Además, debido a la baja concentración de la sal férrica empleada ($C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm) un incremento de R de $0,5$ a 3 produce un aumento poco significativo de la conversión Fenton. De manera contraria, siempre para estas bajas concentraciones de hierro, el

sistema foto-Fenton produce moderadas y altas conversiones: $X_F = 35\%$ para $R = 0,5$ y $X_F = 81\%$ para $R = 3$.

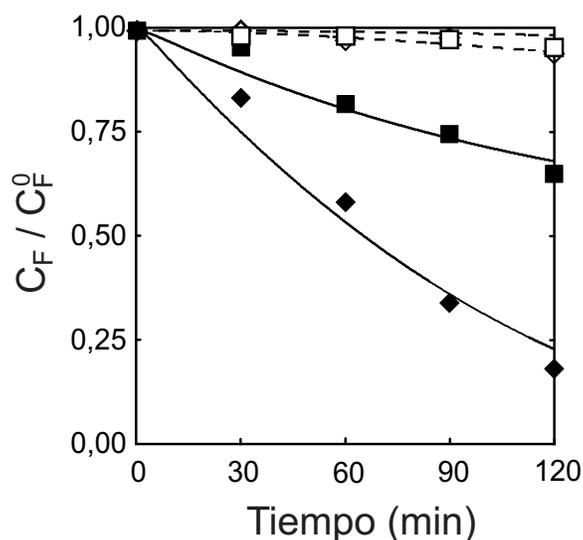


Figura 3.4 Concentraciones teóricas y experimentales de ácido fórmico en el tiempo, para $C_F^0 = 2.0$ mM, $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm; $R = 0.5$ (□, ■) y 3 (◇, ◆). Fenton (---) y foto-Fenton (—).

En la Figura 3.5 se muestra una gráfica 3-D de las conversiones del ácido fórmico (después de 60 min de reacción) en función de las temperaturas de reacción y las concentraciones del ión férrico. Se representan los resultados predichos y experimentales para los sistemas Fenton y foto-Fenton para una relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico igual a 3. Cabe destacar que para temperaturas bajas e intermedias, la reacción foto-Fenton siempre produce mayores conversiones que las obtenidas con el sistema Fenton; por ejemplo, como se mencionó anteriormente, un aumento de la conversión experimental del contaminante de 265 % es alcanzada para $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $C_{Fe^{3+}}^0 = 9$ ppm. Sin embargo, cuando la temperatura se

incrementa, el aumento de la conversión del contaminante se reduce y para los valores más altos de las temperaturas de reacción este aumento en la conversión es prácticamente despreciable.

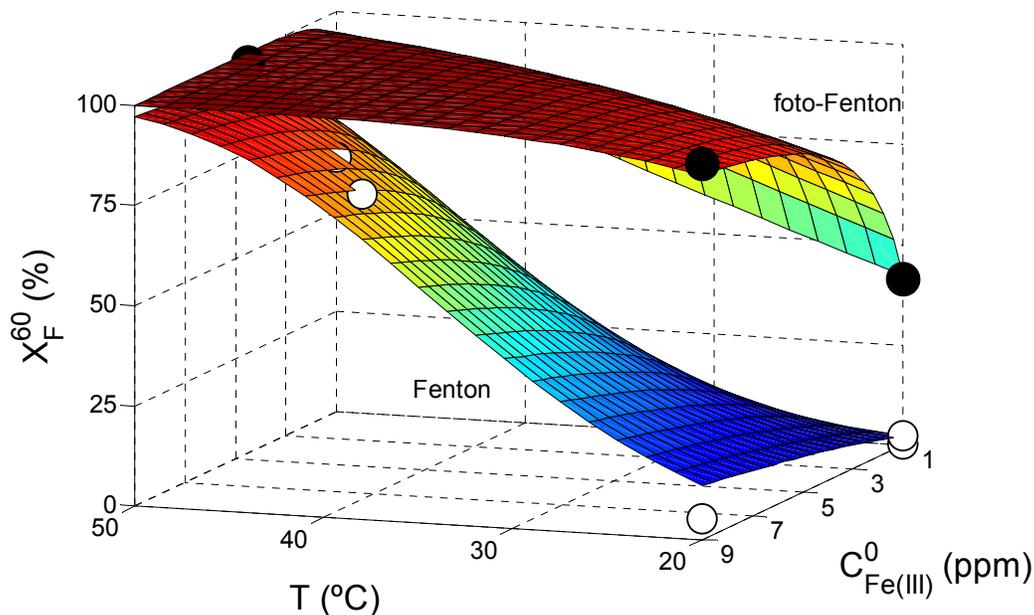


Figura 3.5 Conversiones predichas y experimentales a los 60 min en función de las temperaturas de reacción y las concentraciones iniciales de hierro (III) y $R = 3$. Fenton (○) y foto-Fenton (●).

Se conocen efluentes que tienen elevada temperatura debido a las condiciones normales de salida del proceso, según los resultados obtenidos, se puede enunciar que en estas condiciones un tratamiento Fenton es suficiente para degradar los contaminantes; no es necesario un gasto adicional en energía para proveer al tratamiento de radiación (proceso foto-Fenton). El efluente de la industria textil, es un ejemplo, tiene una temperatura entre 60 y 90 $^{\circ}\text{C}$ al final del proceso de coloración y ya ha sido reportado el efecto

beneficioso de la temperatura en el tratamiento foto-Fenton del mismo (Rodríguez et al., 2002).

Otro efecto importante se observa cuando la concentración inicial del ión férrico es modificada a temperaturas bajas o intermedias. Se puede ver que el aumento de la $C_{Fe^{3+}}^0$ favorece de manera significativa la conversión del contaminante.

La Figura 3.6 muestra las conversiones del ácido fórmico teóricas y experimentales en función de la variación de la temperatura y de la concentración inicial del hierro férrico en experimentos Fenton y foto-Fenton para $R = 0,5$ y 3 . Se observa un buen acuerdo entre el modelo y los valores experimentales para todas las condiciones de operación. Se destaca como para $R = 0,5$ las conversiones Fenton y foto-Fenton son menores que las correspondientes a $R = 3$; para todas las temperaturas y concentraciones de hierro. Además, el efecto de la temperatura para esta relación no es tan importante como lo es para el caso de $R = 3$. Cuando las relaciones de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / contaminante son menores que la relación estequiométrica teórica ($R = 1$) no se puede obtener un alto rendimiento (mayor a 50 %) de las reacciones Fenton y foto-Fenton.

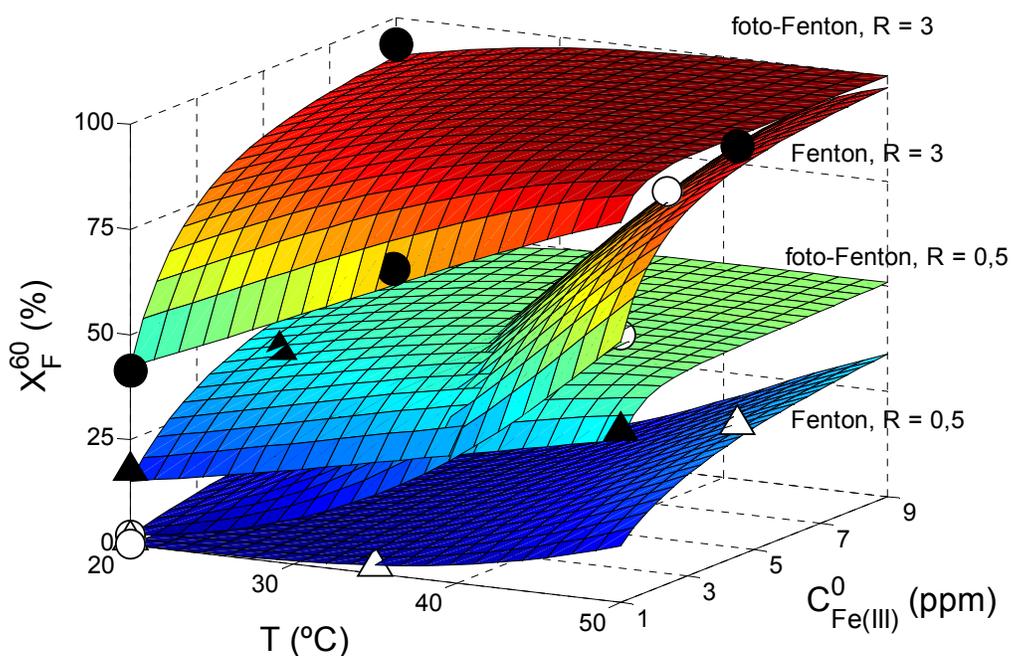


Figura 3.6 Conversiones predichas y experimentales a los 60 min en función de las temperaturas de reacción y las concentraciones iniciales de hierro (III). Para $R = 3$: Fenton (○) y foto-Fenton (●) y $R = 0,5$: Fenton (△) y foto-Fenton (▲).

3.5 Conclusiones

- Se ha validado un modelo cinético para la degradación del ácido fórmico y la estrategia de análisis del tratamiento Fenton y foto-Fenton. El modelo propuesto contempla un amplio rango de temperatura y relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante, dos niveles de radiación y bajas concentraciones de la sal férrica.
- Se estudiaron las condiciones operativas tecnológicamente más convenientes. Con la finalidad de evitar la presencia de precipitados de hierro se determinaron las condiciones de operación que excluyen la

combinación de altas temperaturas y altas concentraciones de hierro. Por tal motivo se empleó un diseño experimental basado en el criterio D-optimal.

- El modelo cinético contempla un amplio rango de temperatura y relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante, dos niveles de radiación y bajas concentraciones de la sal férrica.
- Las desviaciones de las predicciones teóricas respecto a los datos experimentales se han cuantificado a través de la raíz del promedio de los residuos relativos al cuadrado. Para todas las condiciones de operación y compuestos estudiados, este valor fue de 7,64 %.
- A partir de resultados teóricos y experimentales se pudo determinar como el sistema foto-Fenton, a baja temperatura ($T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y $R = 3$, predice una conversión del contaminante orgánico 1300 y 265 % mayor que la obtenida con el sistema de Fenton para $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 1$ y 9 ppm, respectivamente. Además, para la menor concentración inicial del ión férrico (1 ppm) un incremento de R de 0,5 a 3 produce un aumento poco significativo de la conversión Fenton; sin embargo, el sistema foto-Fenton produce moderadas y altas conversiones: $X_F = 35 \text{ } \%$ para $R = 0,5$ y $X_F = 81 \text{ } \%$ para $R = 3$.
- Con el empleo de gráficas 3-D y datos experimentales se pudo analizar el efecto combinado de las variables en las conversiones de degradación del ácido fórmico. Se destacó que para temperaturas bajas e intermedias, la reacción foto-Fenton siempre produce mayores conversiones que las obtenidas con el sistema Fenton, para $R = 3$. Además, cuando la temperatura se incrementa, el aumento de la conversión del contaminante se reduce y para los valores más altos de las temperaturas de reacción este

aumento en la conversión es prácticamente despreciable. Se observó que para $R = 0,5$ las conversiones Fenton y foto-Fenton son menores que las correspondientes a $R = 3$; para todas las temperaturas y concentraciones de hierro. Además, el efecto de la temperatura para esta relación no es tan importante como lo es para el caso de $R = 3$.

- Se pudo ver que bajo los efectos combinados de la temperatura y la radiación se obtuvieron altas conversiones del ácido fórmico aún con bajas concentraciones de hierro, cuando la relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / ácido fórmico fue mayor a 1.

Capítulo 4

Reactor solar escala planta piloto. Aprovechamiento combinado de la radiación solar

Se ha diseñado y construido un reactor solar escala planta piloto, que a diferencia de los comúnmente conocidos, es un dispositivo con un diseño compacto y robusto que aprovecha la radiación fotoquímica y térmica del sol para su aplicación en la descontaminación de aguas por medio de la tecnología foto-Fenton.

Se efectúa una breve descripción de los reactores solares conocidos y se enuncian las principales diferencias respecto al reactor propuesto en esta Tesis para su aplicación en el tratamiento foto-Fenton solar. Además se incluye una descripción del dispositivo.

4.1 Estado de la técnica y problemas a solucionar

En la reacción foto-Fenton el hierro en solución forma complejos con distintas especies que favorecen ya sea la generación de reactivos involucrados en la propagación de la reacción o bien que hacen más eficiente la etapa fotoquímica, posibilitando la evolución de la reacción hasta la degradación completa del contaminante e incluso su mineralización. Se ha estudiado el efecto favorable de la temperatura en la degradación de contaminantes por la reacción foto-Fenton. En vista de estos conceptos se propone un reactor capaz de captar de manera eficiente la energía solar fotoquímica y solar térmica para su aplicación en la degradación de contaminantes por la tecnología foto-Fenton.

Existen diferentes diseños de reactores solares y su aplicación ha sido, en un principio, en la degradación de compuestos por fotocatalisis (Malato et al., 2004; Alfano et al., 2000). Posteriormente se amplió su utilidad al tratamiento foto-Fenton. Como la temperatura no afecta en forma apreciable a los procesos fotocatalíticos los reactores clásicamente usados no acumulan la energía térmica del sol. El reactor solar propuesto, a diferencia de los comúnmente conocidos, es un dispositivo con un diseño compacto y robusto que aprovecha la radiación fotoquímica y térmica del sol.

Es común clasificar a los reactores solares según su capacidad para concentrar la radiación directa del sol como reactores concentradores y no concentradores. Las componentes de la radiación solar incidente sobre una superficie inclinada se pueden clasificar como directa, difusa y reflejada por la "tierra". La radiación directa es la radiación que llega a la superficie de la Tierra

directamente del disco solar; por lo tanto, su dirección es conocida y es la componente factible de ser concentrada. La radiación difusa es el resultado de la interacción con las partículas y gases componentes de la atmósfera y en una forma simplificada se puede considerar que incide en todas las direcciones (isotrópica). Finalmente la radiación reflejada por la “tierra” es la que es reflejada por las superficies próximas a la considerada e incide sobre ésta con distintas direcciones. La radiación global es la que está compuesta por la suma de la radiación directa, difusa y reflejada por la “tierra”. Los reactores no concentradores, en general, son superficies planas y estáticas, orientadas hacia el sol; y los reactores concentradores se caracterizan por estar colocados en el eje o punto focal de una superficie reflectora. Estos últimos pueden estar provistos de un mecanismo de seguimiento solar.

Existen diferentes diseños de reactores solares para tratamiento de aguas, entre los que se encuentran:

- Reactores cilindro-parabólicos (PTCs - Parabolic Trough Collectors): el reactor tubular se encuentra ubicado en el eje focal de concentradores cilindro-parabólicos. Los concentradores están soportados por una plataforma provista de un mecanismo de seguimientos solar (seguimiento en un eje o en dos ejes, Figura 4.1).
- Reactores no concentradores (sistemas de “un sol”, Figura 4.2) son los del tipo: (i) Placa plana o cascada; formados por una placa orientada hacia el sol por la que fluye el agua. El catalizador se fija a la superficie de la placa. Suelen estar abiertos a la atmósfera. Los de flujo de película son una variante. (ii) Placa plana hueca: consiste en dos placas unidas entre las cuales circula el líquido a tratar. (iii) Tubulares: consiste en pequeños tubos conectados en

paralelo y funcionan con flujos más altos que los de placa plana. (iv) Balsa superficial: consiste en un depósito tipo balsa con poca profundidad para permitir que penetre la radiación en todo el volumen del agua existente.

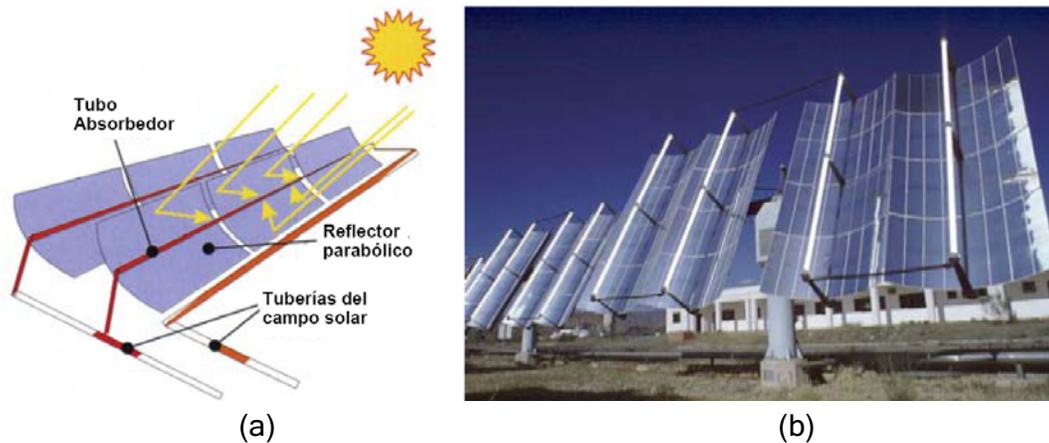


Figura 4.1 Reactor solar cilindro-parabólico con seguimiento en: (a) un eje y (b) dos ejes (Plataforma Solar de Almería, España).

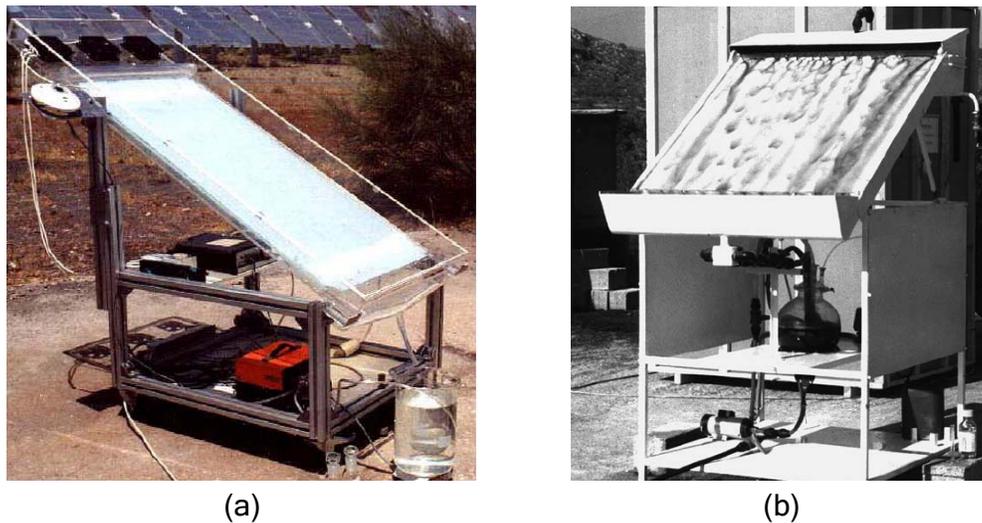


Figura 4.2 Reactores de placa plana: (a) hueca inclinada y (b) en cascada (Plataforma Solar de Almería, España).

- Reactores cilindro-parabólico compuesto, Figura 4.3 (CPCs - Compound Parabolic Collectors): son sistemas estáticos con una superficie reflectante de geometría característica enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico. Tanto la radiación directa como la difusa puede ser captada por la superficie reflectante y distribuida alrededor de la parte externa del tubo reactor; de esta manera gran parte de la superficie del tubo se encuentra irradiada.

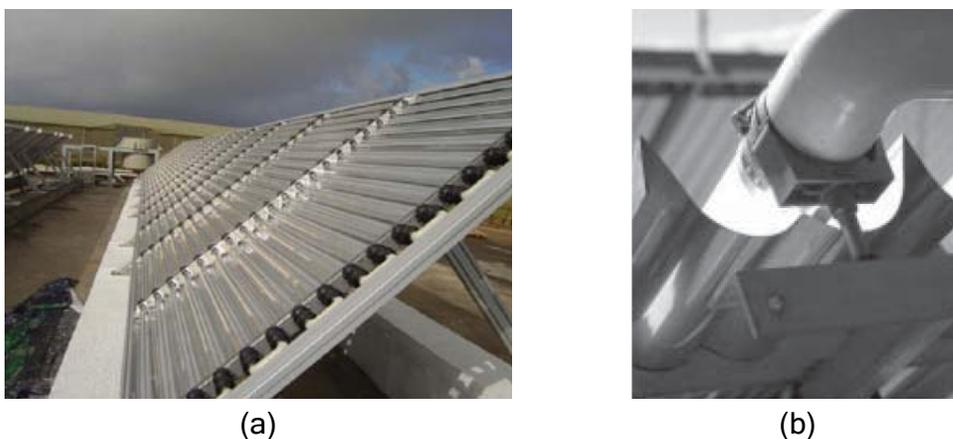


Figura 4.3 (a) Reactor cilindro-parabólico compuesto y (b) captador compuesto.

El reactor propuesto en esta Tesis es un reactor no concentrador de diseño simple y económico. Se ha demostrado que reactores de este tipo resultan más eficientes en las reacciones fotoquímicas, porque permiten captar también la componente difusa de la radiación solar. Esta componente es tan importante como la directa en el rango de longitudes de onda del espectro solar que corresponde a la radiación útil (UV); esto se acentúa si estamos en condiciones de cielo con nubes. A su vez, con dispositivos no concentradores se evitan los mecanismos de seguimiento solar y se puede dejar el equipo estático, lo que resulta en diseños más simples y económicos.

Existen patentes que protegen distintos diseños de reactores solares para descontaminación acuosa: (i) ES 2 148 623 T3 (Benz et al., 1996) describe un reactor solar formado por dos placas planas paralelas provistas de nervios longitudinales que conforman cámaras huecas por donde circula el fluido con el fotocatalizador suspendido o bien fijado a las paredes de las cámaras. Todo el sistema es de material transparente a la radiación solar UV. (ii) US 6633042 B1 (Funken et al., 2003) describe una disposición de tubos transparentes entre los que circula el fluido, sin dispositivo reflector, con la posibilidad de proveer al sistema de radiación artificial desde un arreglo de lámparas posicionadas dentro de los tubos. (iii) US 182792 A1 (Subrahmanyam et al., 2004) describe un reactor de placa plana y lecho fijo. Una capa delgada del catalizador de TiO_2 se encuentra soportada en las superficies expuestas a la radiación, sobre las que fluye el contaminante.

En general estos diseños han sido propuestos también para su empleo en la degradación foto-Fenton, pero no tienen en cuenta en su diseño el aprovechamiento de la radiación solar térmica. Esto constituye una diferencia importante respecto al reactor propuesto ya que la captación de radiación térmica solar es una de sus características fundamentales.

Sagawe et al. (2001) han propuesto un proceso híbrido (ISFH - Insulated Solar Fenton Hybrid) de empleo de la radiación UV-Vis e IR para mejorar la performance del sistema foto-Fenton. Consiste de un reactor solar del tipo CPCs o DSSR (placa plana hueca con nervios transversales) aislado térmicamente y un intercambiador de calor. La corriente que ingresa al sistema es precalentada por la que sale del reactor. En este caso, si bien se considera el aporte de la temperatura, el reactor no presenta modificaciones importantes

en su diseño, más allá de la aislación térmica. Además, se requiere un dispositivo adicional como es el intercambiador de calor para la transferencia de energía.

Existen otros sistemas de empleo integrado de la radiación solar (IR y UV-Vis). En la Figura 4.4 se muestra un diseño compacto que es empleado para favorecer la degradación fotocatalítica de contaminantes y evitar la disminución de la eficiencia de un panel fotovoltaico. El reactor fotocatalítico (ES 2 245 243 B1) está superpuesto al panel fotovoltaico; lo que se pretende es refrigerar la superficie del panel que alimenta la bomba de recirculación (Blanco et al., 2006).

Este dispositivo de acción integrada logra un tratamiento del agua por acción de la radiación y también la captación de la energía térmica del sol. Sin embargo, la finalidad no es la de captar la energía térmica, sino refrigerar a la celda fotovoltaica; por lo que la aislación no está considerada en el diseño del fotorreactor.

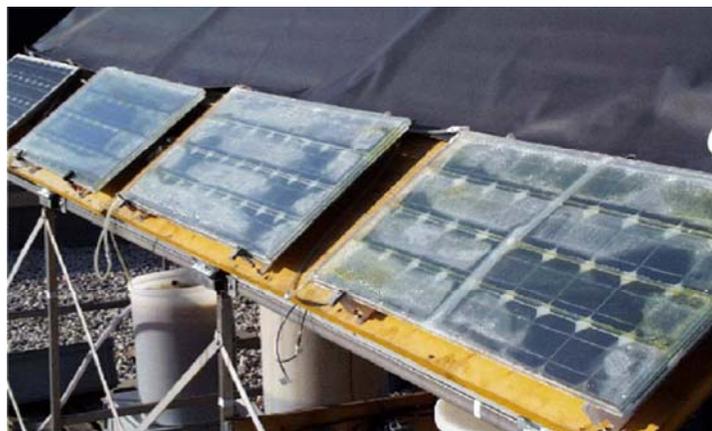


Figura 4.4 Sistema híbrido fotoquímico-fotovoltaico (Plataforma Solar de Almería, España).

De manera distinta a lo descrito previamente, el diseño propuesto busca aumentar la temperatura a valores óptimos para el tratamiento foto-Fenton, por lo que se provee al reactor de una zona inferior de calentamiento, y una superior de calentamiento y reacción fotoquímica. Con un diseño compacto se pretende el aprovechamiento de la radiación térmica de manera combinada a la fotoquímica para favorecer el tratamiento foto-Fenton.

4.2 Descripción detallada

El reactor está formado por un recinto cerrado aislado, dividido en dos zonas por un dispositivo constituido por una placa absorbente con aletas difusoras. En la parte superior se encuentra una ventana que permite el ingreso de la radiación UV-Vis e IR (1 y 2), como se muestra en la Figura 4.5.

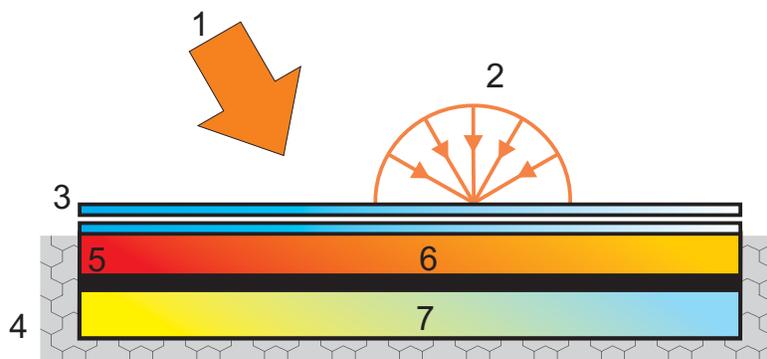


Figura 4.5 Esquema del reactor solar. (1) radiación solar directa (2) radiación solar difusa; (3) ventana; (4) recinto cerrado con aislamiento; (5) placa absorbente; (6) zona superior; (7) zona inferior.

La Figura 4.6 es un despiece del reactor: la bandeja de acero inoxidable aislada, la placa absorbente pintada de negro con aletas difusoras y la ventana constituida de dos placas de acrílico y un marco de aluminio macizo. Los cortes transversal y longitudinal se presentan en la Figura 4.7.

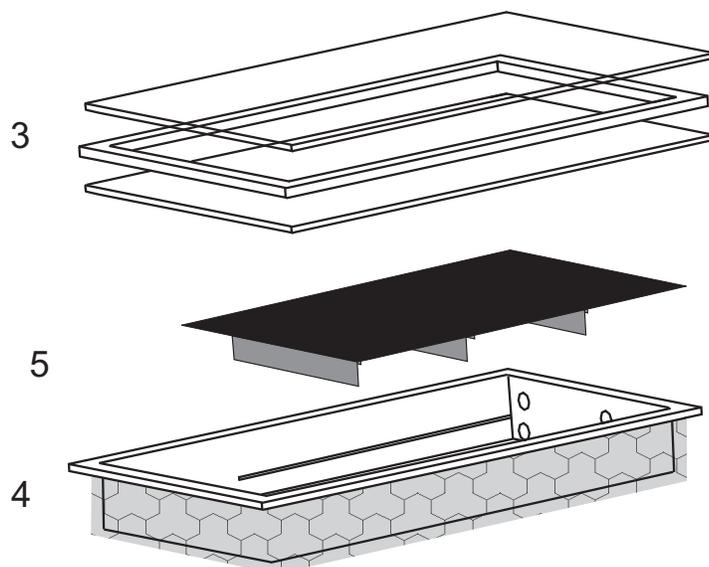


Figura 4.6 Despiece del reactor. (3) ventana, (4) recinto con aislación y (5) placa absorbente

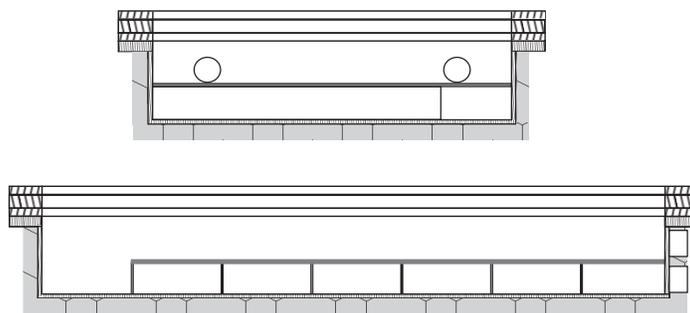


Figura 4.7 Cortes transversal y longitudinal del reactor

4.2.1 Circulación del fluido y principio de funcionamiento

El fluido ingresa por la zona inferior donde es precalentado. Posteriormente ingresa a la superior, donde recibe la radiación UV-Vis a la vez que recibe calor. En la Figura 4.8 se muestra el esquema de flujos de energía en el reactor y en la Figura 4.9 el esquema de circulación del fluido.

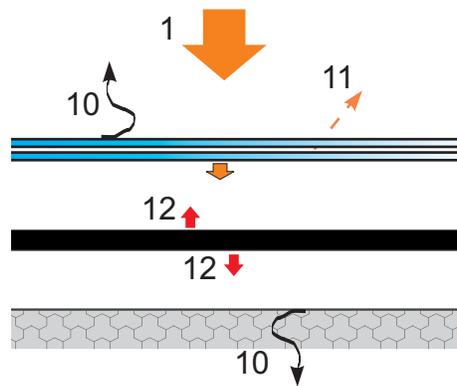


Figura 4.8 Esquema de flujos de energía térmica y radiación. (1) radiación solar directa y difusa. (10) pérdidas térmicas; (11) pérdidas ópticas; (12) energía térmica.

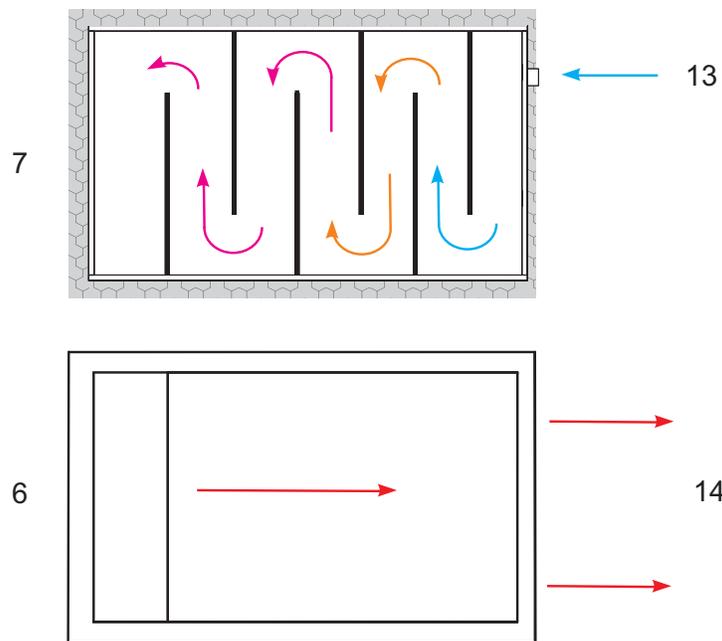


Figura 4.9 Zonas de circulación del fluido (vista superior y corte) y las direcciones del flujo en su recorrido por el reactor. (7) zona inferior; (13) flujo de entrada; (6) zona superior; (14) flujo de salida.

La radiación solar que incide sobre la superficie exterior de la ventana del reactor es reflejada-refractada-absorbida por el arreglo de dos placas que forman la ventana, como se muestra en el esquema de flujos representado en

la Figura 4.8. La radiación IR que ingresa es absorbida por la placa negra y la UV-Vis por el fluido en la zona superior. La placa con aletas difusoras entrega la energía absorbida como energía térmica al medio en la zona inferior y desde la placa en la superior. Parte de esa energía es entregada al medio como pérdidas térmicas del sistema.

El material de las placas de la ventana permite el paso de la radiación solar UV-Vis e IR. Estas placas se encuentran dispuestas de manera tal de conformar una cámara de aire entre ellas. De esta manera se disminuyen las pérdidas de energía térmica. A su vez se evita la pérdida por evaporación y la contaminación del fluido.

El arreglo de placa con aletas difusoras permite a su vez que el fluido desarrolle un flujo serpentín; de esta forma se asegura el mezclado en esta etapa y mejora la transferencia (Figura 4.9).

Con excepción de la ventana, las superficies restantes se encuentran convenientemente aisladas.

4.3 Sistema para tratamiento de aguas

El reactor puede constituir un sistema de tratamiento de aguas para el estudio de distintos contaminantes si se encuentra provisto de una bomba de circulación y un tanque de almacenamiento con reciclo, convenientemente aislados. La Figura 4.10 es una fotografía del sistema. Los dispositivos conforman un equipo robusto y compacto que puede ser fácilmente trasladado.



Figura 4.10 Dispositivo para el tratamiento de aguas.

El sistema completo funciona de manera discontinua con un flujo de $4 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ en el paso por el reactor solar. Este valor se encuentra limitado por las propiedades mecánicas y térmicas de las placas planas de acrílico de la ventana. El equipo se encuentra provisto de dispositivos de medición de radiación solar y temperatura, como así también de un regulador de velocidad de rotación de la bomba. Una serie de válvulas de bola de paso total facilitan la toma de muestra y el vaciado del reactor; junto con las uniones dobles permiten el desacople de las tuberías de PVC para tareas de mantenimiento y limpieza.

La TABLA 4.1 resume las características principales del reactor solar y del sistema de tratamiento de aguas.

TABLA 4.1 Características técnicas principales del reactor solar y del sistema para tratamiento de aguas

Reactor solar		
Volumen total	13	dm ³
Volumen irradiado (V_{irr})	6,1	dm ³
Profundidad del reactor (L)	30	mm
Área de la ventana	0,24	m ²
Diámetro de conexiones para tubos	25,4	mm
<i>Ventana (Acrílico transparente al UV)</i>		
Espesor de las placas de acrílico (e)	3,2	mm
Sistema de tratamiento de aguas		
Soporte para inclinación del reactor	0, 15, 30 y 45	grados
Tanque de PVC	45	dm ³
Diámetro de tuberías de PVC para agua caliente	25,4	mm
Diámetro de tuberías de PVC a la salida de la bomba	50	mm
<i>Dispositivos de medición</i>		
Radiómetro CM11 Kipp and Zonen		
Radiómetro UV3 Kipp and Zonen		
Termocuplas tipo J		

4.4 Conclusiones

- Se ha diseñado y construido un reactor solar para la descontaminación de aguas mediante el proceso foto-Fenton, que aprovecha de manera integrada la energía fotoquímica y térmica del sol.
- Se enunciaron las principales diferencias del reactor solar propuesto respecto a los ya conocidos en el tratamiento foto-Fenton solar.
- Se describió el dispositivo propuesto para el tratamiento de aguas contaminadas, que consiste en el fotorreactor solar dentro de un sistema cerrado con reciclo.

Capítulo 5

Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento foto-Fenton solar para la degradación de un contaminante modelo

Se presenta el modelado teórico y la verificación experimental del reactor solar descrito en el Capítulo anterior. Se desarrolla un programa computacional que resuelve los balances de materia y energía térmica y la ecuación de transferencia radiativa (ETR) de manera acoplada.

La radiación solar que ingresa por la ventana del reactor se estima con el programa SMARTS2 (Gueymard, 1995). Se usan los datos espectrales de la radiación UV-Visible directa y difusa en el cálculo de la ETR y los valores de radiación total y global para resolver la ecuación de energía térmica. Éste código se encuentra incorporado al programa propuesto, por lo tanto es posible contemplar las variaciones estacionales y temporales de la radiación solar durante la predicción de la degradación de los contaminantes.

5.1 Modelo del reactor

En la Figura 5.1 se presenta un diagrama del sistema discontinuo de reactor y tanque con reciclo descrito en detalle en el Capítulo 4. La solución con el contaminante circula en el dispositivo hasta obtener los valores de concentración esperados. La velocidad de degradación en el volumen irradiado es distinta a la del resto del sistema. En este volumen se lleva a cabo la reacción Fenton, mientras que en el volumen oscuro la degradación es debida a la reacción de Fenton.

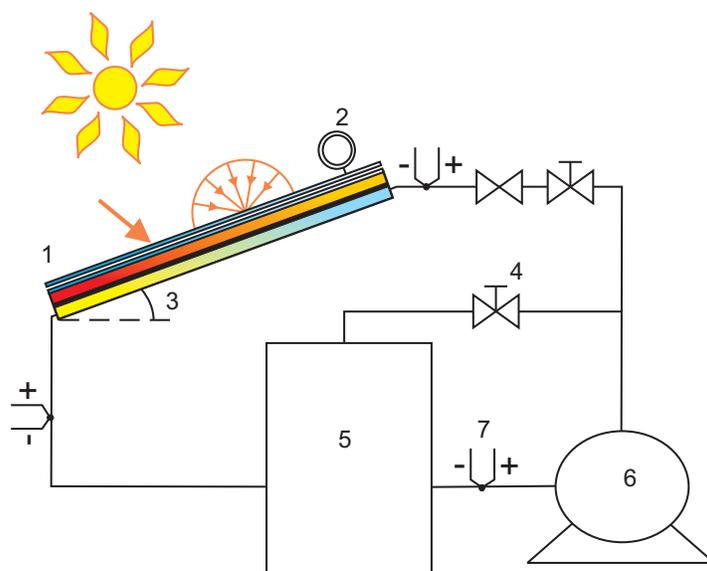


Figura 5.1 Diagrama del sistema del tratamiento de aguas. (1) reactor solar, (2) radiómetros, (3) ángulo de inclinación, (4) válvulas, (5) tanque de almacenamiento, (6) bomba y (7) termocuplas.

5.1.1 Balance de materia

Se resuelve el balance de materia en el fotorreactor solar homogéneo, suponiendo que se encuentra completamente mezclado. Las expresiones correspondientes para un sistema en reciclo, son (Capítulo 2):

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{V_{\text{irr}}}{V_T} \langle \mathbf{R}(x, t, T) \rangle_{V_{\text{irr}}} + \frac{(V_T - V_{\text{irr}})}{V_T} \mathbf{R}^T(t, T) \quad (5.1)$$

La condición inicial es:

$$t = 0 \quad \mathbf{C} = \mathbf{C}^0 \quad (5.2)$$

donde V_{irr} y V_T son los volúmenes de líquido irradiado y total, respectivamente.

El primer término del miembro derecho de la ecuación (5.1) representa la velocidad de reacción foto-Fenton que ocurre en el volumen irradiado y el segundo término corresponde a la velocidad de la reacción térmica (Fenton), que tiene lugar en el volumen no irradiado del sistema.

Reemplazando en el miembro derecho de la ecuación (5.1) por la forma matricial de la expresión de la velocidad de reacción para la degradación del ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y el catión ferroso, según lo enunciado en el Capítulo 3, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \frac{V_{\text{irr}}}{V_T} \left[\mathbf{r}(t, T) \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \left\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t, q_{\lambda, B}, q_{\lambda, D}, q_{\lambda, R}) \right\rangle_{V_{\text{irr}}} + \mathbf{R}^T(t, T) \right] + \frac{V_T - V_{\text{irr}}}{V_T} \mathbf{R}^T(t, T) \quad (5.3)$$

Se ha agregado en estas expresiones la funcionalidad detallada de las variables con la temperatura y la radiación incidente, siendo $q_{\lambda, B}$, $q_{\lambda, D}$ y $q_{\lambda, R}$ los flujos solares de radiación directa, difusa y reflejada por la tierra, respectivamente (un esquema para una superficie inclinada que recibe radiación solar se representa en la Figura 5.2); T es la temperatura del medio de reacción y e_{λ}^a es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones.

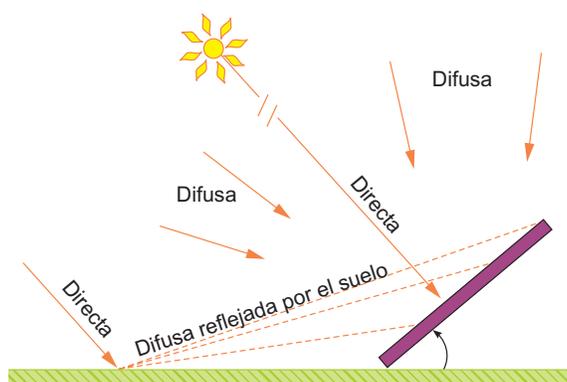


Figura 5.2 Componentes de la radiación global incidente sobre una superficie inclinada.

La velocidad espectral de absorción de fotones se puede calcular considerando las componentes de la radiación solar: directa (B), difusa (D) y reflejada por la tierra (R) de la radiación solar:

$$e_{\lambda}^a = e_{\lambda,B}^a + e_{\lambda,D}^a + e_{\lambda,R}^a \quad (5.4)$$

5.1.2 Campo de radiación

Para conocer la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) se debe resolver el campo de radiación en el fotorreactor. En el Capítulo 2 se muestran las expresiones principales del campo de radiación para una fotorreactor solar plano, no concentrador, que fue resuelto por Rossetti et al. (1998). Los autores asumieron que la ventana del reactor, constituida de una placa de vidrio, se irradia con radiación directa y difusa (isotrópica) y propusieron las expresiones para la LVRPA que consideran los fenómenos de reflexión, refracción y absorción en el sistema.

En este Capítulo se propone un modelo simplificado para evaluar los fenómenos que se producen en la ventana, constituida de dos placas de acrílico, según el método de los flujos netos (Siegel y Howell, 2002). Para

evaluar la intensidad de radiación en el interior del fotorreactor solar, se considera un medio homogéneo, participativo y reaccionante. Se asume que sólo existe absorción de la radiación, es decir que se desprecian los fenómenos de “scattering” o dispersión y emisión (Figura 5.3).

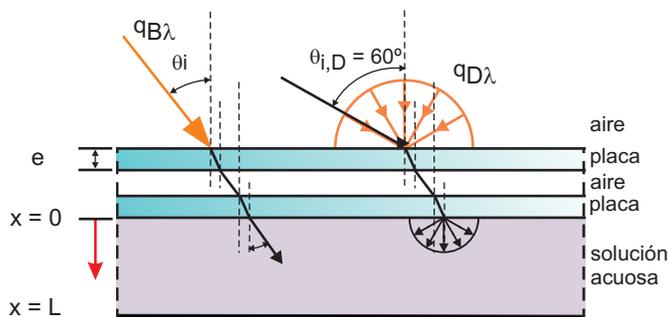


Figura 5.3 Esquema de la radiación incidente sobre el reactor solar.

Transmitancia de la ventana del reactor solar

Transmitancia del arreglo de dos placas

La relación del flujo que deja pasar la ventana ($q_{o,22}$ en la Figura 5.4) respecto al que incide ($q_{i,11} = 1$) define la transmitancia para el arreglo de ventanas múltiples.

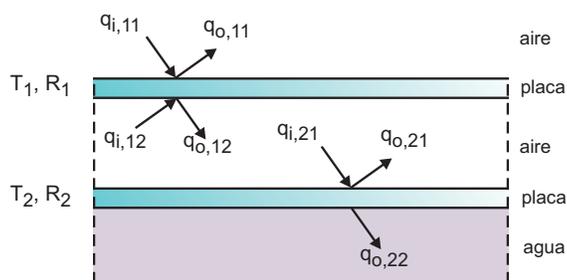


Figura 5.4 Flujos en la ventana de placas múltiples: q_i) flujo de radiación incidente, q_o) flujo de radiación que sale.

Para una ventana de dos placas se relacionan las transmitancias (T) y reflectancias (R) para cada placa (1 y 2) en el cálculo de la transmitancia:

$$T_{1+2} = q_{o,w-p} = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2} \quad (5.5)$$

Transmitancia y reflectancia en cada placa

Los flujos en cada interfase para la placa 2 se muestran en la Figura 5.5.

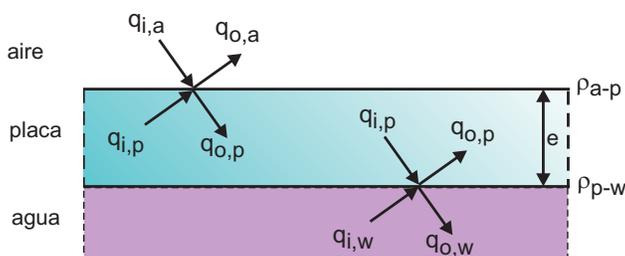


Figura 5.5 Flujos en la placa 2: e) espesor de la placa, ρ) índice de refracción.

Las expresiones que representan las reflectancias y transmitancias para cada placa son:

- Placa 1:

$$T_1 = \frac{\tau_p (1 - \rho_{a-p})^2}{1 - \tau_p^2 \rho_{a-p}^2} \quad (5.6)$$

$$R_1 = \rho_{a-p} + \frac{\tau_p^2 \rho_{a-p} (1 - \rho_{a-p})}{1 - \tau_p^2 \rho_{a-p}^2} \quad (5.7)$$

- Placa 2:

$$T_2 = \frac{\tau_p (1 - \rho_{a-p}) (1 - \rho_{p-w})}{1 - \tau_p^2 \rho_{a-p} \rho_{p-w}} \quad (5.8)$$

$$R_2 = \rho_{a-p} + \frac{\tau_p^2 \rho_{a-w} (1 - \rho_{a-p})}{1 - \tau_p^2 \rho_{a-p} \rho_{p-w}} \quad (5.9)$$

siendo

$$\tau_p = \exp\left(\kappa_p \frac{e}{\mu_r}\right) \quad (5.10)$$

Las reflectividades aire-placa y placa-agua (ρ_{a-p} y ρ_{p-w}) se calculan a partir de la ecuación de Fresnel y la relación entre los ángulos de incidencia y refracción mediante la ecuación de Snell (μ_r es el coseno del ángulo de refracción). En la ecuación (5.10) κ_p es el coeficiente de absorción volumétrico espectral de la placa de acrílico y e es el espesor de la placa.

Para la radiación difusa los resultados pueden ser simplificados definiendo un ángulo de incidencia equivalente. Para un amplio rango de condiciones controladas en aplicaciones de colectores solares, este ángulo es de 60° (Duffie y Beckman, 1991). Es decir, la radiación directa incidente con un ángulo de 60° proporciona el mismo valor de transmitancia que la radiación difusa isotrópica.

Resultados teóricos

A continuación se muestra en la Figura 5.6 el valor de transmitancia para un arreglo de una y de dos placas de acrílico con un ángulo de incidencia de 0° . Los índices de refracción considerados para los medios aire, agua y acrílico, son: 1, 1,33 y 1,49 (Duffie y Beckman, 1991), respectivamente. El coeficiente de absorción de la placa de acrílico se determinó a partir de datos

espectrofotométricos de transmitancia (rayo perpendicular a la placa), siendo el espesor de la placa de 3,2 mm.

Como el coeficiente de absorción depende de la longitud de onda, las ecuaciones se resuelven para cada longitud de onda.

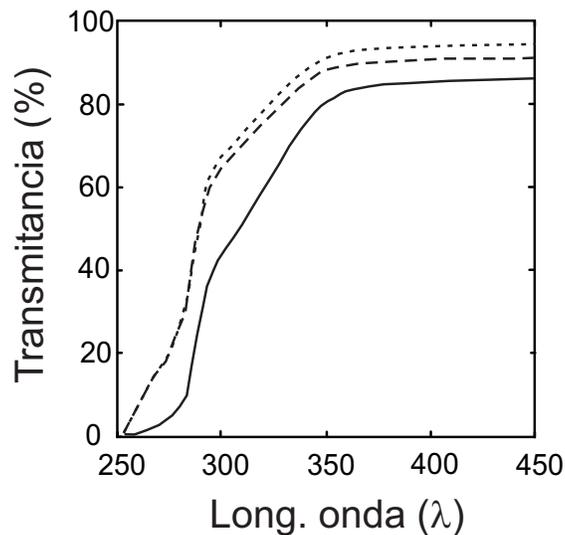


Figura 5.6 Transmitancias para distintos arreglos de placa con un ángulo de incidencia = 0°: 2 placas de acrílico, a-p-a-p-w (—); 1 placa de acrílico, a-p-a (· · · ·); 1 placa de acrílico, a-p-w (· · · ·).

En la Figura 5.7 se puede observar la transmitancia espectral porcentual obtenida con un rayo que incide con distintos ángulos sobre el arreglo de la ventana.

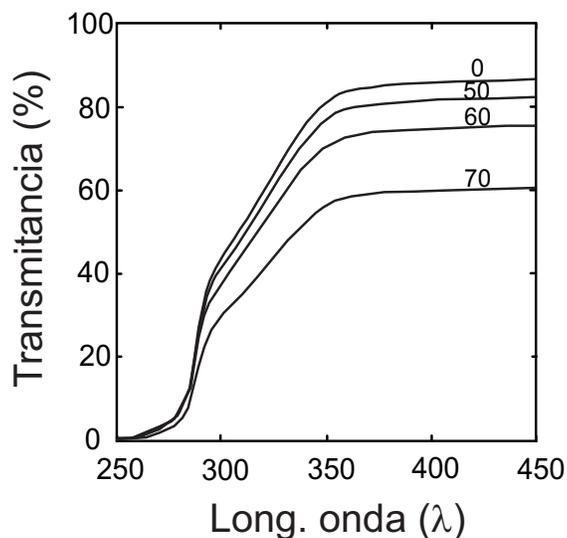


Figura 5.7 Transmitancia de dos placas de acrílico para distintos ángulos de incidencia.

Comparación con datos experimentales

Se construyó un dispositivo similar al arreglo de los acrílicos en el reactor solar y se midió la transmitancia en un espectrofotómetro UV-Visible CARY100Bio (Figura 5.8), en el rango de 250 - 450 nm. Luego, las mediciones se compararon con los resultados del modelo de transmitancia (ecuaciones (5.5) a (5.10) para un flujo de radiación incidente perpendicular a la ventana (0°). Los resultados se muestran en la Figura 5.9.

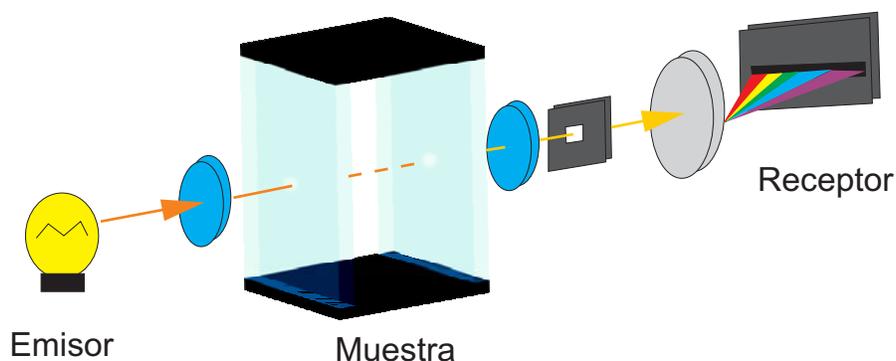


Figura 5.8 Diagrama óptico de la medición de la transmitancia del arreglo de dos placas de acrílico.

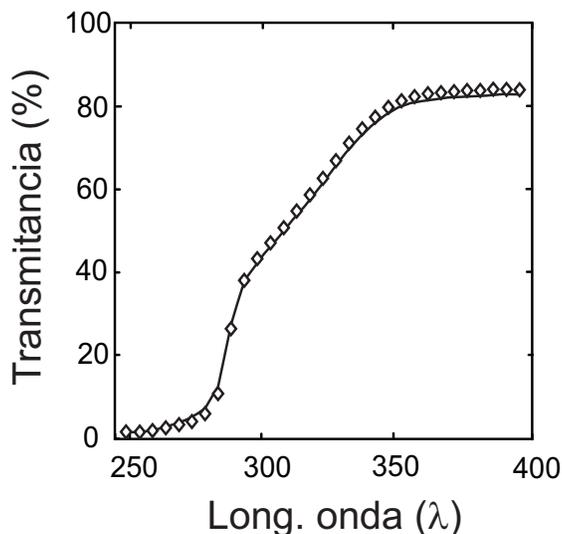


Figura 5.9 Transmitancias calculadas y medidas del arreglo de dos placas.

Velocidad volumétrica local de absorción de fotones

Para este sistema unidimensional la expresión matemática que resulta de la ecuación de transporte de fotones tiene la siguiente forma:

$$\mu \frac{dI_{\lambda\omega}}{dx} + \kappa_{\lambda} I_{\lambda\omega} = 0 \quad 0 < x < L \quad (5.11)$$

En la expresión (5.11) el término de absorción se caracteriza por una ecuación constitutiva isotrópica lineal, siendo μ el coseno del ángulo entre la dirección del rayo de radiación y el eje x positivo ($\mu = \cos \theta$).

Para evaluar la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) (Cassano et al., 1995), se debe resolver la siguiente ecuación:

$$e_{\lambda}^a(x) = \kappa_{\lambda} \int_0^{4\pi} I_{\lambda\omega}(x) d\omega \quad (5.12)$$

De la ecuación (5.11) para $\mu > 0$, la expresión formal que define la intensidad específica espectral en este sistema, resulta

$$I_{\lambda\omega}^+(\mathbf{x}) = I_{\lambda\omega}^+(0) \exp\left(-\kappa_{\lambda,T}(t) \frac{\mathbf{x}}{\mu}\right) \quad (\mu > 0) \quad (5.13)$$

Reemplazando la ecuación (5.13) en la expresión de la LVRPA (5.12):

$$e_{\lambda}^a(\mathbf{x}) = \kappa_{\lambda,i}(t) \int_0^{2\pi} \int_0^1 I_{\lambda\omega}^+(\mathbf{x}) \mu d\mu d\phi \quad (5.14)$$

Al resolver la expresión (5.14) se obtiene para cada componente de la radiación:

- LVRPA para la componente directa

$$e_{\lambda,B}^a(\mathbf{x},t) = \kappa_{\lambda,i}(t) \frac{T_{\lambda,B}(\mu_i) q_{\lambda,B}}{\mu_r} \exp\left(-\kappa_{\lambda,T}(t) \frac{\mathbf{x}}{\mu_r}\right) \quad (5.15)$$

- LVRPA para la componente difusa:

$$e_{\lambda,D}^a(\mathbf{x},t) = 2\kappa_{\lambda,i}(t) T_{\lambda,D}(\mu_i) q_{\lambda,D} E_2(\kappa_{\lambda,T}(t) \mathbf{x}) \quad (5.16)$$

En las ecuaciones (5.15) y (5.16) $\kappa_{\lambda,i}$ y $\kappa_{\lambda,T}$ son los coeficientes volumétricos espectrales de absorción correspondientes a la especie absorbente i y al de todas las especies en el medio, respectivamente. $T_{\lambda,B}$ y $T_{\lambda,D}$ son las transmitancias espectrales directa y difusa, μ_i y μ_r , son los cosenos de los ángulos de incidencia y refracción sobre la ventana del reactor y \mathbf{x} es la coordenada espacial.

En la ecuación (5.16) E_2 es la función integral exponencial de segundo orden (Siegel y Howell, 2002).

5.1.3 Balance de energía térmica

El sistema de tratamiento de aguas recibe la energía captada en el reactor solar (calor útil) y la energía que proviene de la bomba de circulación, a la vez que pierde calor al medio. Se ha comprobado experimentalmente una pequeña diferencia entre las temperaturas de entrada y salida del aparato colector; por lo que resulta una alternativa válida en este tipo de sistemas medir la temperatura en el tanque de almacenamiento (Henden et al., 2002; Sandnes y Rekstad, 2002).

Una expresión muy utilizada para determinar el comportamiento de colectores solares planos es la que define el calor útil real como (Duffie y Beckman, 1991):

$$Q_U = A_c F_R [(\tau\alpha)_{\text{eff}} q_T - U_R (T - T_a)] \quad (5.17)$$

La ecuación (5.17) define la distribución de la energía incidente en energía útil real y pérdidas térmicas. Las pérdidas térmicas desde un colector al medio se representan como el producto entre coeficiente de transferencia de calor U_R y la diferencia entre las temperaturas del sistema y la temperatura ambiente. La parte de la energía incidente que es absorbida por el sistema se evalúa a través del producto efectivo de la transmitancia y la absorbancia $(\tau\alpha)_{\text{eff}}$. En esta ecuación F_R es el factor de eficiencia que compensa la diferencia entre las temperaturas de la placa y el fluido, y A_c es el área de la ventana del reactor.

Un modelo dinámico del sistema se obtiene al resolver los balances de energía térmica (BET) para el reactor y el tanque de almacenamiento. Siendo

las capacidades térmicas de los distintos componentes (C_i) agrupadas y referidas a la temperatura media del fluido (Amer y Nayak, 1999):

- BET para el reactor

$$C_R \frac{dT}{dt} + m c_f (T_s - T_e) = A_c F_R (\tau \alpha)_{\text{eff}} q_T(t) - A_c F_R U_R (T - T_a(t)) \quad (5.18)$$

- BET para el tanque

$$C_{TK} \frac{dT}{dt} + m c_f (T_e - T_s) = -(AU)_{TK} (T - T_a(t)) + K \quad (5.19)$$

En las ecuaciones (5.18) y (5.19) m es el caudal másico, T_e y T_s las temperaturas de entrada y salida en el reactor, respectivamente. En el segundo miembro del balance de energía en el tanque el primer término representa a las pérdidas térmicas y K al calor constante aportando por la bomba.

Entonces, el balance de energía para el sistema completo, reactor-tanque, se expresa de la siguiente manera:

$$C_T \frac{dT}{dt} = A_c F_R [(\tau \alpha)_{\text{eff}} q_T(t) - U_R (T - T_a(t))] - (UA)_{TK} (T - T_a(t)) + K \quad (5.20)$$

donde C_T es la capacidad térmica efectiva del sistema reactor-tanque, siendo definida como $C_T = C_R + C_{TK}$.

Agrupando convenientemente se obtiene la expresión que describe la variación de la temperatura:

$$\frac{dT}{dt} = \Omega A_c q_T(t) - \Upsilon (T - T_a(t)) + K \quad (5.21)$$

$$T = T_0 \quad t = 0 \quad (5.22)$$

donde los parámetros que describen el comportamiento térmico quedan definidos como:

$$\Omega = \frac{F_R (\tau\alpha)_{\text{eff}}}{C_T} \quad (5.23)$$

$$\Upsilon = \frac{(UA)_{\text{Tk}} + A_c F_R U_R}{C_T} \quad (5.24)$$

$$K = \frac{K}{C_T} \quad (5.25)$$

Como se puede observar, en la ecuación (5.21) cada uno de los términos del miembro derecho se encuentra dividido por la capacidad efectiva térmica del sistema (C_T).

Parámetros térmicos

Para determinar el comportamiento térmico de colectores planos es común resolver el sistema en condiciones estacionarias a partir de mediciones de temperaturas de entrada y salida del colector, temperatura ambiente y radiación incidente (Fischer et al., 2004). Sin embargo, también se han propuesto procedimientos no estacionarios; en los trabajos de Nayak y Amer (2000) y Nayak et al. (2000) se presenta un resumen de los mismos. Es importante destacar en estos trabajos el método propuesto por Wijesundera et al. (1996), con el que se obtienen los parámetros del balance de energía térmica para una disposición análoga al sistema de tratamiento de aguas presentado en esta Tesis. Este método requiere que el tanque de almacenamiento se encuentre completamente mezclado y mediciones correspondientes a experimentos de larga duración. También son necesarios

experimentos adicionales para definir las condiciones en el tanque de almacenamiento y la cañería. Este procedimiento asegura la obtención de parámetros comparables a otros test de colectores solares.

En los experimentos de calentamiento de agua irradiados y oscuros no se encontraron notables diferencias entre las temperaturas de entrada y salida del reactor, en la Figura 5.10 se muestran las temperaturas de entrada y salida del reactor y del tanque en una experiencia tipo.

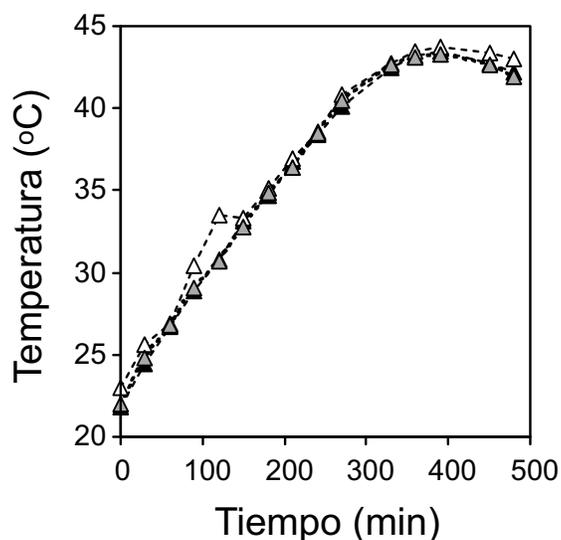


Figura 5.10 Mediciones de temperaturas del tanque de almacenamiento (▲) y de entrada (▲) y salida (△) del reactor solar, 9.04.07

Por lo tanto, para describir la variación de la temperatura en el sistema de tratamiento de aguas, se resuelve la ecuación (5.21) con su condición inicial (5.22), donde los parámetros térmicos se encuentran incluidos en grupos de variables. Utilizando mediciones de temperatura en el tanque (experimentos térmicos) y valores teóricos se determinan estos parámetros efectuando una regresión por mínimos cuadrados.

Experimentos térmicos

Se realizaron experimentos de calentamiento de agua desde las 9:00 a 17:00 h y se tomaron cada 30 min los valores de temperatura de entrada y salida del reactor, del ambiente y de salida del tanque de almacenamiento; además, se efectuaron mediciones de radiación total y humedad. Se efectuó también un experimento adicional en condiciones no irradiadas y de igual duración.

El experimento consiste en ubicar el equipo orientado hacia el norte con una inclinación cercana a la latitud del lugar; y se eligió un sitio libre de obstáculos que puedan reducir la radiación solar incidente sobre la ventana del reactor durante el experimento. Se llena el tanque con agua y se evalúa el correcto funcionamiento de los dispositivos de medición, radiómetros y termocuplas. Luego se procede al encendido de la bomba en condiciones oscuras (ventana cubierta con placa aislante oscura) y llenado del reactor. Una vez lleno el reactor se toman las mediciones correspondientes en función del tiempo (en el caso de las experiencias irradiadas se procede a destapar la ventana del reactor).

Regresión por mínimos cuadrados

En la regresión utilizada para determinar los parámetros se considera la variación de la temperatura ambiente y la radiación total incidente sobre la ventana del reactor. Se obtiene una buena representación de los valores medidos, siendo definida la diferencia entre los datos teóricos y experimentales con el promedio porcentual de los residuos absolutos relativos (NMAE) de 0,9 % y NMRSE (raíz del promedio de los cuadrados de los residuos relativos) de

1,19 %. La representación de los resultados de la regresión se muestra en la Figura 5.11 (a) y en la Figura 5.11 (b) se grafica la distribución de los residuos. La desviación global de los valores de temperatura es de 0,4 °C.

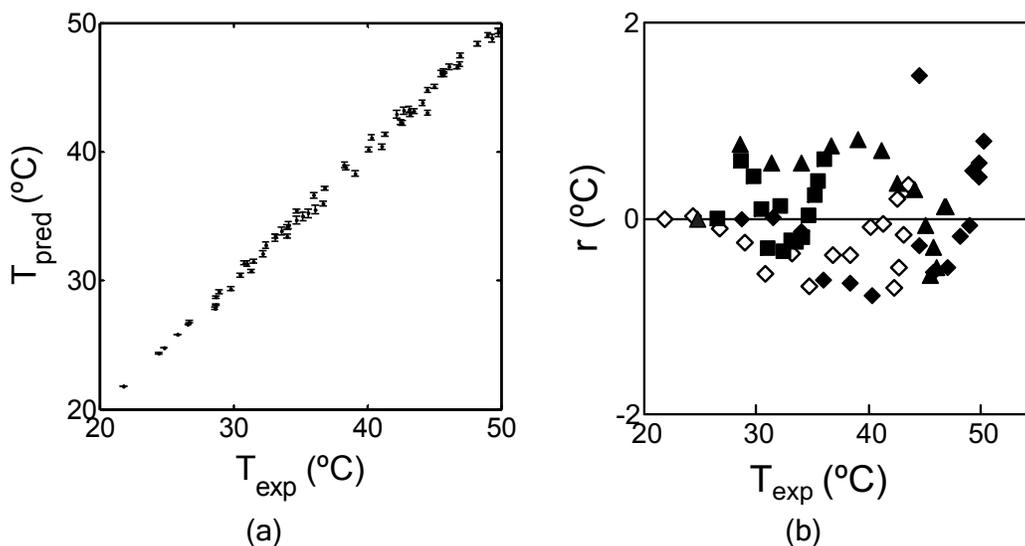


Figura 5.11 Temperaturas predichas y experimentales (a) y residuos respecto a mediciones de temperaturas (b).

En la TABLA 5.1 se muestran los parámetros estimados y el intervalo de confianza del 95 %.

TABLA 5.1 Parámetros térmicos del sistema

Parámetros	Valor	IC	Unidades
Ω	$9,10 \times 10^{-5}$	$\pm 0,51 \times 10^{-5}$	$^{\circ}\text{C J}^{-1}$
Γ	$5,39 \times 10^{-6}$	$\pm 0,24 \times 10^{-6}$	s^{-1}
K	$8,28 \times 10^{-4}$	$\pm 0,40 \times 10^{-4}$	$^{\circ}\text{C s}^{-1}$

Temperaturas en el sistema

La Figura 5.12 muestra los valores medidos y calculados de la temperatura en el tanque de almacenamiento. La Figura 5.13 muestra los valores de temperatura ambiente y radiación total empleados en el cálculo.

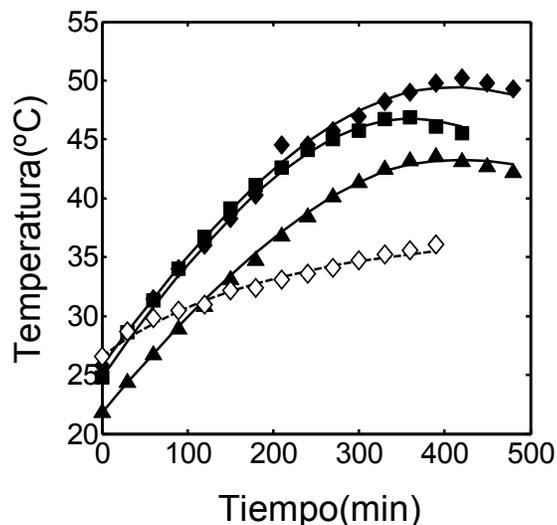


Figura 5.12 Temperaturas medidas (símbolos) y teóricas (líneas) del sistema. Experimentos irradiados (—) para los días: 9.03.07 (◆), 9.04.07 (■), 12.04.07 (▲) y no irradiados (----, ◇).

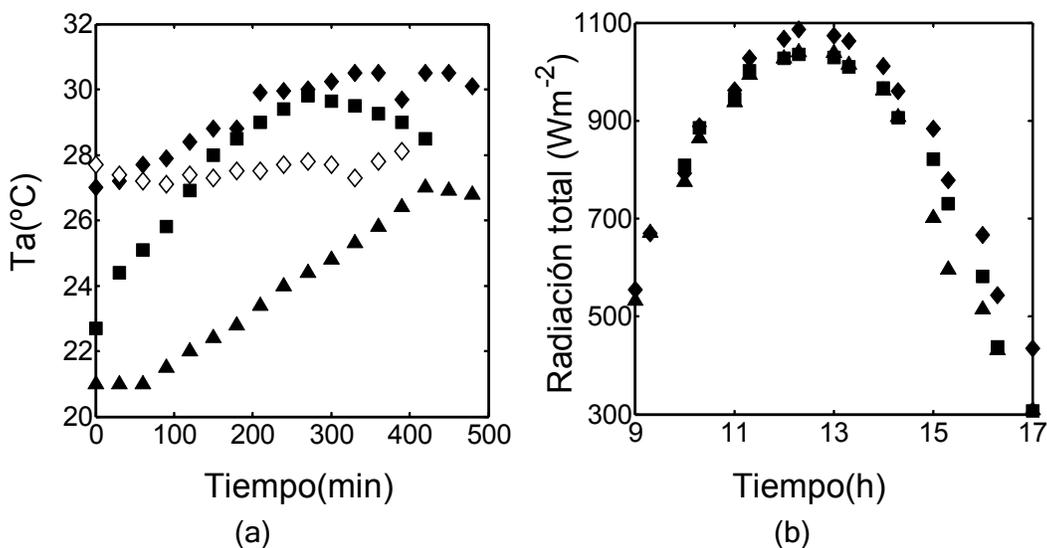


Figura 5.13 Mediciones de temperatura ambiente (a) y radiación total (b). Experimentos irradiados para los días: 9.03.07 (◆), 9.04.07 (■), 12.04.07 (▲) y no irradiados (◇).

En la Figura 5.12 se puede ver el efecto de la radiación total sobre el sistema. En experimentos irradiados se observa que la temperatura aumenta entre 20 y 25 °C. Por otro lado, se obtuvo sólo un aumento de 10 °C en el experimento sin radiación. El rango de temperaturas medidas está comprendido entre 20 y 50 °C y los valores de radiación total entre 300 y 1100 W m^{-2} .

Por lo tanto, es posible alcanzar en este reactor las temperaturas que favorecen a la reacción foto-Fenton. Se ha demostrado que el aumento de la temperatura del medio es muy importante para la degradación de los contaminantes orgánicos (Capítulos 2 y 3). Por lo tanto, se ha podido construir un dispositivo que asegura un aumento de la temperatura y mejora la eficiencia del proceso foto-Fenton, empleando una fuente de energía renovable. En el Apéndice D se presenta el archivo de salida con los resultados del cálculo de la regresión.

5.2 Solución numérica: Programa foto-Fenton solar

Las concentraciones de los compuestos son obtenidas al resolver el balance de materia (ecuaciones (5.1) y (5.2)) y la expresión que calcula la velocidad volumétrica local de absorción de fotones para el fotorreactor solar de placas planas (ecuaciones (5.15) y (5.16)) junto al balance de energía térmica (ecuaciones (5.21) y (5.22)). En la Figura 5.14 se describen los pasos efectuados para la resolución del sistema de ecuaciones antes mencionados. En cada intervalo de tiempo del algoritmo numérico que resuelve las ecuaciones diferenciales, el programa llama al código SMARTS2 (Gueymard, 1995) para resolver la radiación solar UV y total que incide sobre el reactor.

Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento foto-Fenton solar para la degradación de un contaminante modelo

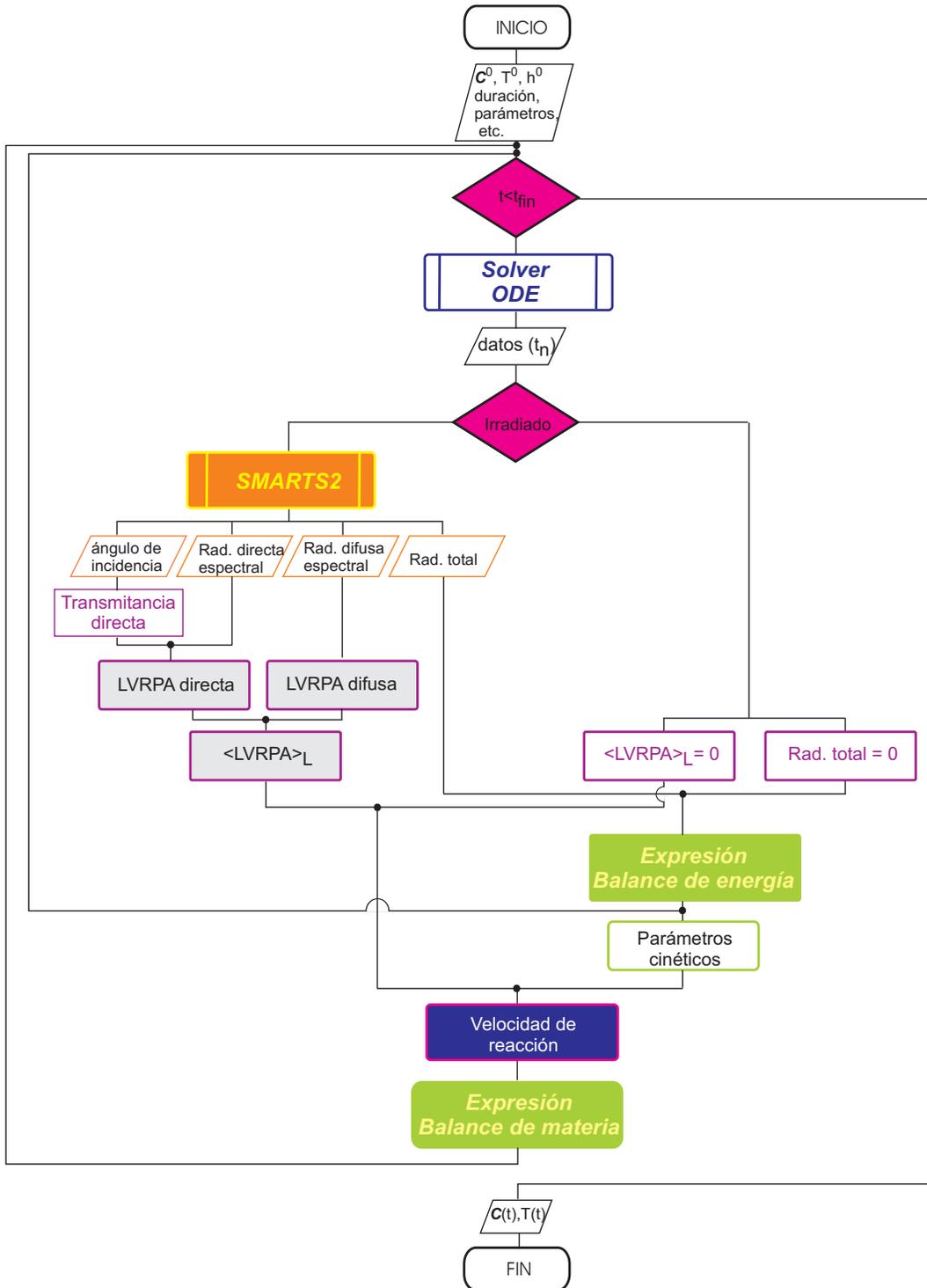


Figura 5.14 Diagrama de flujo del programa foto-Fenton solar

5.2.1 Programa foto-Fenton solar / SMARTS2

Para la incorporación del código SMARTS2 en el programa foto-Fenton solar se modificó el código fuente SMARTS2 (accesible en INTERNET) de manera tal de generar una serie de archivos de entrada y salida y ejecutar el código desde el algoritmo implementado en MATLAB.

El programa foto-Fenton solar genera un archivo de entrada que lee SMARTS2 (SMARTS.inp) para cada condición atmosférica durante el tiempo de cálculo, y ejecuta el código (SMARTS.exe). SMARTS2 genera archivos con datos espectrales y totales para cada banda de longitudes de onda de interés. El programa foto-Fenton solar los lee y actualiza los datos de radiación solar en el algoritmo de cálculo.

Características generales

- Las variables espectrales se determinan según la resolución de SMARTS2: intervalos de 0,5 nm entre 280,5 y 399,5 nm y de 1 nm entre 400 y 449 nm. Los valores globales para comparar con mediciones de los radiómetros se integran desde 315 a 378 nm para UV y 305 a 2800 nm para radiación total.
- Se puede calcular la radiación incidente en una superficie horizontal o inclinada con cualquier ángulo. La posición solar y la masa de aire se calculan a partir de valores del día, mes, año, hora, latitud, longitud y zona horaria.
- La atmósfera se caracteriza a través de los valores de temperatura, humedad, estación del año y temperatura promedio del día, y el vapor de agua con la temperatura y la humedad.

- Los aerosoles se caracterizan utilizando los valores de los exponentes de la longitud de onda de Ångstrom, para longitudes mayores (α_2) y menores a los 500 nm (α_1), el albedo de “scattering” simple (ω) y el parámetro de asimetría (g). También se contempla la variación de α_1 y α_2 con la humedad.

- La turbidez atmosférica se calcula a través del coeficiente de turbidez de Ångstrom (β).

- Todos los cálculos se realizan para la ciudad de Santa Fe (31° 39' S, 60° 43' O) a 8 m de altura y zona horaria de -3 y para simulaciones durante el verano. La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera es de 370 ppmv.

- Se emplea el espectro modificado de radiación extraterrestre definido por Gueymard et al. (2002). El factor de corrección de la constante solar (1367 W m^{-2}) es calculado por el programa. Este espectro tiene mejor resolución en el UV. En su confección se tuvieron en cuenta datos recientes empleando sensores satelitales particularmente en el UV.

- Para los cálculos de “backscattering” y de reflectancia del suelo inmediato a la superficie receptora, se usan el albedo espectral zonal y local, respectivamente, para un suelo de concreto con reflectancia no isotrópica (no Lambertiana).

- En el caso que se considere la superficie inclinada, el ángulo acimutal de la superficie es 0° (el ángulo acimutal de la superficie se mide desde el norte según el sentido de las agujas del reloj).

- No se considera el cálculo de radiación circunsolar. Tampoco funciones de suavizado.

Parámetros de entrada

Para cada día de la simulación se debe definir: día, mes y año. Temperatura diaria promedio y ozono sin corrección por altura. También se define el albedo de scattering simple (ω), el factor de asimetría del aerosol (gg) y el coeficiente de turbidez de Ångström (β).

Para cada tiempo de la simulación se debe conocer: hora, presión, temperatura ambiente y humedad, de tal manera de calcular los parámetros que varían con la humedad α_1 y α_2 , las características de la atmósfera, la posición solar y la masa de aire.

Algoritmo SMARTS2

Radiación directa

La radiación incidente normal espectral sobre una superficie horizontal ($q_{Bn,\lambda}$) resulta del producto de la radiación extraterrestre corregida por la distancia Tierra-Sol y las transmitancias para los distintos procesos de extinción: scattering Rayleigh (R), absorción de ozono (o), dióxido de nitrógeno (n), mezcla uniforme de gases (g), vapor de agua (w) y aerosoles (a):

$$q_{Bn,\lambda} = q_{0n,\lambda} T_{R,\lambda} T_{o,\lambda} T_{n,\lambda} T_{g,\lambda} T_{w,\lambda} T_{a,\lambda} \quad (5.26)$$

De manera general se emplea la forma de la ley de Bouguer para las transmitancias.

Radiación difusa

En los modelos simplificados la radiación difusa ($q_{D,\lambda}$) se obtiene a partir de las mismas funciones de transmitancia empleadas en la radiación directa. Esto se justifica por el hecho de que los fotones que no se transmiten directamente son dispersados en todas las direcciones, y una fracción es direccionada hacia la Tierra.

La radiación difusa resulta de la suma de tres componentes: “scattering” Rayleigh ($q_{DR,\lambda}$), “scattering” por aerosoles ($q_{Da,\lambda}$) y “backscattering” cielo/suelo ($q_{Db,\lambda}$). Las primeras dos componentes son corregidas para tener en cuenta los efectos de “scattering” múltiple, que son significativos para cortas longitudes de onda:

$$q_{D,\lambda} = q_{DR,\lambda} + q_{Da,\lambda} + q_{Db,\lambda} \quad (5.27)$$

Radiación incidente sobre una superficie inclinada

La radiación espectral global (q_λ) sobre una superficie horizontal es la suma de la radiación directa y de la difusa ($q_{D,\lambda}$). La radiación directa es la radiación directa normal ($q_{Bn,\lambda}$) multiplicada por el coseno del ángulo cenital (Z):

$$q_\lambda = q_{Bn,\lambda} \cos(Z) + q_{D,\lambda} \quad (5.28)$$

En el caso de una superficie inclinada, se requieren cálculos adicionales para determinar la radiación difusa desde el suelo; la radiación incidente es

$$q_{s,\lambda} = q_{Bn,\lambda} \cos(\vartheta) + R_d q_{D,\lambda} + \rho'_{g,\lambda} R_r q_{\lambda} \quad (5.29)$$

siendo $\rho'_{g,\lambda}$ la reflectancia local del suelo que rodea la superficie y ϑ es el ángulo de incidencia de los rayos del sol sobre la superficie inclinada:

$$\cos \vartheta = \cos S \cos Z + \text{sen} S \text{sen} Z \cos(\chi - \chi_s) \quad (5.30)$$

En la ecuación (5.30) S es el ángulo de inclinación de la superficie, χ_s es el ángulo acimutal de la superficie, y χ es el ángulo acimutal del sol (Figura 5.15).

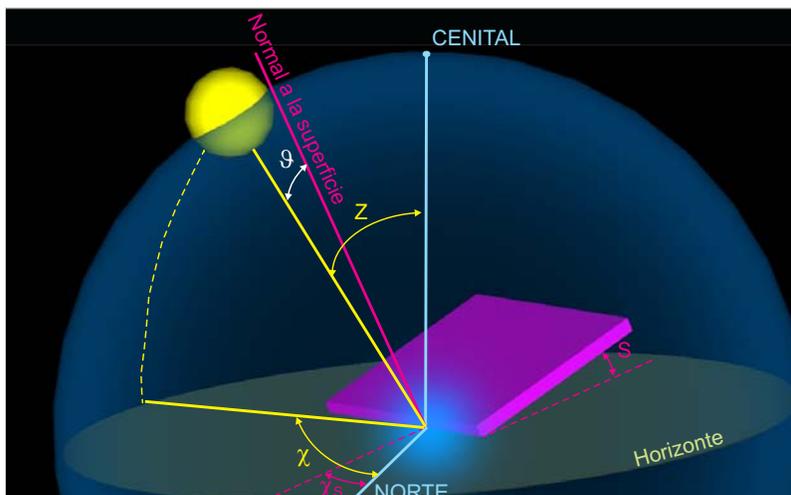


Figura 5.15 Radiación solar incidente sobre una superficie inclinada.

En el segundo y tercer término de la ecuación (5.29) R_d y R_r son factores de conversión. R_d determina el modelo que resuelve la radiación difusa; para cortas longitudes de onda se usa un modelo isotrópico, sin embargo, para el resto del espectro se emplea un modelo anisotrópico. R_r es una función del ángulo de inclinación y calcula la proporción de la radiación global que es reflejada por el suelo.

5.3 Experimentos solares

En la TABLA 5.2 se resumen las condiciones de operación para los experimentos solares de degradación del ácido fórmico: día, experimento irradiado y no irradiado, concentración inicial de la sal de hierro(III), relación inicial de concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico (R), temperatura inicial del medio (T_o), hora de inicio y duración del experimento.

TABLA 5.2 Condiciones de operación ($C_F^0 = 3 \text{ mM}$)

N	Día	Reacción	Fe(III) (ppm)	R	T_o (°C)	Hora de inicio (h)	Duración (h)
1	13.03.08	Irradiada	1,80	1,46	24,8	10,50	3,5
2	14.03.08	Irradiada	0,81	1,67	43,6*	12,50	3,5
3	15.03.08	Irradiada	3,42	2,23	31,9	12,50	3,5
4	24.03.08	Irradiada	0,84	1,84	31,5	13,00	4,5
5	25.03.08	No irradiada	3,21	1,94	31,0	12,50	4,5
6	31.03.08	Irradiada	0,81	3,14	26,6	10,83	4,5

*solución precalentada

El experimento se inicia cuando el reactor solar se ubica en un lugar despejado con la ventana cubierta, se encienden los radiómetros y termocuplas y se llena el tanque de almacenamiento con el agua destilada. Luego se cierra la válvula de paso al reactor y se enciende la bomba con la válvula de reciclo abierta.

Se agregan en el tanque las soluciones del contaminante (4000 ml) y el sulfato férrico (500 ml), y por último la de peróxido de hidrógeno (100 ml); se deja homogeneizar durante 1 min y se toma una muestra. Luego se abre la válvula de paso al reactor y una vez lleno (aproximadamente 4 min después) se

toma la muestra correspondiente al tiempo 0 del experimento y se permite el ingreso de la radiación solar al extraer el elemento obturador.

Se tomaron mediciones de temperatura en el tanque, de radiación total y UV, a la vez que se extrajo un volumen de la mezcla reactiva. Se repite el procedimiento de toma de muestra y mediciones en distintos tiempos de reacción. Una vez finalizada la corrida se procede al vaciado del reactor y posterior lavado con agua corriente durante 60 min. Se vacía y se guarda.

El tratamiento de las muestras y técnicas analíticas realizadas para la determinación de las concentraciones de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y las especies de hierro han sido descritas en el Capítulo 3.

5.4 Resultados teóricos y experimentales de la degradación solar del ácido fórmico

Las predicciones de la radiación solar fueron obtenidas para la ciudad de Santa Fe (31° 39' S, 60° 43' O y 8 m sobre el nivel del mar), Argentina. Los valores característicos de los parámetros del aerosol rural-urbano en el UV y para todas las longitudes de onda fueron obtenidos por Piacentini et al. (2002) y Gueymard (1995). Los datos de espesor de la capa de ozono son obtenidos desde mediciones del satélite TOMS / NASA (<http://toms.gsfc.nasa.gov>) y los climáticos fueron provisto por el CIM (Centro de Informaciones Meteorológicas, Fac. de Ing. y Ciencias Hídricas-Universidad Nacional del Litoral). En el Apéndice E se muestran los archivos de entrada y salida del programa para todas las corridas computacionales y en la TABLA 5.3 se muestran los parámetros del modelo que se emplearon en la obtención de los resultados computacionales.

TABLA 5.3 Principales parámetros del modelo

Parámetros	Valor	Unidades
<i>Parámetros del reactor</i>		
Volumen total de líquido (V)	35	dm ³
Volumen irradiado (V _{irr})	6,1	dm ³
Profundidad del reactor (L)	30	mm
Espesor de la placa de la ventana (e)	3,2	mm
<i>Parámetros ópticos</i>		
Índice de refracción de la placa de policarbonato	1,49	
Índice de refracción del agua	1,33	
Índice de refracción del aire	1	
<i>Parámetros cinéticos</i>		
Rendimiento cuántico promediado en las longitudes de onda ($\bar{\Phi}_{Fe(II)}$)	0,21 (Bossman et al., 1998)	
Factores pre-exponenciales	A ₁	1,19 x 10 ¹⁷ M ⁻¹ s ⁻¹
	A ₂	1,5 x 10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹
	A ₃	0,14 -
	A ₄	0,07 -
	A ₅	7,77 -
Energías de activación	E ₁	112,86 kJ mol ⁻¹
	E ₂	46,76 kJ mol ⁻¹
<i>Parámetros del balance de energía</i>		
Área de la ventana (A _c)	0,24	m ²
Parámetro relativo a las características ópticas (Ω)	8,59 x 10 ⁻⁵	°C J ⁻¹
Parámetro relativo a las pérdidas térmicas (Υ)	5,63 x 10 ⁻⁶	s ⁻¹
Parámetro relativo a la energía entregada por la bomba de circulación (K)	8,2 x 10 ⁻⁴	°C s ⁻¹
<i>Parámetros de la radiación solar</i>		
Banda de radiación UV	[280; 450]	nm
Banda de radiación térmica	[350; 2800]	nm
Ángulo de inclinación del reactor solar	30	grados
Ángulo acimutal de la superficie medido desde el norte	0	grados

Un resumen de los resultados experimentales de la degradación solar del ácido fórmico a los 180 min de reacción se presenta en la TABLA 5.4.

TABLA 5.4 Resultados globales para los primeros 180 min de reacción

N	Día	Reacción	Variación áng. Inc.	$\Delta T(^{\circ}C)$	Q_T (kJ)	Q_{UV} (kJ)	$X_{F,3h}$ (%)	$X_{P,3h}$ (%)
1	13.03.08	Irradiada	40,5 - 4,5	18,2	2536,4	89,4	66,2	58,8
2	14.03.08	Irradiada	10,5 - 34,5*	9,9**	2651,0	97,2	80,2	71,4
3	15.03.08	Irradiada	10,5 - 34,5*	15,7	2617,4	94,4	98,2	91,8
4	24.03.08	Irradiada	10,5 - 42,9*	15,7	2384,8	86,0	60,4	51,7
5	25.03.08	No irradiada	-	6,7	-	-	49,4	31,9
6	31.03.08	Irradiada	34,8 - 12,3*	16,6	2612,8	94,5	75,8	37,9

* en el intervalo de ángulo de incidencia se incluye el 0°

**incluye una etapa de precalentamiento

Se reporta el aumento de la temperatura (ΔT), la radiación global acumulada, total y UV, y las conversiones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. La radiación acumulada se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$Q_i = A_c \int q_i dt \quad (5.31)$$

donde q_i es la energía medida por unidad de superficie y tiempo ($W m^{-2}$) que llega a la ventana del fotorreactor de área A_c .

En la Figura 5.16 se muestran los resultados de estos experimentos, se grafican los valores teóricos y experimentales de concentración del ácido fórmico, temperatura, radiación UV y global en función del tiempo. Se observa que al incrementar la concentración de hierro inicial de 0,84 a 3,42 ppm, para R

≈ 2 , el aumento del rendimiento de la reacción foto-Fenton a los 180 min es de 62,6 %.

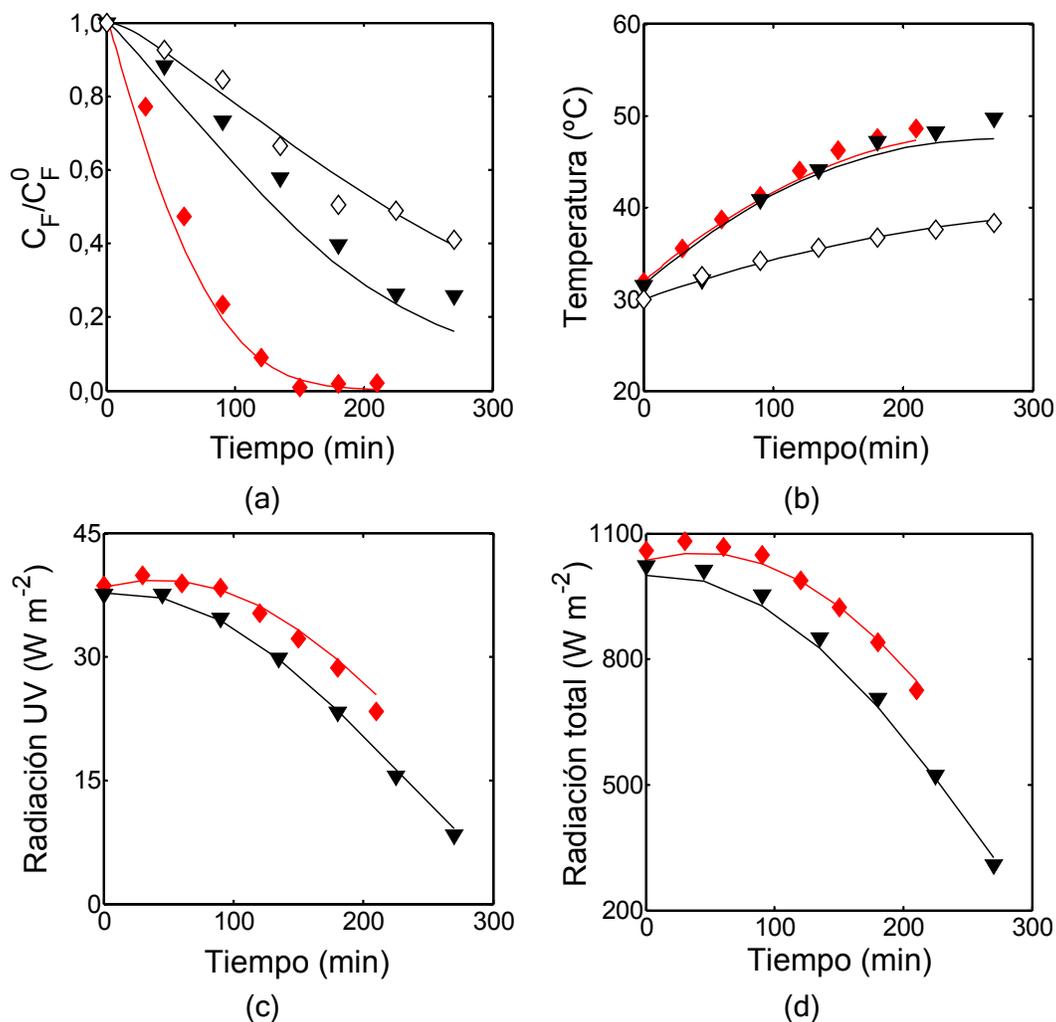


Figura 5.16 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3 \text{ mM}$, $R \approx 2$, $T_0 \approx 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondientes a experimentos Fenton: $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 3,21 \text{ ppm}$ (\diamond) y foto-Fenton: $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 3,42 \text{ ppm}$ (15.03.08, 12.5 h - \blacklozenge), y $0,84 \text{ ppm}$ (24.03.08, 13.0 h - \blacktriangledown). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global y (d) radiación total.

Es importante destacar que el rendimiento en los experimentos irradiados siempre fue mayor que en la experiencia sin radiación. Un aumento

del 98,8 % de la conversión del ácido fórmico y de 9 °C en la temperatura se obtuvo cuando se irradió el sistema para las mismas condiciones de operación ($C_{\text{Fe}^{3+}}^0 \approx 3,5$ ppm y $R \approx 2$). Los símbolos vacíos en la Figura 5.16 (a) y (b) corresponden a la experiencia sin radiación.

En el caso de los experimentos con baja concentración inicial de hierro (1,80 y 0,81 ppm) se incrementó sólo un 14,6 % la conversión del contaminante cuando se varió R de 1,46 a 3,14; los resultados correspondientes se muestran en la Figura 5.17.

La influencia de la variación de la radiación solar durante el tratamiento de degradación se puede ver en la Figura 5.18. Para los tiempos finales de la experiencia del día 13.03.08 es notorio como se modifican más rápidamente la temperatura y la concentración del compuesto modelo a diferencia del experimento del día 24.03.08. Este efecto se debe a que la radiación es mucho más alta al final del experimento del día 13.03.08 que en la experiencia del día 24.03.08.

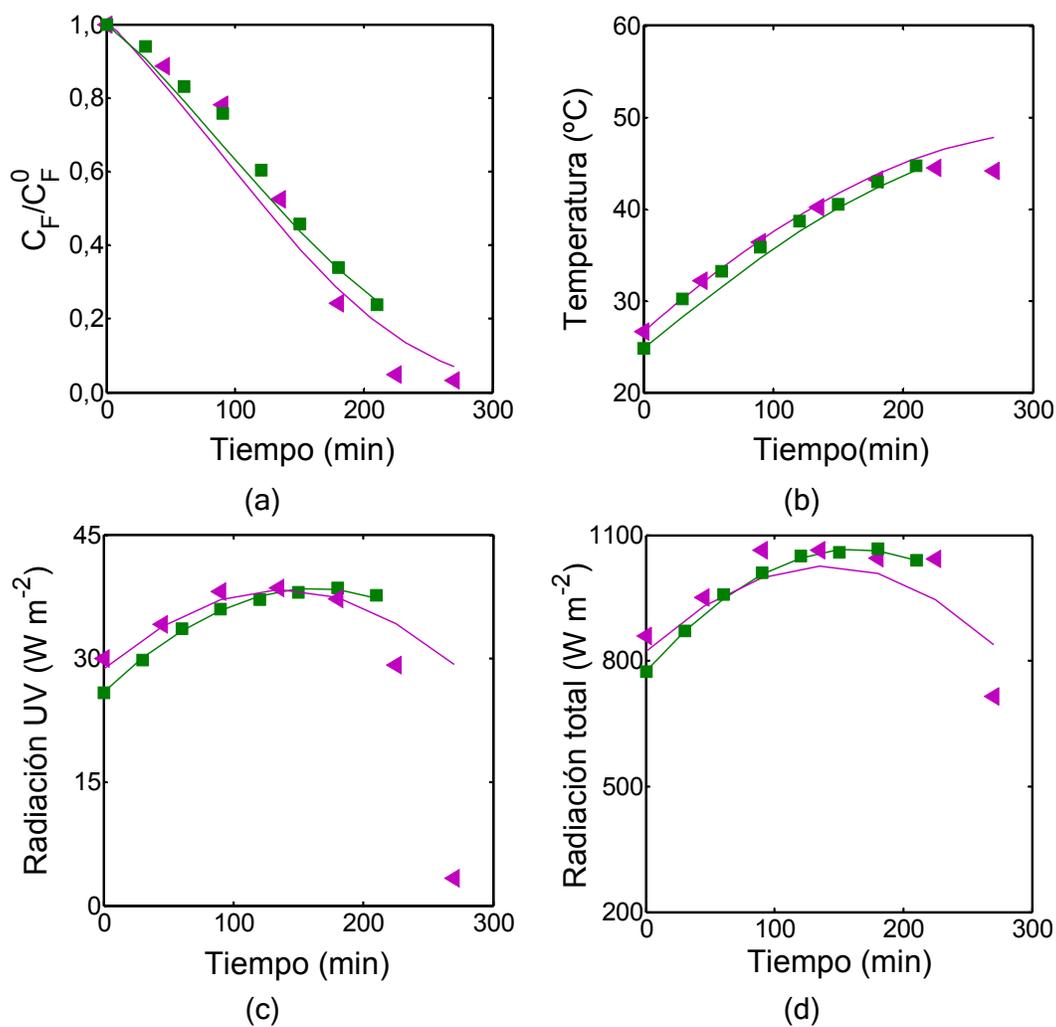


Figura 5.17 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3 \text{ mM}$, $C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1 \text{ ppm}$ y $T_0 \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondientes a experimentos foto-Fenton: $R = 1,46$ (13.03.08, 10,5 h - ■) y $3,14$ (31.03.08, 10,83 h - ◄). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global (—) y (d) radiación total.

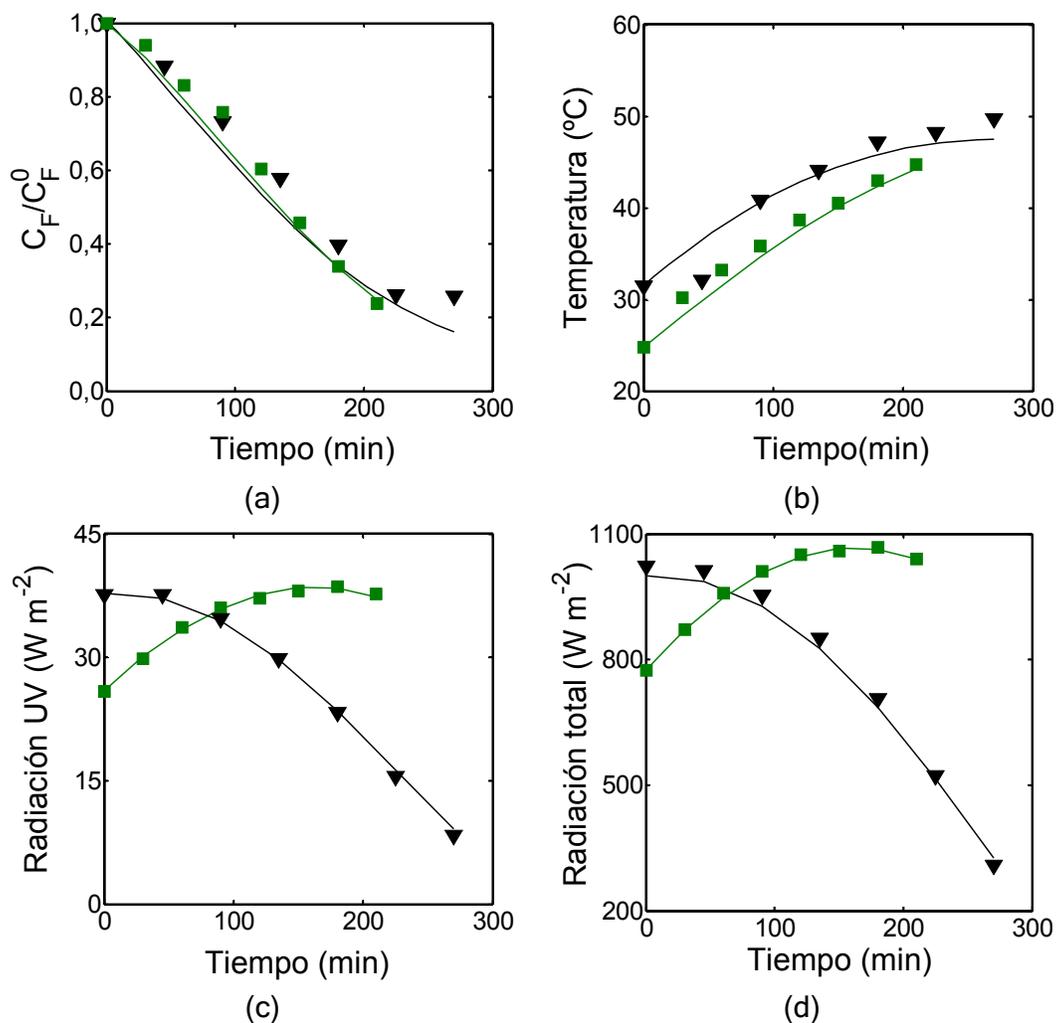


Figura 5.18 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3$ mM, correspondientes a experimentos foto-Fenton ($C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1$ ppm): $R = 1,46$ y $T_0 = 24,8$ °C (13.03.08, 10,5 h - ■) y $R = 1,84$ y $T_0 = 31,5$ °C (24.03.08, 13,0 h - ▼). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global (—) y (d) radiación total.

En la Figura 5.19 se comparan los datos experimentales con las predicciones del modelo, para experiencias con una etapa de precalentamiento (14.03.08) y sin precalentamiento (24.03.08). Para el primer caso se obtuvo una temperatura inicial 13,4 °C superior; sin embargo el salto térmico fue menor (9,9

°C). La diferencia en el rendimiento de la reacción a los 180 min de reacción fue 32,8 % mayor para el día 14.03.08.

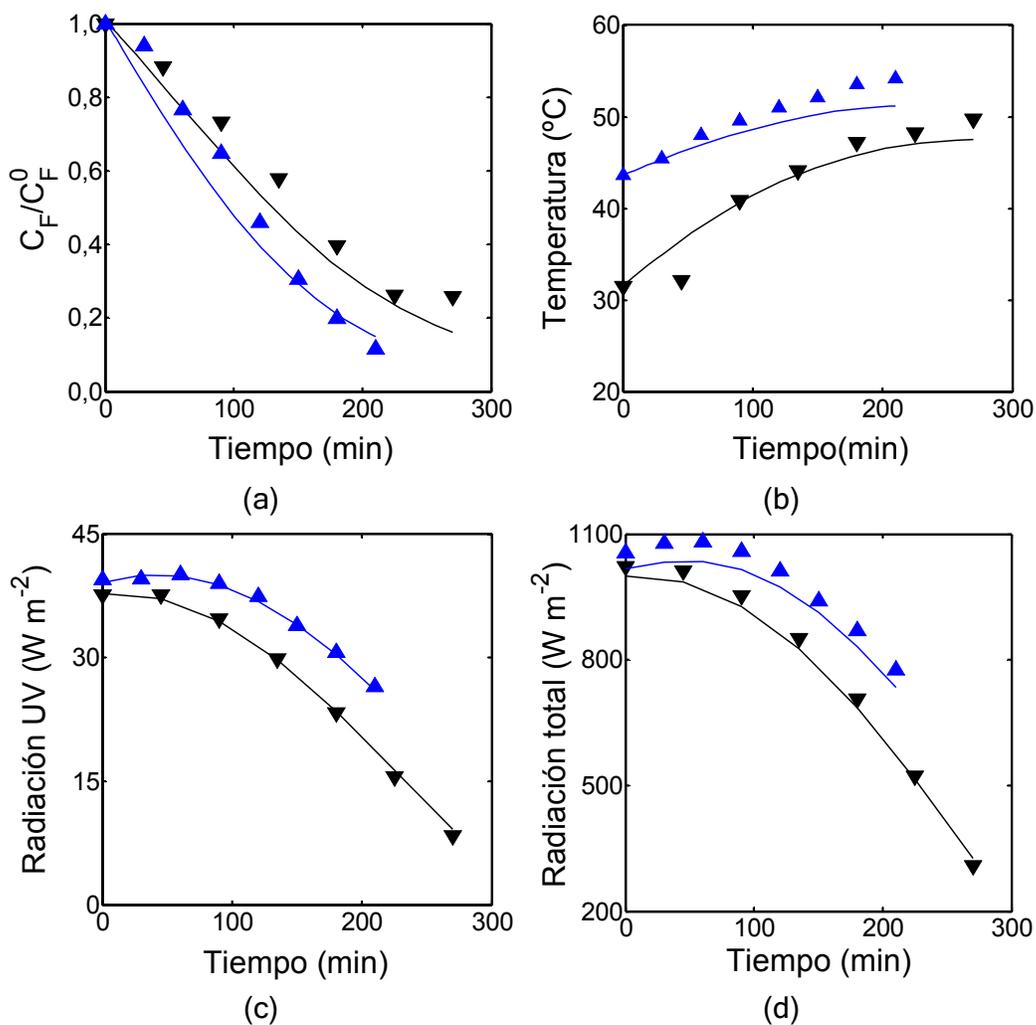


Figura 5.19 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos) para $C_F^0 = 3mM$, $C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1 ppm$ y $R \approx 2$, correspondientes a experimentos foto-Fenton: $T_0 = 31,5 °C$ (24.03.08, 13,0 h - ▼) y $43,6 °C$ (14.03.08, 12,5 h - ▲). (a) concentraciones relativas de ácido fórmico, (b) temperatura del medio (—), (c) radiación UV global (—), y (d) radiación total.

5.4.1 Comparación entre predicciones y mediciones experimentales

Para evaluar la precisión del modelo se usa la raíz del promedio del cuadrado de los residuos (RMSE) y el promedio del valor absoluto de los residuos (MAE), según como se definió en las ecuaciones (2.22) y (2.23). Los resultados discriminados para cada variable predicha (temperatura, concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, radiación total y UV) y para cada uno de los experimentos (N) se resumen en la TABLA 5.5.

TABLA 5.5 Desviaciones del modelo: RMSE y MAE para cada variable.

N	Temperatura (°C)	C _P (mM)	C _F (mM)	Radiación total (W m ⁻²)	Radiación UV (W m ⁻²)
<i>RMSE</i>					
1	1,12	0,28	0,14	43,10	1,10
2	1,79	0,21	0,23	40,48	0,35
3	0,86	0,35	0,21	17,70	0,98
4	1,99	0,38	0,21	21,29	0,49
5	0,41	0,07	0,10	-	-
6	1,54	0,60	0,20	55,37	2,18
<i>MAE</i>					
1	0,92	0,23	0,08	29,01	1,06
2	1,47	0,16	0,20	40,07	0,32
3	0,83	0,25	0,17	3,82	0,89
4	1,39	0,29	0,18	20,29	0,40
5	0,35	0,06	0,06	-	-
6	0,97	0,58	0,17	49,06	1,31

En la TABLA 5.6 se muestran los errores porcentuales promediados en los experimentos para cada variable predicha. La raíz del promedio de los cuadrados de los residuos relativos (NRMSE) del modelo fueron 2.85, 9.58,

10.46, 3.82 y 3.92 % para la temperatura del medio, las concentraciones de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico y para las radiaciones globales total y UV, respectivamente

TABLA 5.6 Errores porcentuales de cada variable de estudio.

	Temperatura	C _P	C _F	Radiación total	Radiación UV
NMAE (%)	4,11	8,03	8,35	5,26	5,48
NRMSE (%)	2,85	9,58	10,46	3,82	3,92

5.5 Conclusiones

- Se ha propuesto y validado un programa computacional que predice la degradación solar del ácido fórmico en un fotorreactor escala planta piloto.
- Se resolvieron los balances de materia y energía térmica y la ecuación de transferencia radiativa de manera acoplada. La radiación solar que ingresa por la ventana del reactor se estima con un código que simula la radiación solar: SMARTS2.
- Se usaron los datos espectrales de la radiación UV-Visible directa y difusa en el cálculo de la ecuación de transferencia radiativa y los valores de radiación totales y globales para resolver la ecuación de energía térmica.
- El código SMARTS2 se ha incorporado al programa propuesto para contemplar las variaciones estacionales y temporales de la radiación solar durante la predicción de la degradación del contaminante.
- Con el presente modelo se obtuvo una buena concordancia entre los resultados de degradación de ácido fórmico experimentales y teóricos

correspondientes a experimentos solares de larga duración (como mínimo 180 min). La raíz del promedio del cuadrado de los residuos absolutos fue de 10,5, 9,6 y 2,8 % para el ácido fórmico, el peróxido de hidrógeno y la temperatura, respectivamente. Para las mediciones de radiación UV este error fue de 3,82 % y para radiación total de 3,92%.

- Se evaluaron distintas condiciones de operación en experimentos solares de degradación del ácido fórmico. Cuando el sistema se operó con radiación solar se observó un aumento del 98,8 % en la conversión del ácido fórmico a los 180 min de reacción y de 9 °C de la temperatura.

Capítulo 6

Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar

Se describe la degradación del principio activo de un herbicida de uso comercial, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Con estrategias del diseño de experimentos se propone un programa de corridas experimentales donde se evalúan los efectos de la concentración inicial de la sal de hierro (III), la relación de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / herbicida, temperatura y nivel de radiación. Estos datos experimentales son empleados en la determinación de los parámetros cinéticos del modelo propuesto que describe las concentraciones del contaminante, de su principal intermediario (DCP) y el peróxido de hidrógeno durante el tratamiento Fenton y foto-Fenton.

Finalmente, se incluye el modelo cinético en el programa computacional solar para predecir la degradación del herbicida en el reactor solar planta piloto.

6.1 Fotorreactor tanque de laboratorio

Se propone un modelo cinético que considera los efectos sobre el tratamiento Fenton y foto-Fenton de la temperatura, la relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante, el nivel de radiación y las bajas concentraciones de la sal férrica. Los parámetros cinéticos son calculados al efectuar una regresión no lineal utilizando el conjunto completo de datos experimentales. De esta manera, es posible describir la variación de las concentraciones del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, su principal intermediario (2,4-diclorofenol) y el peróxido de hidrógeno durante el proceso de degradación.

6.1.1 Modelo del reactor

El dispositivo experimental utilizado es el fotorreactor tanque agitado discontinuo que se explicó en detalle en el Capítulo 2. El balance de materia para el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (D), el 2,4-diclorofenol (DCP), y el peróxido de hidrógeno (P) se representa a través del siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \langle \mathbf{R}(x,t) \rangle_{V_R} \quad (6.1)$$

siendo la condición inicial:

$$\mathbf{C} = \mathbf{C}^0 \quad t = 0 \quad (6.2)$$

Las expresiones matemáticas de las componentes del arreglo de velocidad de reacción \mathbf{R} se describen en la siguiente sección. Además, como

se ha demostrado en los Capítulos 2 y 3, la expresión del promedio de la velocidad volumétrica de absorción de fotones para este sistema es:

$$\left\langle \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \right\rangle_{V_R} = \frac{1}{L} q_{pl} \sum_{\lambda} f_{\lambda} \left[1 - \exp\left(-k_{Fe(OH)^{2+}, \lambda} L\right) \right] \quad (6.3)$$

Modelo cinético

El ácido diclorofenoxiacético se degrada cuando sufre la oxidación debida a los radicales hidroxilos. Distintos trabajos han estudiado la formación de intermediarios estables en la degradación del 2,4-D (Sun y Pignatello, 1993b; Brillas et al., 2000; Peller et al., 2004; Yu et al., 2006) y pudieron identificar: DCP, 4-clorocatecol, 2-clorohidroquinona, 2,4-diclorofenoles hidroxilados, 4,6-diclororesorcinol, 2,4-cloroanisola, 1,2,4-trihidroxibenceno, entre otros (Peller et al., 2004). Peller et al. (2004) atribuyeron la formación del 2,4-diclorofenol a la adición del radical al anillo en la primera etapa del mecanismo de reacción, seguida de la pérdida del grupo alcóxido. Los otros intermediarios resultan del ataque de los radicales sobre el DCP. Los compuestos formados en la oxidación del DCP son: 2,4-diclorofenoles hidroxilados, 4-clorocatecol y 2-clorohidroquinona.

En estudios de degradación foto-Fenton del 2,4-D ha resultado dificultoso la determinación de todos los compuestos formados debido a la alta velocidad de degradación o por la generación de compuestos en cantidades muy pequeñas (Brillas et al., 2000; Sun y Pignatello, 1993b). En la Figura 6.1 se muestra la reacción global para la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético debido al ataque de los radicales hidroxilos:

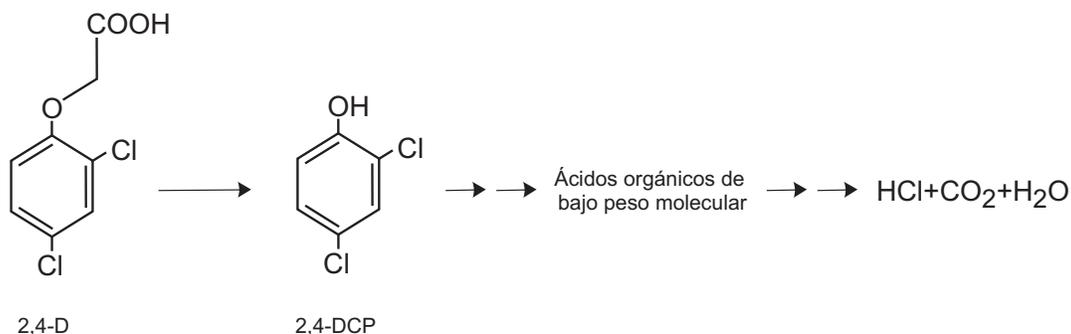


Figura 6.1 Principales etapas de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

El modelo cinético propuesto para la degradación del 2,4-D se basa en las reacciones presentadas por Sun y Pignatello (1993a) para la reacción de Fenton, donde se desprecian las reacciones de terminación radical-radical y las de las especies del hierro con el radical HO_2^\bullet . El 2,4-diclorofenol es el intermediario principal identificado en el tratamiento Fenton y foto-Fenton. En la TABLA 6.1 se muestra el mecanismo de reacción Fenton (reacciones 1 - 4), las etapas de degradación (reacciones 5 y 6) y la etapa irradiada (fotólisis del $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$).

TABLA 6.1 Esquema de reacción foto-Fenton de la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Número	Etapas de reacción	Constantes
0	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{OH}^\bullet + \text{H}^+$	$\Phi_{\text{Fe(II)},\lambda}$
1	$\text{Fe(III)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(II)} + \text{H}^+ + \text{HO}_2^\bullet$	k_1
2	$\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	k_2
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	k_3
4	$\text{Fe(II)} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{OH}^-$	k_4
5	$2,4\text{-D} + \text{HO}^\bullet \rightarrow 2,4\text{-DCP}$	k_D
6	$2,4\text{-DCP} + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{productos}$	k_{DCP}

A partir de estas reacciones y despreciando la reacción entre los radicales con el hierro (II), debido a que se trabaja con bajas concentraciones de hierro (Pignatello et al., 2006), se obtiene el siguiente arreglo de velocidades de reacción:

$$R(x,t) = \begin{bmatrix} R_D(x,t) \\ R_{DCP}(x,t) \\ R_P(x,t) \\ R_{Fe^{2+}}(x,t) \\ R_{Fe^{3+}}(x,t) \\ R_{OH^\bullet}(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 C_{Fe^{3+}} C_P \\ k_2 C_{Fe^{2+}} C_P \\ k_3 C_P C_{OH^\bullet} \\ k_D C_D C_{OH^\bullet} \\ k_{DCP} C_{DCP} C_{OH^\bullet} \\ \overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

Si se aplican las siguientes hipótesis: (i) aproximación de pseudo estado estacionario para los radicales hidroxilo y (ii) la concentración del hierro (II) no varía apreciablemente en el transcurso de la reacción debido a las altas relaciones de peróxido de hidrógeno / hierro (Pignatello, 1992, 2006; De Laat y Gallard, 1999); se determinan las expresiones de las velocidades de reacción para el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (D), el 2,4-diclorofenol (DCP) y el peróxido de hidrógeno (P).

$$\begin{bmatrix} R_D(x,t) \\ R_{DCP}(x,t) \\ R_P(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_D^T(t) \\ R_{DCP}^T(t) \\ R_P^T(t) \end{bmatrix} + \overline{\Phi} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x) \begin{bmatrix} -2 \frac{C_D}{\zeta} \\ 2 \frac{(C_D - K_{II} C_{DCP})}{\zeta} \\ -1 - 2 \frac{K_{III} C_P}{\zeta} \end{bmatrix} \quad (6.5)$$

siendo la velocidad de degradación Fenton u oscura (R_i^T):

$$\begin{bmatrix} R_D^T(t) \\ R_{DCP}^T(t) \\ R_P^T(t) \end{bmatrix} = K_I C_{Fe^{3+}} C_P \begin{bmatrix} -\frac{C_D}{\zeta} \\ \frac{(C_D - K_{II} C_{DCP})}{\zeta} \\ -2 - \frac{K_{III} C_P}{\zeta} \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

donde

$$K_I = \frac{k_1}{k_2}; K_{II} = \frac{k_{DCP}}{k_D}; K_{III} = \frac{k_3}{k_D}; \zeta = C_D + K_{II} C_{DCP} + K_{III} C_P \quad (6.7)$$

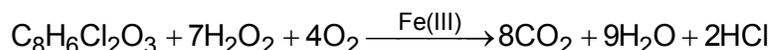
6.1.2 Estrategia experimental

Las variables estudiadas son: temperatura, concentración inicial de la sal férrica, relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D y nivel de radiación. El intervalo de temperaturas corresponde a valores que proporcionan una mejora en el rendimiento de la reacción de eliminación del compuesto modelo, el ácido fórmico (Ver Capítulos 2 y 3), y que a la vez fueron posibles de obtener en el reactor solar propuesto en esta Tesis.

Las concentraciones de hierro seleccionadas pertenecen al rango de valores que proveen un medio claro, sin presencia de precipitados. También es importante destacar que estas concentraciones contemplan la posibilidad de la descarga del efluente tratado a un curso de agua superficial (Hammerly, 2003) o de un postratamiento biológico sin la necesidad de un proceso de separación del hierro.

Las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D son mayores al valor de la relación estequiométrica reportada en

bibliografía (R = 7) (Pignatello, 1992), según la siguiente reacción global para la mineralización foto-Fenton:



La concentración estudiada del contaminante (30 ppm) corresponde al valor del efluente obtenido en el lavado de los envases de herbicidas al aplicar la técnica del triple lavado (CASAFE, 2004). Si bien el contenido de carbono es bajo se presenta la necesidad de eliminar el herbicida y sus productos intermediarios para disminuir la toxicidad del efluente final. Se ha determinado experimentalmente la toxicidad aguda con la *Daphnia magna* (organismo acuático ampliamente utilizado en las evaluaciones ecotoxicológicas) de muestras puras de 2,4-D, intermediarios de reacción identificados en el tratamiento UV-peróxido de hidrógeno (2,4-diclorofenol y clorohidroquinona (CHQ)) y peróxido de hidrógeno. Se determinó que DCP y CHQ son también muy tóxicos hacia este organismo (Piaggi et al., 2005).

Diseño de experimentos

Los valores experimentales corresponden a experimentos de degradación del herbicida con una concentración inicial de 30 ppm y a pH = 3. Las variables estudiadas y su rango de aplicación son: (i) temperatura, T (°C) = [20; 55]; (ii) concentraciones iniciales de la sal férrica, $C_{\text{Fe(III)}}^0 = [1; 5]$ ppm; (iii) relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D, R = [7; 50] y (iv) radiación en tres niveles [0 0,5 1]. Las variables codificadas correspondientes son X_1 , X_2 , X_3 y X_4 .

Para generar el diseño de experimentos se seleccionaron las siguientes condiciones; (i) una grilla para el dominio experimental de $X_i = [-1:1/16:1]$; (ii) un número mínimo de experimentos y (iii) un modelo cuadrático con interacciones. Una representación esquemática del diseño propuesto se muestra en la Figura 6.2 y en la TABLA 6.2 se presenta el programa experimental. En el Capítulo 3 se ha explicado el criterio D-optimal elegido para la obtención del presente diseño.

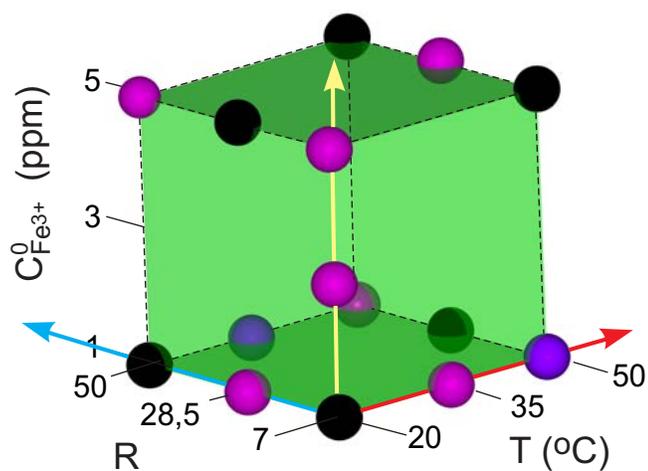


Figura 6.2 Diseño de experimentos. Experiencias oscuras (●) e irradiadas al 100 % (●) y al 50 % (●).

TABLA 6.2 Diseño experimental: Variables codificadas y condiciones de operación

N	Variables codificadas				T (°C)	R	C _{Fe(III)} ⁰ (ppm)	Rad
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄				
1	-1	0,5	1	-1	20	28,5	5	0
2	-1	0	0,5	-1	20	7	3	0
3	-1	0	-1	-1	20	7	1	0
4	-1	1	-1	-1	20	50	1	0
5	-1	0,5	-1	1	20	28,5	1	1
6	-1	1	1	1	20	50	5	1
7	-1	0	1	1	20	7	5	1
8	1	0,5	-1	-1	50	28,5	1	0
9	1	0	1	-1	50	7	5	0
10	1	1	1	-1	50	50	5	0
11	0,5	0	-1	1	35	7	1	1
12	1	0,5	1	1	50	28,5	5	1
13	1	1	-1	1	50	50	1	1
14	0,5	1	-1	0,5	35	50	1	0,5
15	1	-1	-1	0,5	50	7	1	0,5

Experimentos

Las soluciones de 2,4-D (Merck, ACS) fueron preparadas un día antes y se disolvieron por ultrasonido; debido al inconveniente presentado para la disolución del compuesto nunca se prepararon soluciones superiores a los 270 ppm. En todos los casos se usó agua destilada con la excepción de la solución del eluente (grado HPLC) y estándares para mediciones cromatográficas, donde fue empleada agua tridestilada. Las soluciones de los restantes compuestos (sulfato férrico y peróxido de hidrógeno) se detallan en el Capítulo 2.

El procedimiento experimental es el mismo que se explica en el Capítulo 3 con la particularidad de que la muestra filtrada se divide en cinco alícuotas para mediciones de contaminante, carbono orgánico total, hierro (II), hierro total y peróxido de hidrógeno. El pre-tratamiento y la determinación de las concentraciones del peróxido de hidrógeno, ión ferroso, hierro total y COT se realizan de la misma manera según lo descrito en el Capítulo 3. Para la determinación de 2,4-D y de su principal intermediario (2,4-DCP) se agregó metanol, en cantidad suficiente para “congelar” la reacción. La cuantificación 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 binaria de agua destilada (1% v/v de ácido acético), metanol y acetonitrilo en proporción 50:50 (Connick y Simoneaux, 1982). La velocidad de flujo de eluente fue de $1\text{cm}^3\text{ min}^{-1}$ y la detección se realizó a 280 y 236 nm.

Atenuación de la radiación incidente

Como fuente de radiación se empleó la misma lámpara utilizada en los experimentos cinéticos descritos en el Capítulo 3 (Philips TL K 40W/09). En los casos donde se requirió la atenuación de la radiación incidente, se usó una lámina de base de poliéster de 0,1 mm de espesor ubicada entre el arreglo parábola-lámpara y el fondo del reactor. La lámina fue impresa con una tonalidad de gris generada mediante el programa de diseño Corel Draw. La transmitancia del filtro y la distribución se observan en la Figura 6.3.

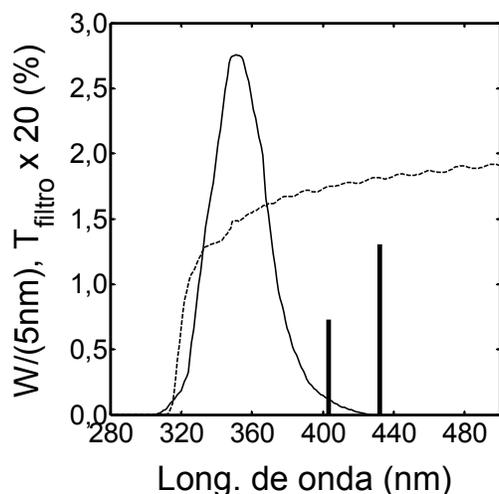


Figura 6.3 Distribución espectral de emisión de la lámpara Philips TL K 40W/09 y transmitancia espectral del filtro.

6.1.3 Determinación de los parámetros cinéticos

Los resultados teóricos se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, ecuaciones (6.1) y (6.2). El flujo de radiación en la pared del fondo del reactor es de $1,59 \times 10^{-8}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ y en el caso de los experimentos con radiación atenuada de $5,41 \times 10^{-9}$ Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Estos valores de radiación se evalúan a partir de mediciones actinométricas y los cálculos se muestran en el Apéndice C.

En la determinación de los parámetros K_I , K_{II} , K_{III} y $\bar{\Phi}$ se emplea un algoritmo de regresión Newton - Marquardt que se encuentra implementado en MATLAB. El efecto de la temperatura, según lo observado en el Capítulo 3, se puede considerar sobre las reacciones más lentas, siendo en este caso el parámetro K_I el que involucra estas reacciones.

Los valores de los parámetros estimados y sus intervalos de confianza se muestran en la TABLA 6.3; donde $K_{I,0}$ y E_I son el valor de K_I a la

temperatura de referencia ($T = 323 \text{ K}$) y su energía de activación, respectivamente.

TABLA 6.3 Parámetros cinéticos

Parámetros	valores	IC (95%)	unidades
$K_{I,o}$	0,928	(0,917 - 0,940)	(-)
E_I	72,988	(72,969 - 73,007)	(kJ mol ⁻¹)
K_{II}	0,022	(0,0217 - 0,0221)	(-)
K_{III}	9,770	(8,450 - 11,296)	(-)
$\bar{\Phi}$	0,444	(0,431 - 0,458)	(mol Einstein ⁻¹)

El error de la regresión representado por la raíz del promedio de los cuadrados de los residuos absolutos es de 0,12 mM, 0,02 ppm y 0,004 ppm para las concentraciones de peróxido de hidrógeno, 2,4-D y 2,4-DCP, respectivamente. En el cálculo de los errores para los últimos dos compuestos se consideraron las concentraciones superiores a 0,4 ppm.

6.1.4 Resultados de laboratorio

A continuación se resumen los resultados de las experiencias de destrucción del herbicida por medio de las reacciones Fenton y foto-Fenton.

En la TABLA 6.4 se muestran las conversiones Fenton teóricas y experimentales del ácido 2,4-diclorofenoxiacético a los 30 min de reacción y del contenido de carbono orgánico (COT) a los 120 min.

TABLA 6.4 Reacción Fenton (Rad = 0): Conversiones porcentuales de 2,4-D y peróxido de hidrógeno (t = 30 min) y de COT (t = 120 min)

N	T (°C)	R	C _{Fe(III)} ⁰ (ppm)		X _D ³⁰ (%)	X _{COT} ¹²⁰ (%)
1	20	28,5	5	Experimental	42,3	20
				Modelo	37,8	-
2	20	7	3	Experimental	22,1	12
				Modelo	15,2	-
3	20	7	1	Experimental	3,5	12,76
				Modelo	5,2	-
4	20	50	1	Experimental	5,5	5,85
				Modelo	7,9	-
8	50	28,5	1	Experimental	96,7	36,60
				Modelo	96,3	-
9	50	7	5	Experimental	100	46,21
				Modelo	100	-
10	50	50	5	Experimental	100	34,06
				Modelo	100	-

En experimentos a baja temperatura (T = 20 °C) se observa un aumento importante del rendimiento de reacción (530%) al incrementar la concentración de hierro de 1 a 3 ppm cuando R es igual a 7. Sin embargo, este incremento es de sólo 57 % cuando se aumenta a la relación R de 7 a 50 para 1 ppm.

En todos los casos es importante el aumento de la temperatura en la degradación Fenton del herbicida. En la Figura 6.4 se muestran los resultados de concentraciones relativas del 2,4-D, 2,4-DCP y peróxido de hidrógeno obtenidos para un valor de R = 28,5 y para las temperaturas de 20 y 50 °C. En el caso del 2,4-D y del peróxido de hidrógeno se muestran las concentraciones relativas a la concentración inicial y para el DCP respecto a la concentración inicial de contaminante (2,4-D).

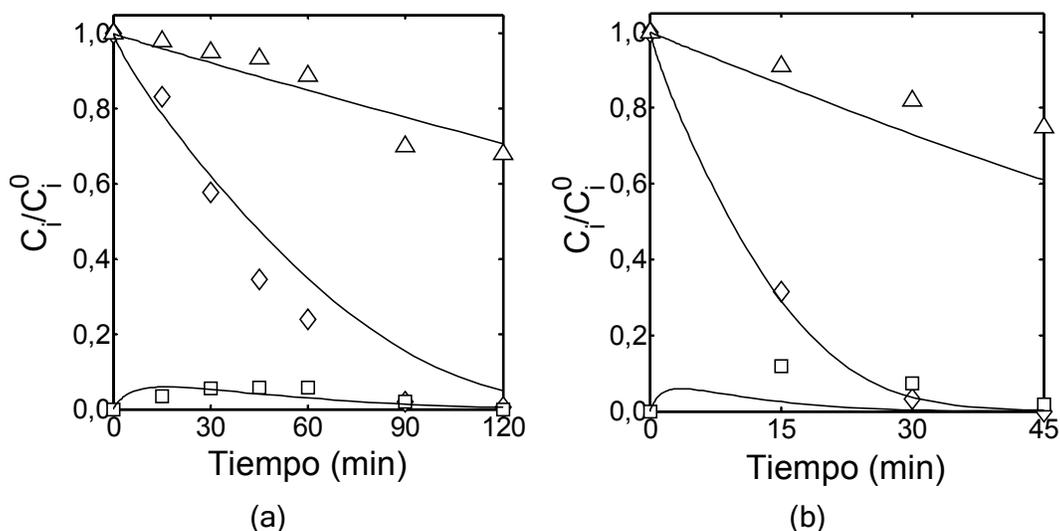


Figura 6.4 Concentraciones relativas de 2,4-D (\diamond), 2,4-DCP (\square) y de peróxido de hidrógeno (\triangle) para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM y $R = 28,5$. En experimentos Fenton: (a) $C_{Fe(III)}^0 = 5$ ppm y $T = 20$ °C; (b) 1 ppm y $T = 50$ °C.

En estos experimentos el aumento de la temperatura incrementa un 128,6 % la conversión Fenton del herbicida a los 30 min, aún cuando la concentración de hierro es menor.

La TABLA 6.5 presenta las conversiones ($t = 30$ min) teóricas y experimentales de experiencias foto-Fenton para $Rad = 1$ y $0,5$ (radiación atenuada). Se puede ver como la radiación tiene un efecto importante sobre la reacción Fenton: las conversiones del contaminante a baja temperatura son superiores al 80% (el rendimiento más importante de la reacción Fenton es de sólo un 42% a esta temperatura).

TABLA 6.5 Reacción foto-Fenton: Conversiones porcentuales de 2,4-D y peróxido de hidrógeno (t = 30 min) y de COT (t = 120 min)

N	T (°C)	R	C _{Fe(III)} ⁰ (ppm)			
				X _D ³⁰ (%)	X _{COT} ¹²⁰ (%)	
Rad = 1						
5	20	28,5	1	Experimental	81,4	88,03
				Modelo	81,4	-
6	20	50	5	Experimental	100	83,66
				Modelo	99,6	-
7	20	7	5	Experimental	97,5	73,66
				Modelo	98,0	-
11	35	7	1	Experimental	100	50,49
				Modelo	100	-
12	50	28,5	5	Experimental	99,2	85,55
				Modelo	98,0	-
13	50	50	1	Experimental	99,6	86,92
				Modelo	99,9	-
Rad = 0,5						
14	35	50	1	Experimental	79,82	78,22
				Modelo	78,2	-
15	50	7	1	Experimental	100	47,41
				Modelo	100	-

En la Figura 6.5 se grafican los resultados de concentraciones relativas foto-Fenton del 2,4-D, 2,4-DCP y peróxido de hidrógeno obtenidos para un valor de R = 28,5 y para las temperaturas de 20 y 50 °C. En este caso el aumento de la temperatura y la concentración de hierro ocasionaron un incremento de la conversión del herbicida de 21,8 % a los 30 min de reacción. En cambio, si se comparan los experimentos Fenton (Figura 6.4 (a)) y foto-Fenton (Figura 6.5 (b)) a R = 28,5 y 5ppm de concentración de hierro se

observa que el efecto combinado de temperatura y radiación mejora un 134,6% el rendimiento de la reacción a los 30 min de iniciado el experimento.

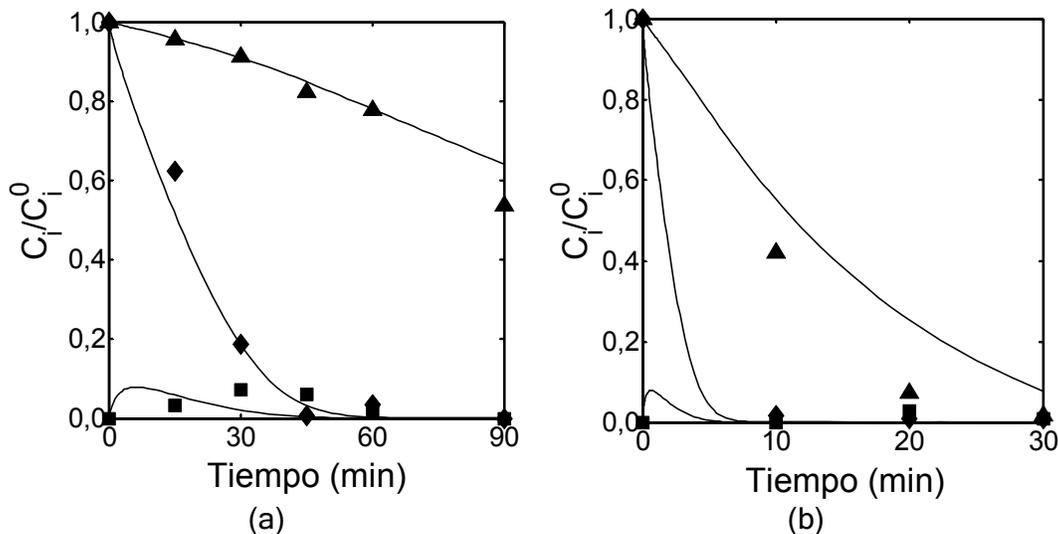
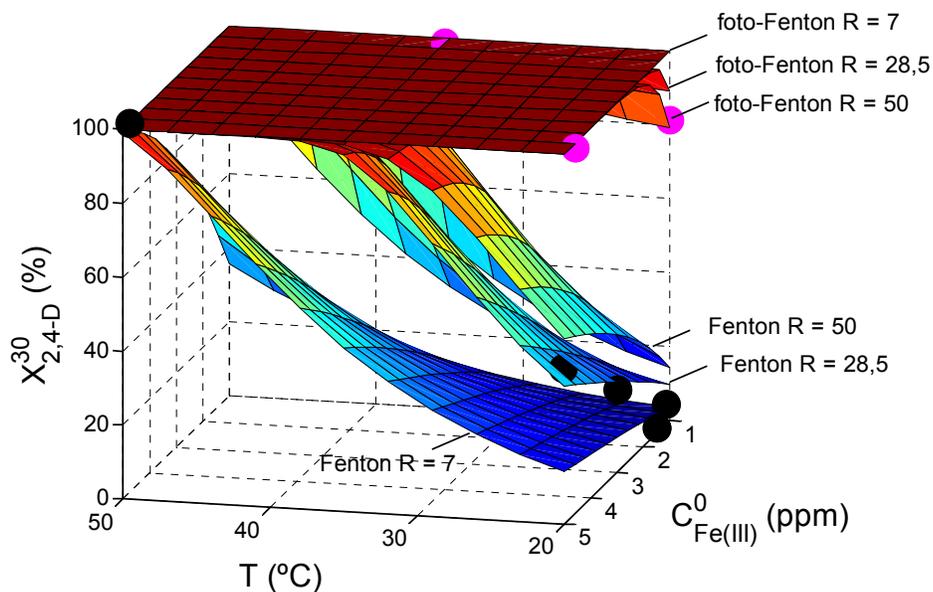


Figura 6.5 Concentraciones relativas de 2,4-D (\diamond), 2,4-DCP (\square) y de peróxido de hidrógeno (\triangle) para $C_{2,4-D}^0 = 0,13$ mM y $R = 28,5$. En experimentos foto-Fenton: (a) $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm y $T = 20$ °C; (b) 5 ppm y $T = 50$ °C.

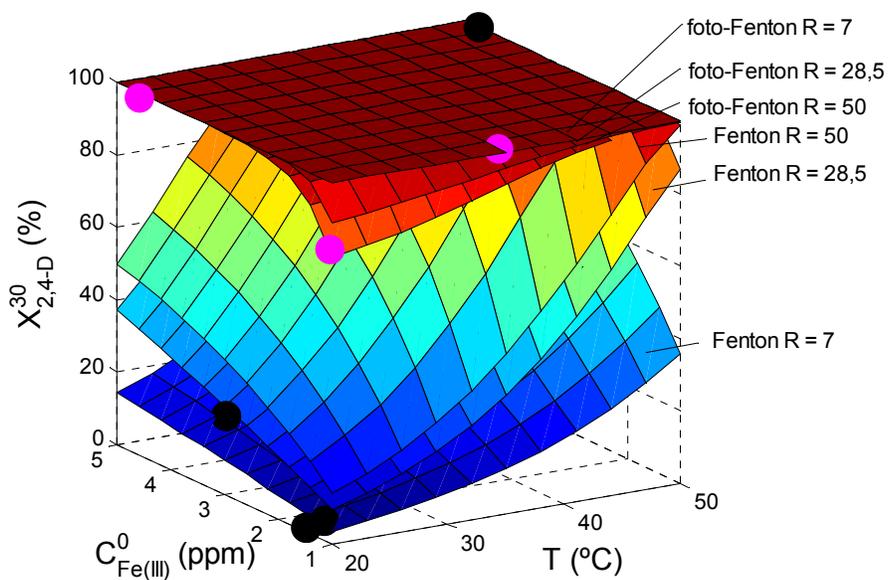
Es importante destacar que sólo en los experimentos con baja concentración de hierro (1 y 3 ppm) y una temperatura de 20 °C no se pudo eliminar el 2,4-diclorofenol a los 120 min de reacción, siendo la concentración máxima medida de 2 ppm.

Una gráfica 3-D de las conversiones experimentales y teóricas del herbicida (después de 30 min de reacción), como una función de las temperaturas de reacción y las concentraciones iniciales de ión férrico, se muestran en la Figura 6.6. Para las temperaturas bajas e intermedias, la reacción foto-Fenton siempre produce mayores conversiones que las obtenidas con el sistema Fenton. Sin embargo para temperaturas de intermedias a altas

el aumento de la conversión del contaminante es prácticamente despreciable en el caso de Fe y/o R mayores.



(a)



(b)

Figura 6.6 Conversiones predichas y experimentales de 2,4-D a los 30 min en función de las temperaturas y las concentraciones iniciales de hierro (III). Fenton (●) y foto-Fenton (●) (Distintas orientaciones).

Un efecto importante se observa cuando se incrementa la relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante. Siempre se obtienen mayores conversiones para $R = 50$ en los experimentos Fenton; por otro lado, un comportamiento contrario se observó para la reacción foto-Fenton. En la Figura 6.7 se muestran los resultados de conversiones calculadas y experimentales respecto a la temperatura de reacción y relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / contaminante. Es importante destacar que para una concentración inicial de hierro de 1 ppm el incremento de R ocasionó una disminución del rendimiento de la reacción foto-Fenton; esto se hace más importante a medida que disminuye la temperatura.

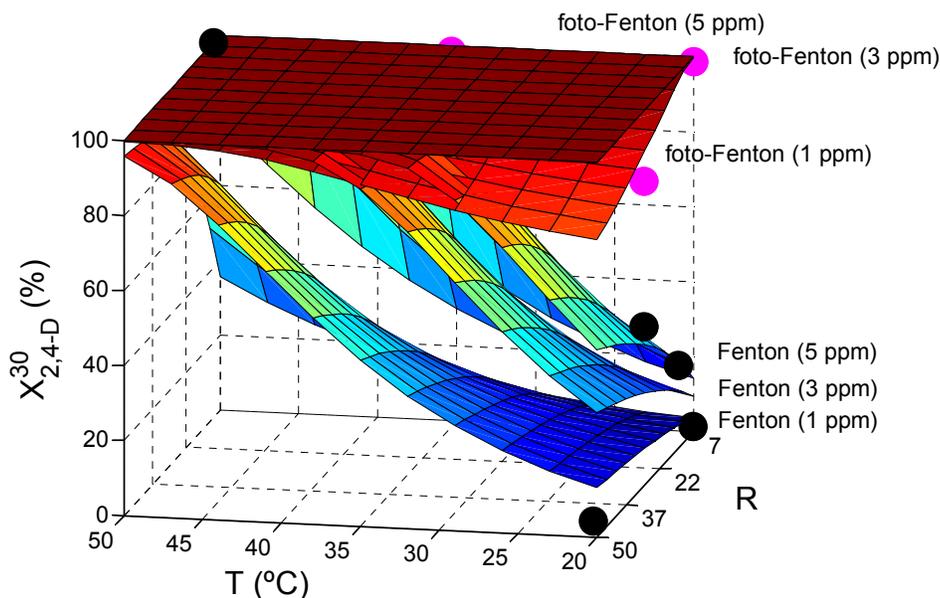


Figura 6.7 Conversiones predichas y experimentales de 2,4-D a los 30 min en función de las temperaturas y las relaciones de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / 2,4-D. Fenton (●) y foto-Fenton (●).

En la Figura 6.8 se muestran las curvas de nivel para $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm de conversiones Fenton (a) y foto-Fenton (b). Se puede ver como al aumentar R y disminuir la temperatura para el proceso foto-Fenton, el rendimiento de la reacción de degradación disminuye.

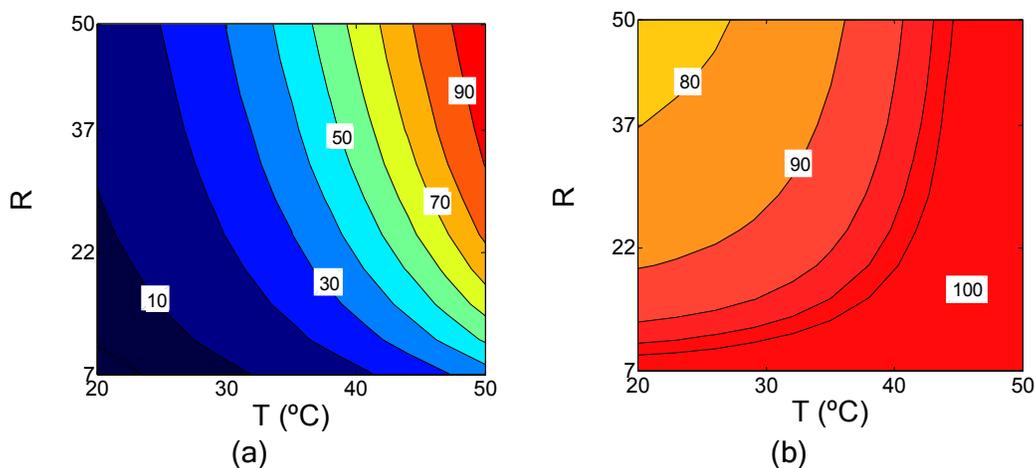


Figura 6.8 Conversiones predichas a los 30 min en función de las temperaturas y las relaciones de concentraciones iniciales peróxido de hidrógeno / 2,4-D para $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm: (a) Fenton y (b) foto-Fenton.

En distintos trabajos se ha identificado este comportamiento; Pignatello et al. (1993) observaron que el rendimiento de la degradación foto-Fenton de 2,4-D (0,1 mM) a 25 °C, con 1 mM de $C_{Fe(III)}^0$ (55,85 ppm), no aumenta con un incremento de la concentración de peróxido de hidrógeno de 10 a 100 mM. Sin embargo, en los experimentos Fenton se favorece la reacción con este incremento.

Si bien Göb et al. (2001) reportaron un efecto menor de la concentración de peróxido de hidrógeno respecto a los que producen el hierro y la temperatura; notaron una disminución en el rendimiento de la reacción foto-

Fenton a medida que crece la concentración de peróxido de hidrógeno. También, se ha reportado en otros trabajos (Rodríguez et al., 2002; Durán et al., 2006; Pignatello et al., 2006) la existencia de condiciones experimentales óptimas para el sistema foto-Fenton. Se ha atribuido la disminución del rendimiento de la reacción foto-Fenton al atrape de los radicales hidroxilos por parte del peróxido de hidrógeno y del hierro; en el caso del sistema Fenton la producción de radicales hidroxilos es significativamente menor; por lo tanto, en iguales condiciones que el sistema irradiado, este efecto no se observa.

6.2 Degradación solar de 2,4-D

Con la finalidad de evaluar el tratamiento solar de agua contaminada con un herbicida, se efectuaron experimentos foto-Fenton en el fotorreactor solar escala piloto descrito en el Capítulo 4. En la TABLA 6.6 se resumen las condiciones experimentales estudiadas.

TABLA 6.6 Condiciones de operación ($C_D^0 = 0,13 \text{ mM}$ y $t = 120 \text{ min}$)

N	Día	Reaction	Fe(III) (ppm)	R	To (°C)	Hora de inicio (h)
1	3.12.08	Irradiada	2,80	31,5	28,0	12,70
2	4.12.08	No irradiada	3,03	31,6	30,2	12,90
3	5.12.08	Irradiada	1,04	30,5	31,3	12,90
4	15.12.08	Irradiada	0,99	24,6	32,7	10,90
5	16.12.08	Irradiada	1,49	6,6	30,7	11,15
6	17.12.08	Irradiada	3,02	6,6	30,7	10,75

Para predecir la degradación solar del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se emplea la información cinética obtenida en el laboratorio y el programa computacional presentado en el Capítulo 5. Los principales parámetros del

modelo se muestran en la TABLA 5.3, con la excepción de los valores en los parámetros cinéticos que corresponden a los presentados en la TABLA 6.3 (degradación de 2,4-D). Además, en el Apéndice F se dan los datos de entrada y salida de los cálculos computacionales de los distintos experimentos.

La desviación de los resultados teóricos y experimentales según el cálculo de la raíz del promedio del cuadrado de los residuos absolutos es de 0,354 mM y 0,017 mM para las concentraciones de peróxido de hidrógeno y del contaminante, respectivamente. El error en la temperatura es de 1,4 °C y de 9,27 y 3,4 W m⁻² para las radiaciones globales total y UV. Un resumen de los resultados experimentales a los 30 min se presenta en la TABLA 6.7. Se muestran el salto térmico (ΔT), la radiación global acumulada, total y UV, y las conversiones de 2,4-D y de carbono orgánico total. El cálculo de la radiación acumulada se realiza a partir de la ecuación (5.31).

TABLA 6.7 Resultados globales para los primeros 30 minutos de reacción

N	Fe(III) (ppm)	R	To (°C)	Variación áng. Inc.	ΔT (°C)	Q _T (kJ)	Q _{UV} (kJ)	X _D ³⁰ (%)	X _{COT} ³⁰ (%)
1	2,80	31,5	28,0	20,7 - 21,8	3,2	452,8	17,9	95,1	22,7
2	3,03	31,6	30,2	-	1,3	-	-	39,1	7,6
3	1,04	30,5	31,3	20,8 - 22,1	3,9	450,1	17,9	61,7	10,6
4	0,99	24,6	32,7	37,1 - 31,5	4,3	391,5	15,5	59,7	4,6
5	1,49	6,6	30,7	34,3 - 29,0	4,2	401,5	15,8	59,9	16,5
6	3,02	6,6	30,7	39,1 - 33,1	5,1	395,8	15,6	100	53,5

Al comparar los experimentos Fenton y foto-Fenton con $R \approx 30$ y $C_{Fe^{3+}}^0 \approx 3$ ppm se observa que el efecto de la radiación incrementó un 143,2 % el rendimiento de la degradación del herbicida a los 30 minutos. En la Figura 6.9 y

Figura 6.10 se muestran las concentraciones del herbicida y de su intermediario identificado durante el transcurso de la reacción Fenton y foto-Fenton. En la Figura 6.11 se grafican los resultados del experimento con 1 ppm y $R = 30$. Para la misma relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrogeno / contaminante (R), se obtuvo un aumento de 54,1 % en la conversión (30 min de reacción) del 2,4-D al incrementar la concentración de hierro de 1 a 3 ppm (días: 3.12.08 y 5.12.08).

Los resultados calculados y medidos de temperatura se presentan en la Figura 6.12 (a); de la radiación global total y UV en la Figura 6.12 (b y c) que corresponden a los experimentos foto-Fenton de los días 3.12.08 y 5.12.08.

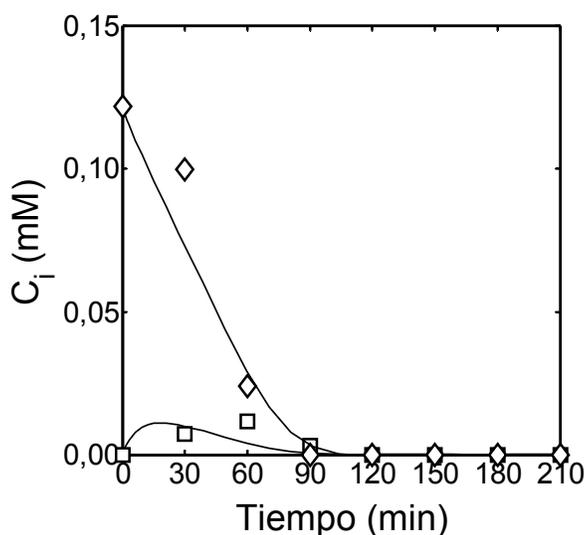


Figura 6.9 Concentraciones Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de 2,4-D (\diamond) y DCP (\square). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 30$, $T_0 = 30^\circ\text{C}$ y $C_{\text{Fe}^{3+}}^0 = 3$ ppm.

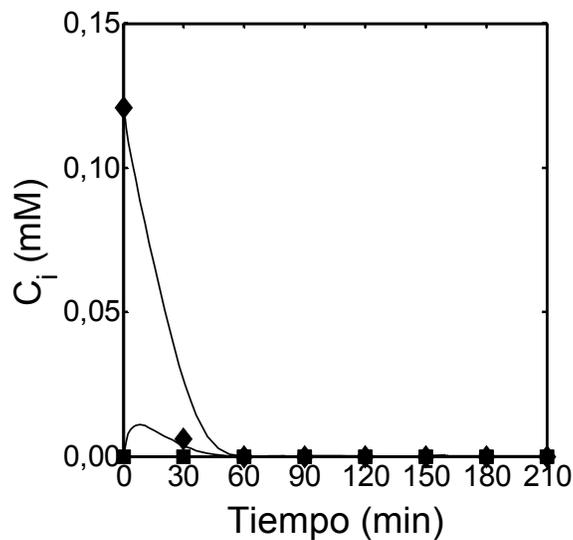


Figura 6.10 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de 2,4-D (\blacklozenge), DCP (\blacksquare) y peróxido de hidrógeno (\blacktriangle). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 30$, $T_0 = 30$ °C y $C_{Fe^{3+}}^0 = 3$ ppm (3.12.08).

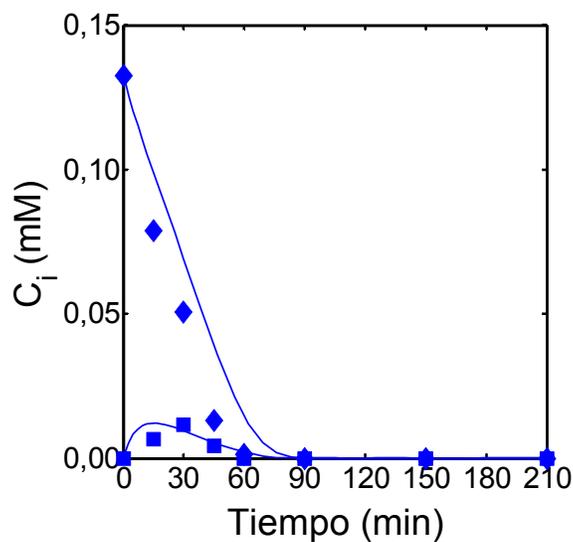


Figura 6.11 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de: 2,4-D (\blacklozenge) y DCP (\blacksquare). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 30$, $T_0 = 30$ °C y $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm (5.12.08).

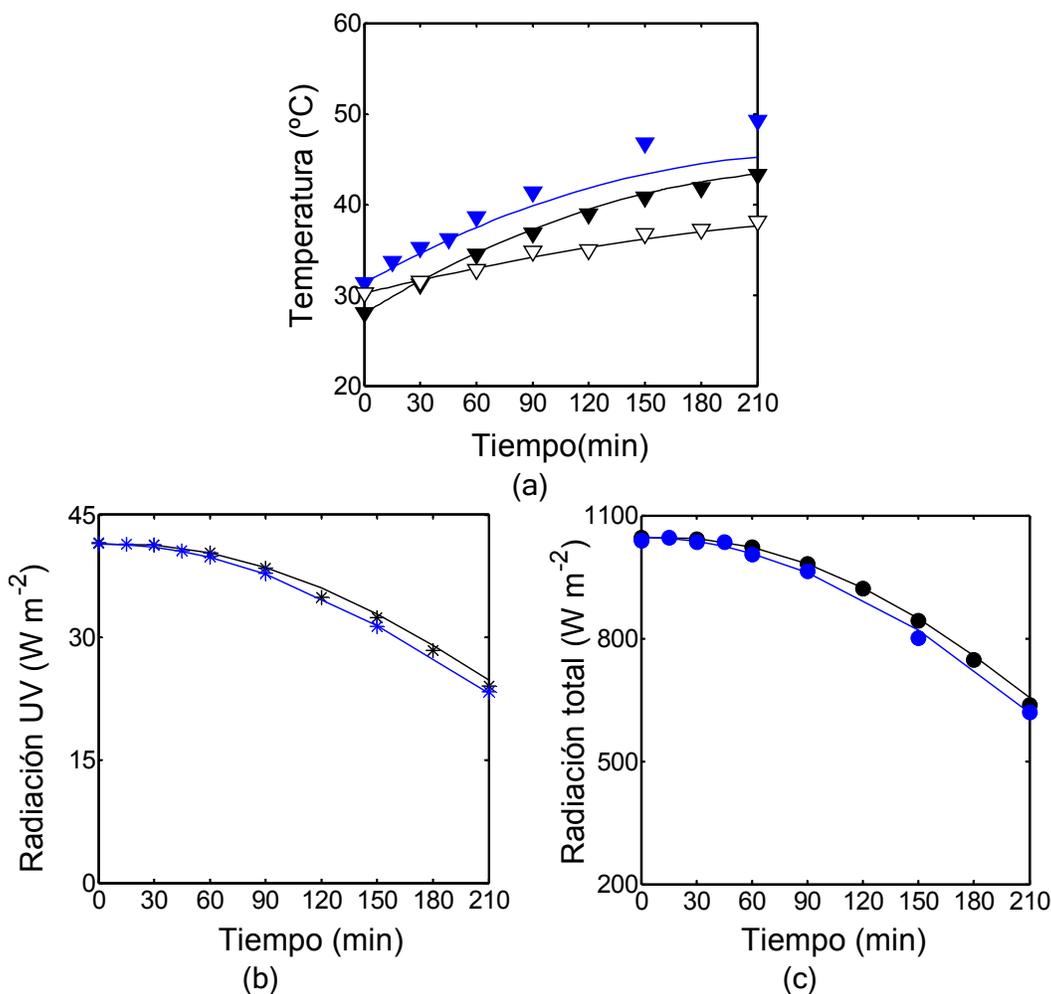
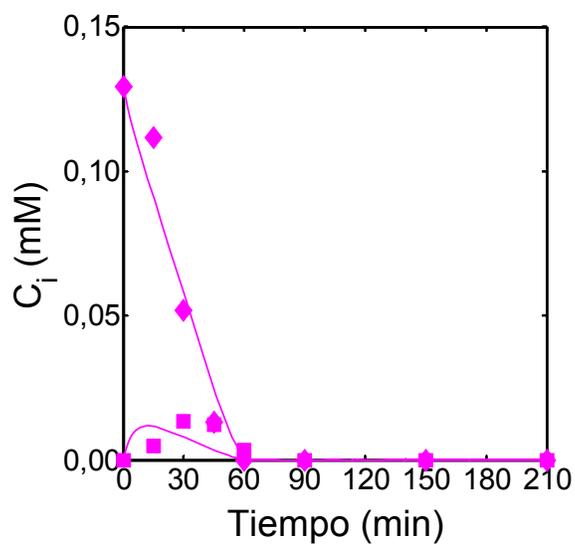
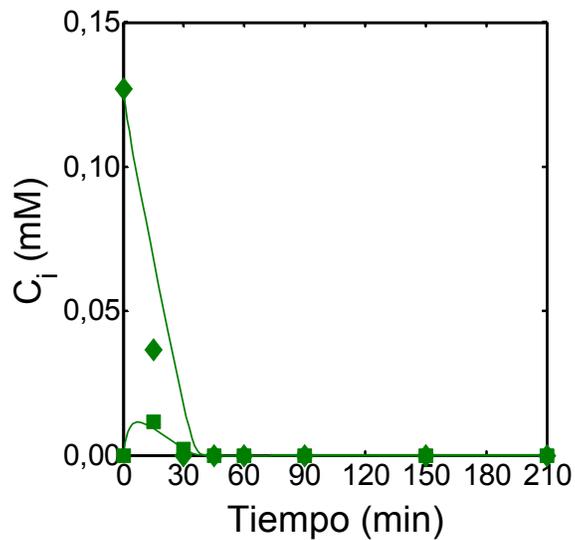


Figura 6.12 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos), correspondientes a experimentos Fenton (símb. vacío) y foto-Fenton (símb. lleno). (a) Temperatura del medio (—), (b) radiación UV global (—) y (c) radiación total para los días 3.12.08 (negro) y 5.12.08 (azul)

En la Figura 6.13 se observan los resultados para los experimentos foto-Fenton con distintas concentraciones iniciales de hierro y $R = 6.6$. Un aumento de 67,5 % en la conversión del 2,4-D, a los 30 min, se observó al incrementar la concentración de hierro de 1,5 a 3 ppm. Finalmente en la Figura 6.14 se muestran los valores de temperatura y radiación de estos experimentos que se realizaron los días 16.12.08 y 17.12.08.



(a)



(b)

Figura 6.13 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de 2,4-D (♦) y DCP (■). Para $C_D^0 = 0,13$, $R = 6.6$, $T_0 = 30$ °C y (a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 1,5$ ppm (16.12.08) y (b) 3 ppm (17.12.08).

Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar

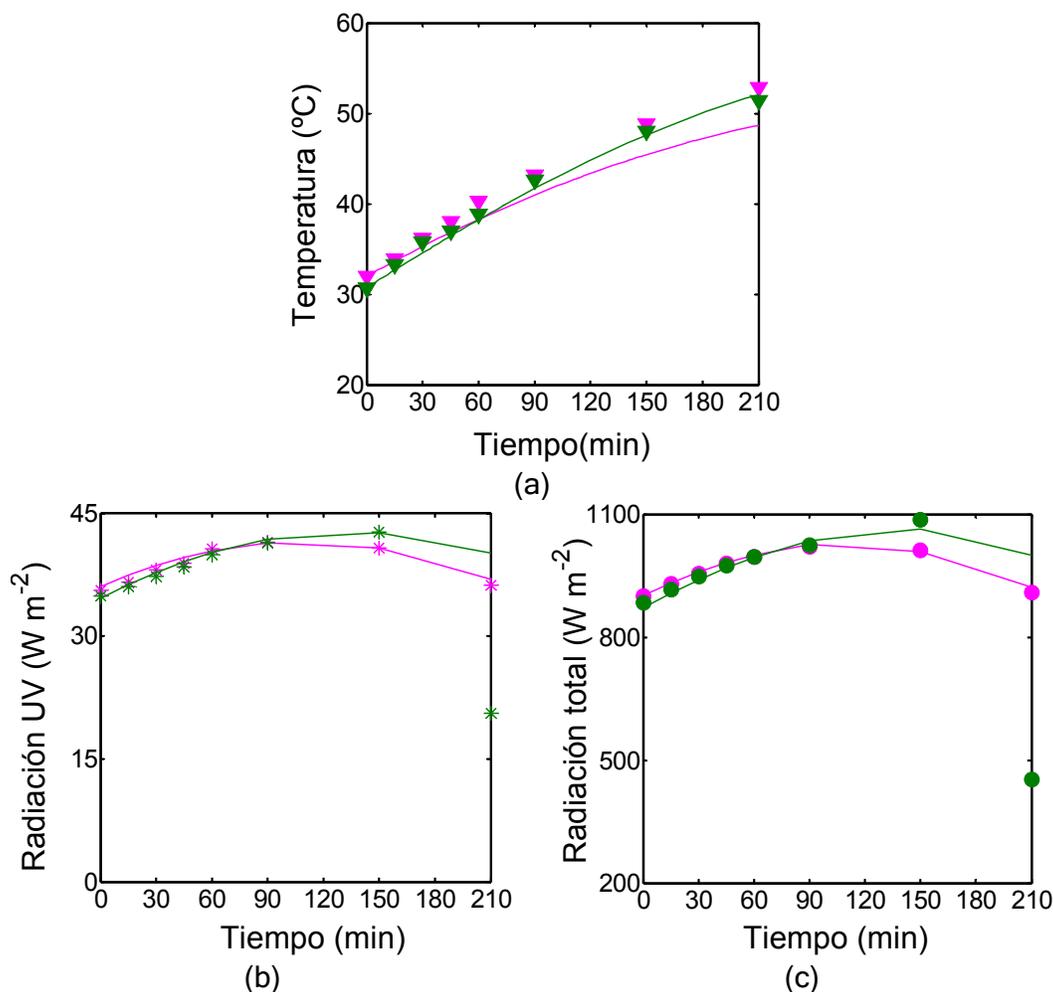


Figura 6.14 Predicciones del modelo (líneas) y datos experimentales (símbolos), correspondientes a experimentos foto-Fenton: 5.12.08 (azul), 16.12.08 (magenta) y 17.12.08 (verde). (a) Temperatura del medio (—), (b) radiación UV global (—).

En la figura 6.15 se muestran los resultados obtenidos en experimentos con $C_{Fe^{3+}}^0 \approx 1$ ppm y relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno / 2,4-D de 7 y 25. No se observa diferencia en la conversión a los 30 min de reacción en estas condiciones.

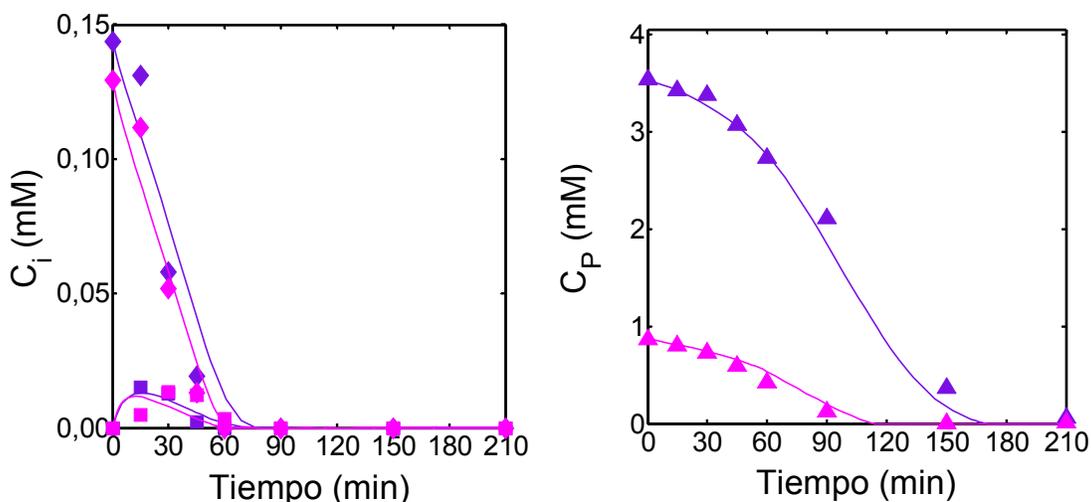


Figura 6.15 Concentraciones foto-Fenton teóricas (líneas) y experimentales (símbolos) de: 2,4-D (◆), DCP (■) y peróxido de hidrógeno (▲). Para $C_D^0 = 0,13$, $T_0 = 30$ °C, $C_{Fe^{3+}}^0 = 1$ ppm y $R = 7$ (magenta, 16.12.08) y 25 (lila, 15.12.05).

Es importante destacar que a los 60 minutos de reacción en los experimentos irradiados no se observa la presencia del contaminante ni de su intermediario más estable, demostrando una alta eficiencia del tratamiento en la degradación de estos compuestos orgánicos.

6.3 Mineralización de 2,4-D

6.3.1 Experimentos de laboratorio

En la Figura 6.16 se muestra un experimento Fenton tipo una conversión total de 2,4-D y DCP y una conversión de sólo un 20 % de COT (carbono orgánico total); esta diferencia puede ser atribuida a la formación de intermediarios estables no detectados por cromatografía líquida. En la bibliografía se ha reportando la formación de ácidos orgánicos de bajo peso molecular tales como ácido oxálico y ácido fórmico (Pignatello y Sun, 1993b; Brillas et al., 2000).

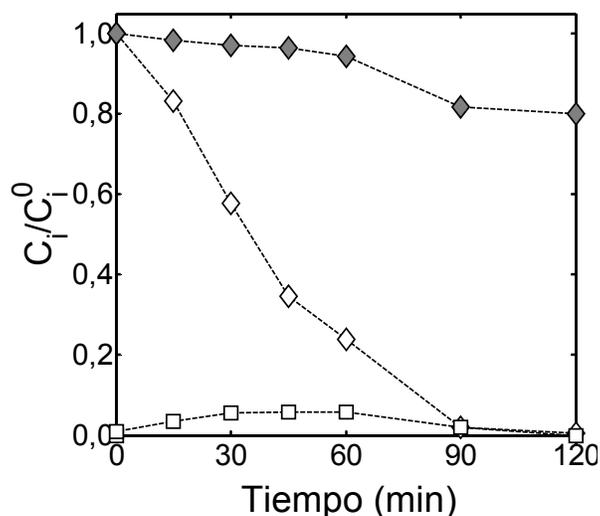


Figura 6.16 Concentraciones relativas de carbono orgánico correspondientes a 2,4-D (◇) 2,4-DCP (□) y total (◆) para $C_D^0 = 0,13$ mM, $T = 20$ °C, $C_{Fe(III)}^0 = 5$ ppm, $Rad = 0$ y $R = 28,5$.

En todos los experimentos Fenton es importante el aumento de la temperatura en la mineralización (TABLA 6.4); pero no es posible obtener una mineralización superior a los 46,21 %. Además, un incremento de 7 a 50 en la relación R desfavorece la reacción de mineralización. Por ejemplo, en las experiencias a 20 °C y 1 ppm de hierro el rendimiento a los 120 min de reacción fue de 12,76 y 5,85 % cuando se usó un R de 7 y 50, respectivamente. Siendo este valor, a 50 °C y 5 ppm, de 46,21 y 34,06 %.

Al comparar los resultados de la mineralización de 2,4-D, mostrados en las tablas 6.4 y 6.5, se puede ver el efecto importante que tiene la radiación sobre la reacción Fenton. La mineralización fue un 340 % más efectiva en las experiencias a baja temperatura con $R = 28,5$, aún para una concentración menor de hierro (III) (1 ppm). Notar que si bien el aumento de la temperatura y la concentración de hierro mejoran el rendimiento de la mineralización foto-Fenton, esta reacción se retarda de manera significativa una vez que se

consumió todo el peróxido de hidrógeno. Esto se muestra con los resultados que se presentan en la Figura 6.17.

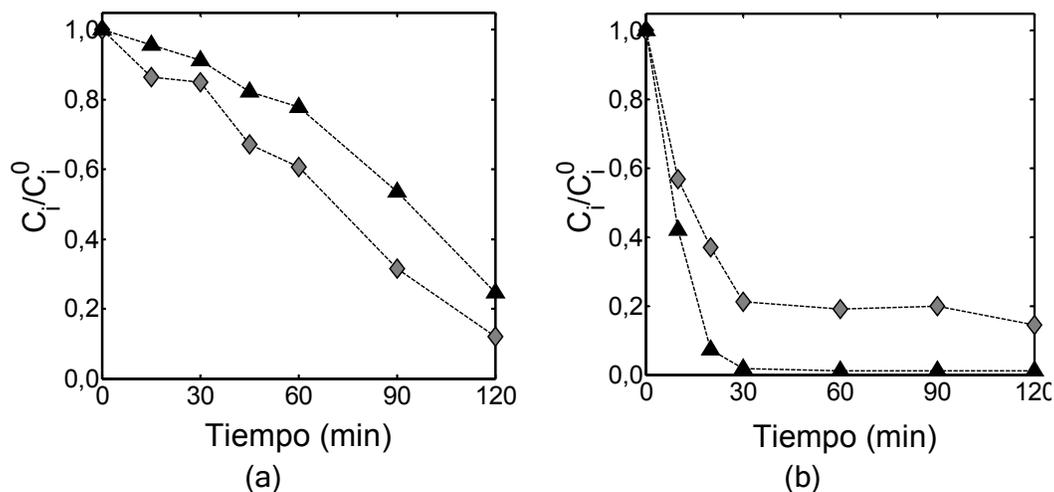


Figura 6.17 Concentraciones relativas de carbono orgánico total (◆) y de peróxido de hidrógeno (▲) para $C_D^0 = 0,13$ mM, $R = 28,5$. En experimentos foto-Fenton: (a) $C_{Fe(III)}^0 = 1$ ppm y $T = 20$ °C; (b) 5 ppm y $T = 50$ °C.

6.3.2 Experimentos solares

Los resultados de la mineralización solar para 120 min de reacción se presentan en la TABLA 6.8. No fue factible mineralizar el herbicida cuando se observó la falta de peróxido de hidrógeno; como se muestra en la Figura 6.18. Siendo los experimentos con una baja concentración de hierro (1 ppm) y $R = 30$ los que proporcionaron una mineralización completa del contaminante.

TABLA 6.8 Resultados globales para los primeros 210 minutos de reacción

N	Fe(III) (ppm)	R	To (°C)	Variación áng. Inc.	$\Delta T(^{\circ}C)$	Q_T (kJ)	Q_{UV} (kJ)	X_{COT}^{210} (%)
1	2,80	31,5	28,0	20,7 - 52,5	15,3	2942,4	107,4	91,6
2	3,03	31,6	30,2	-	7,9	-	-	44,3
3	1,04	30,5	31,3	20,8 - 55,1	17,9	2695,4	105,8	98,9
4	0,99	24,6	32,7	37,1 - 30,0*	21,0	3020,0	122,4	98,6
5	1,49	6,6	30,7	34,3 - 32,6*	20,9	3065,1	123,9	83,5
6	3,02	6,6	30,7	39,1 - 28,4*	20,7	3377,5	132,7	80,2

* en el intervalo del ángulo de incidencia se incluye el 0°

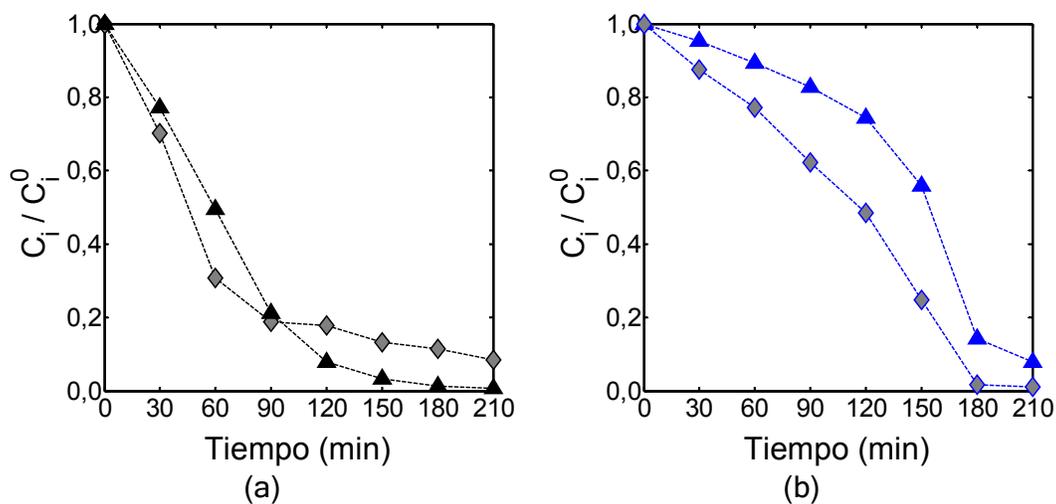


Figura 6.18 Concentraciones relativas de carbono orgánico total (♦) y de peróxido de hidrógeno (▲) para $C_F^0 = 0,13$ mM, $R \approx 30$, $T_0 \approx 30$ °C. En experimentos foto-Fenton:

(a) $C_{Fe^{3+}}^0 = 3$ ppm (3.12.08, 12.7 h), y (b) 1 ppm (5.12.08, 12.9 h).

6.4 Conclusiones

- Se ha validado un modelo cinético para la degradación Fenton y foto-Fenton del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D, principio activo de un herbicida comercial). Este modelo describe la degradación del 2,4-D, de su intermediario principal (2,4-DCP) y del peróxido de hidrógeno.
- El modelo cinético contempla los efectos de las concentración de hierro, la temperatura de reacción, el nivel de radiación y la relación de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante. Para todas las condiciones estudiadas la raíz del promedio de los residuos al cuadrado fue de 0.02 ppm, para concentraciones de 2,4-D superiores a 0,4 ppm.
- Cuando se combinaron los efectos de la radiación y el aumento de la temperatura se observó un aumento de 134,6% en la conversión del herbicida a los 30 min de reacción, en experimentos con 5 ppm de hierro y una relación inicial de las concentraciones de peróxido de hidrógeno y 2,4-D intermedia (28,5). En experimentos foto-Fenton con baja concentración de la sal férrica (1 ppm) se ha observado que el aumento de la relación de concentraciones iniciales ocasionó una disminución del rendimiento de la degradación. Este comportamiento se hace más importante a medida que disminuye la temperatura.
- El modelo cinético fue empleado para predecir las concentraciones del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4-diclorofenol y peróxido de hidrógeno en función del tiempo en el reactor solar escala planta piloto.

- La desviación de los resultados teóricos y experimentales según el cálculo de la raíz del promedio del cuadrado de los residuos absolutos fue de 0,354 mM y 0,017 mM para las concentraciones de peróxido de hidrógeno y del contaminante, respectivamente. El error en la temperatura fue de 1,4 °C y de 9,27 y 3,4 W m⁻² para las radiaciones globales total y UV.
- En condiciones irradiadas siempre se obtuvo la degradación total del herbicida y de su intermediario principal a los 60 min de reacción. Se observó un incremento en el rendimiento de la reacción de degradación del herbicida de 143,2 % a los 30 min de reacción respecto al experimento no irradiado.
- Se ha demostrado que la reacción foto-Fenton solar es muy eficiente en el tratamiento de degradación del herbicida (2,4-D) y es factible de ser realizada en el reactor solar propuesto en esta Tesis.

Conclusiones

En la presente Tesis se han propuesto y estudiado alternativas tecnológicas de diseño y operación útiles en el tratamiento de aguas contaminadas. De interés específico, en el tratamiento de aguas provenientes de las labores agrícolas contaminadas con agroquímicos.

Con el apoyo de herramientas computacionales y ensayos experimentales de laboratorio se estudiaron los efectos de las variables más importantes sobre los procesos Fenton y foto-Fenton.

Se construyó un fotorreactor solar escala planta piloto que aprovecha la energía fotoquímica y térmica del sol.

Se desarrolló y validó un programa computacional para predecir el tratamiento solar de aguas en el fotorreactor planta piloto. Este código es capaz de contemplar las variaciones estacionales y temporales de la radiación solar sobre el sistema de degradación.

Se analizó y predijo la degradación del principio activo de un herbicida comercial, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), en el reactor solar presentado en esta Tesis.

7.1 Efecto de la temperatura sobre la reacción de Fenton solar

Se ha desarrollado un modelo de un fotorreactor para estudiar el efecto de la temperatura sobre la degradación del ácido fórmico por los tratamientos Fenton y foto-Fenton. A partir de un procedimiento validado de obtención de los parámetros de Arrhenius y datos experimentales se estimaron los factores de frecuencia y las energías de activación entre 25 y 55 °C.

Las predicciones del modelo del reactor se compararon con los datos experimentales, y se observó una representación satisfactoria de las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno. La desviación entre las concentraciones teóricas y experimentales se ha determinado a través de la raíz del promedio de los residuos relativos al cuadrado. Para todas las condiciones de operación estudiadas, este valor ha sido de 8,2 % para las concentraciones del contaminante modelo.

El modelo cinético se utilizó para predecir las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno en función del tiempo en un reactor solar de placa plana escala banco, ubicado en un sistema discontinuo con reciclo.

Las predicciones del modelo del reactor solar se han comparado con los datos experimentales, y se obtuvo una buena concordancia para las concentraciones del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno. Se ha determinado una desviación máxima no mayor al 8 %.

Los datos experimentales y los valores teóricos demostraron que la radiación UV solar incrementa la efectividad del proceso Fenton. Se observó que cuando la temperatura es baja (25 °C), el aumento de la conversión a los 20 min de reacción es significativo (186 %). Sin embargo, para la temperatura

más alta estudiada en este trabajo (55 °C), este efecto es bastante menos importante (7,4 %).

7.2 Efectos combinados de la temperatura y bajas concentraciones de hierro en el tratamiento Fenton y foto-Fenton

Se ha propuesto y validado un modelo cinético y la estrategia de análisis para la degradación Fenton y foto-Fenton del ácido fórmico.

Se estudiaron las condiciones operativas tecnológicamente más convenientes. Con la intención de evitar la precipitación del hierro en los experimentos, se evitaron las altas concentraciones de hierro y las elevadas temperaturas en el transcurso de la reacción. Por tal motivo se empleó un diseño experimental basado en el criterio D-optimal.

El modelo cinético desarrollado contempla los efectos de las concentraciones de hierro, las temperaturas de reacción, los niveles de radiación y las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y ácido fórmico. Las desviaciones de las predicciones teóricas respecto a los datos experimentales se han cuantificado a través de la raíz del promedio de los residuos al cuadrado. Para todas las condiciones de operación y compuestos estudiados, este valor fue de 7,64 %.

El modelo cinético propuesto ha sido capaz de predecir la conversión experimental del compuesto modelo para un amplio rango de las variables de operación. Bajos los efectos combinados de la temperatura y la radiación se obtuvieron altas conversiones del ácido fórmico con bajas concentraciones de hierro, cuando la relación de concentraciones iniciales de peróxido de

hidrógeno / ácido fórmico fue mayor a 1. Para bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno el efecto de la temperatura fue despreciable.

7.3 Reactor solar escala planta piloto. Aprovechamiento combinado de la radiación solar

Se diseñó y construyó un reactor solar que posibilita la descontaminación de aguas mediante el proceso foto-Fenton, aprovechando de manera integrada la energía fotoquímica y térmica del sol.

El fotorreactor consiste en un sistema cerrado y aislado que está dividido en dos zonas por una placa absorbente con aletas difusoras. En la parte superior se encuentra una ventana que permite el paso de la radiación incidente infrarroja cercana (IR) y ultravioleta-visible (UV-Vis) del sol, tanto de su componente directa como difusa. En ambas zonas, el medio de reacción absorbe energía térmica del dispositivo divisor, y en la zona superior también absorbe la radiación solar UV-Vis transmitida a través de la ventana.

El reactor ha sido ubicado dentro de un sistema cerrado con reciclo de manera tal de constituir un sistema para el tratamiento de aguas contaminadas.

7.4 Modelado y verificación experimental del sistema de tratamiento de foto-Fenton solar

Se desarrolló y verificó experimentalmente un programa computacional que considera las fluctuaciones estacionales y temporales de la radiación térmica y fotoquímica solar sobre el tratamiento foto-Fenton.

El modelo propuesto resuelve los balances de materia, energía térmica y la ecuación de transferencia de energía radiativa para el reactor solar escala

planta piloto. La radiación solar que ingresa por la ventana del reactor se estima con un código que simula la radiación solar: SMARTS2.

Con el presente modelo se obtuvo una buena concordancia entre resultados de degradación de ácido fórmico experimentales y teóricos correspondientes a experimentos solares de larga duración (como mínimo 180 min). La raíz del promedio del cuadrado de los residuos relativos fue de 10,5, 9,6 y 2,8 % para el ácido fórmico, el peróxido de hidrógeno y la temperatura, respectivamente. Para las mediciones de radiación UV este error fue de 3,82 % y para radiación total de 3,92%.

Cuando el sistema se operó con radiación solar se observó un aumento del 98,8 % en la conversión del ácido fórmico a los 180 min de reacción y de 9 °C de la temperatura.

7.5 Degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) por medio de la tecnología foto-Fenton solar

Se ha validado un modelo cinético para la degradación Fenton y foto-Fenton del ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D, principio activo de un herbicida comercial). Este modelo describe la degradación del 2,4-D, de su intermediario principal (DCP) y del peróxido de hidrógeno.

El modelo cinético contempla los efectos de las concentraciones de hierro, las temperaturas de reacción, la radiación y las relaciones de concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y contaminante. Para todas las condiciones estudiadas la raíz del promedio de los residuos al cuadrado fue de 0,02 ppm para concentraciones de 2,4-D superiores a 0,4 ppm.

Se observó un aumento de 134,6 % en la conversión del herbicida a los 30 min de reacción, cuando se combinaron los efectos de la radiación y el aumento de la temperatura (de 20 °C a 50 °C).

El modelo cinético fue empleado para predecir las concentraciones del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, 2,4-diclorofenol y peróxido de hidrógeno en función del tiempo en el reactor solar escala planta piloto.

Los resultados teóricos solares de degradación del herbicida fueron comparados con las predicciones del modelo y se obtuvo, según el cálculo de la raíz del promedio del cuadrado de los residuos, una desviación de 0,354 mM y 0,017 mM para las concentraciones de peróxido de hidrógeno y del contaminante, respectivamente. El error en la temperatura fue de 1,4 °C y de 9,27 y 3,4 W m⁻² para las radiaciones globales total y UV.

En condiciones irradiadas siempre se obtuvo la degradación total del herbicida y de su intermediario principal a los 60 min de reacción. Se observó un incremento en el rendimiento de la reacción de degradación del herbicida de 143,2 % a los 30 min de reacción respecto al experimento no irradiado. Se ha demostrado que la reacción foto-Fenton solar es muy eficiente en el tratamiento de degradación del 2,4-D y es factible de ser realizada en el reactor solar propuesto en esta Tesis.

Apéndice A: Procedimiento matemático de obtención de las expresiones de velocidad de reacción

Al considerar las hipótesis (ii) a (iv) propuestas en el Capítulo 3 para el modelo cinético, las velocidades de reacción para las n especies reactivas ($n = 7$) pueden escribirse por la siguiente representación matricial:

$$\mathbf{R}(x,t) = \mathbf{S} \cdot \mathbf{K}'(x,t) \quad (\text{A. 1})$$

Aquí $\mathbf{R}(x,t)$ es el arreglo de velocidades de reacción para las n especies reactivas, \mathbf{S} la matriz de estequiometría, y $\mathbf{K}'(x,t)$ el arreglo de las velocidades de reacción de cada etapa elemental determinado por la ley de acción de masas. La ecuación (A. 1) para las especies estables y los radicales libres puede ser representada por:

$$\mathbf{R}(x,t) = \begin{bmatrix} R_F(x,t) \\ R_P(x,t) \\ R_{\text{Fe}^{2+}}(x,t) \\ R_{\text{Fe}^{3+}}(x,t) \\ R_{\text{OH}\cdot}(x,t) \\ R_{\text{CO}_2^{\bullet-}}(x,t) \\ R_{\text{HO}_2^{\bullet}}(x,t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} k_1 C_F C_P \\ k_2 C_{\text{Fe}^{2+}} C_P \\ k_3 C_{\text{OH}\cdot} C_P \\ k_4 C_{\text{OH}\cdot} C_{\text{Fe}^{2+}} \\ k_9 C_{\text{HO}_2^{\bullet}} C_{\text{Fe}^{3+}} \\ k_{10} C_{\text{HO}_2^{\bullet}} C_{\text{Fe}^{2+}} \\ k_{11} C_{\text{OH}\cdot} C_F \\ k_{12} C_{\text{CO}_2^{\bullet-}} \\ \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \end{bmatrix} \quad (\text{A. 2})$$

Si se aplica la aproximación de estados estacionario a los radicales $\text{HO}\cdot$, $\text{CO}_2^{\cdot-}$ y $\text{HO}_2\cdot$, se pueden obtener las siguientes expresiones:

$$k_2 C_{\text{Fe}^{2+}} C_P - k_3 C_{\text{OH}\cdot} C_P - k_4 C_{\text{OH}\cdot} C_{\text{Fe}^{2+}} - k_{11} C_{\text{OH}\cdot} C_F + \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) = 0 \quad (\text{A. 3})$$

$$k_1 C_F C_P + k_3 C_{\text{OH}\cdot} C_P - k_9 C_{\text{HO}_2\cdot} C_{\text{Fe}^{3+}} - k_{10} C_{\text{HO}_2\cdot} C_{\text{Fe}^{2+}} + k_{12} C_{\text{CO}_2^{\cdot-}} = 0 \quad (\text{A. 4})$$

$$k_{11} C_{\text{OH}\cdot} C_F - k_{12} C_{\text{CO}_2^{\cdot-}} = 0 \quad (\text{A. 5})$$

Notar que las ecuaciones (A. 3) a (A. 5) pueden ser formalmente representadas por un sistema lineal de ecuaciones algebraicas:

$$\begin{bmatrix} -k_3 C_P - k_4 C_{\text{Fe}^{2+}} - k_{11} C_F & 0 & 0 \\ k_{11} C_F & k_{12} & 0 \\ k_3 C_P & k_{12} & -k_9 C_{\text{Fe}^{3+}} - k_{10} C_{\text{Fe}^{2+}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\text{OH}\cdot} \\ C_{\text{CO}_2^{\cdot-}} \\ C_{\text{HO}_2\cdot} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_2 C_{\text{Fe}^{2+}} C_P - \bar{\Phi}_{\text{Fe(II)}} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x, t) \\ 0 \\ -k_1 C_{\text{Fe}^{3+}} C_P \end{bmatrix} \quad (\text{A. 6})$$

Usando las definiciones de δ , γ , and ζ (ver la ecuación 3.2) y resolviendo la ecuación (A. 6) se puede escribir:

$$C_{OH\bullet} = \frac{k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t)}{k_3 C_P + k_4 C_{Fe^{2+}} + k_{11} C_F} = \frac{k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t)}{k_{11} C_F \delta} \quad (A. 7)$$

$$C_{CO_2^{\bullet-}} = \frac{k_{11} C_F C_{OH\bullet}}{k_{12}} = \frac{k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t)}{k_{12} \delta} \quad (A. 8)$$

$$C_{HO_2^{\bullet}} = \frac{k_1 C_{Fe^{3+}} C_P + (k_3 C_P + k_{11} C_F) C_{OH\bullet} - k_{12} C_{CO_2^{\bullet-}}}{k_9 C_{Fe^{3+}} + k_{10} C_{Fe^{2+}}} = \frac{1}{k_9 C_{Fe^{3+}} \xi} \left(k_1 C_{Fe^{3+}} C_P + \gamma \frac{k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t)}{\delta} \right) \quad (A. 9)$$

Finalmente, la ecuación (A. 2) puede ser resuelta para $i = F, P, Fe^{2+}$. De la tercera y séptima fila de la matriz de coeficientes \mathbf{S} se puede ver que $s_{Fe^{2+}j} = -s_{Fe^{3+}j}$. Por lo tanto no es necesario resolver la ecuación (A. 2) para $i = Fe^{3+}$.

Por ejemplo, de las ecuaciones (A. 2) y (A. 7) y considerando que $K_2 = k_2$ (ver ecuación (3.8)), los resultados finales para el ácido fórmico ($i = F$) son:

$$R_F = (-1)k_{11}C_{OH\bullet}C_F = -\frac{k_2 C_{Fe^{2+}} C_P + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t)}{\delta} \quad (A. 10)$$

$$R_F(x,t) = R_F^T(t) + \bar{\Phi}_{Fe(II)} \sum_{\lambda} e_{\lambda}^a(x,t) \left(-\frac{1}{\delta} \right) \quad (\text{A. 11})$$

$$R_F^T(t) = -C_P \left(\frac{K_2 C_{Fe^{2+}}}{\delta} \right) \quad (\text{A. 12})$$

El mismo procedimiento puede se puede aplicar para obtener las expresiones de las especies restantes: peróxido de hidrógeno ($i = P$) y catión ferroso ($i = Fe^{2+}$).

Apéndice B: Límites experimentales

El hierro, al hidrolizarse, forma distintos complejos. Estas reacciones reversibles dependen principalmente del pH y la temperatura. A pH = 3 y T = 25 °C (medio Fenton) se ha definido como el componente principal al primer producto de la hidrólisis del hierro (III), $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$. Pero cuando la temperatura del medio es incrementada se observa la aparición de precipitados de color amarillo rojizo. La presencia de tales compuestos ha significado, en algunos casos, subestimar la aplicación tecnológica del tratamiento Fenton; debido a la formación final de un barro coloreado que ocasiona la inclusión de un paso costoso de separación de sólidos (Oliveros et al., 1997; Lapertot et al., 2006; Pignatello et al., 2006). Una tendencia reciente consiste en disminuir la concentración de hierro(III), pero conservando el rendimiento de la reacción de degradación. En este caso se debe poner mayor hincapié en el estudio de las condiciones óptimas de trabajo.

Se realizaron experimentos térmicos para evaluar las concentraciones de la solución de hierro que evitan la presencia de estos precipitados. Se efectuaron experimentos preliminares en un dispositivo simple y en base a estos resultados se determinaron los experimentos finales en el fotorreactor de laboratorio. El dispositivo simple consiste en un vaso de precipitado inmerso en un baño termostático provisto de un sistema de agitación, un termómetro y una cubierta para evitar el ingreso de la luz. En estas experiencias se calentaron distintas soluciones de Fe(III) a pH = 3 y se tomaron muestras por duplicado

durante el periodo de calentamiento y de temperatura constante. Las muestras filtradas se trataron con ácido ascórbico y posteriormente se midió la absorbancia del complejo 1,10-fenantrolina- Fe(II) para cuantificar el hierro en solución. Luego, el mismo procedimiento se realizó en el fotorreactor.

En la Figura B. 1 se resumen los experimentos efectuados en el dispositivo y en el reactor tanque para una velocidad de calentamiento de $4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Los triángulos representan los experimentos realizados en el dispositivo simple, los que se muestran vacíos son las experiencias en las que se observó precipitación del hierro. De esta manera, se determinó que una concentración de 10 ppm es factible de usar en el rango de temperaturas que va desde 20 a 55 $^{\circ}\text{C}$ sin observarse precipitación de hierro. Sin embargo en el fotorreactor tanque (diamantes) a 50 $^{\circ}\text{C}$ la mayor concentración de hierro es de 5 ppm.

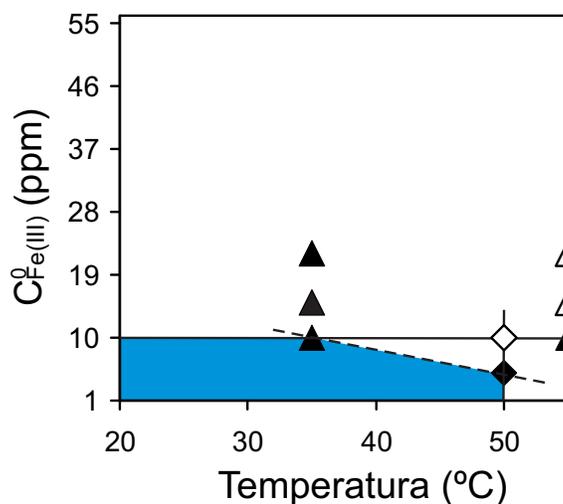
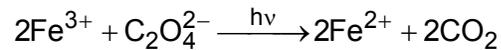


Figura B. 1 Determinación del espacio experimental sin presencia de precipitados (área celeste). Experimentos en el dispositivo simple y en el reactor tanque: sin precipitación (\blacktriangle , \blacklozenge) y con precipitación (\triangle , \lozenge).

De esta manera se pudo obtener el espacio experimental (identificado en color celeste en la Figura B. 1) que contempla las condiciones de hierro disuelto durante los experimentos de reacción en el fotorreactor tanque.

Apéndice C: Actinometría

La radiación que ingresa al reactor se evalúa a través de técnicas actinométricas (Kuhn et al., 2004). Se analiza la fotorreducción de un actinómetro ampliamente usado, el ferrioxalato de potasio en solución acuosa:



La cantidad de ión ferroso producido se mide a través de la técnica espectrofotométrica del complejo formado con la 1,10-fenantrolina a 510 nm.

El balance de materia para la fotólisis del actinómetro en el fotorreactor tanque es:

$$\frac{dC_{\text{act}}}{dt} = \frac{1}{L} \sum_{\lambda} \Phi_{\lambda, \text{Fe}^{2+}} \int_0^L e_{\lambda}^a(x) dx \quad (\text{C. 1})$$

Al resolver la ecuación (C. 1) es posible calcular la radiación que ingresa por la pared del fondo del reactor (Zalazar et al., 2005). La expresión que resulta de resolver (C. 1) para bajas conversiones del actinómetro (absorción despreciable de hierro (II)) es:

$$q_{p,\lambda} = \frac{L}{\Phi_{\lambda, \text{Fe}^{2+}} t} \left\{ C_{\text{Fe}^{2+}} + \frac{1}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}} L} \left[\frac{1 - \exp(-\alpha_{\text{Fe}^{3+}} C_{\text{Fe}^{3+}}^0 L)}{1 - \exp[-\alpha_{\text{Fe}^{3+}} (C_{\text{Fe}^{3+}}^0 - C_{\text{Fe}^{2+}}) L]} \right] \right\} \quad (\text{C. 2})$$

Para los casos cuando la absorción del ferrioxalato de potasio es completa, es decir: i) longitudes de onda menores a 430 nm, ii) concentraciones del actinómetro no demasiado bajas, iii) paso óptico mayor a 5 cm; la

generación del catión ferroso es proporcional en el tiempo al inicio de la reacción. En tales condiciones se obtiene la siguiente expresión:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \underbrace{\left(\frac{dC_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} \right)}_m = \frac{1}{L} q_{p,\lambda} \Phi_{\lambda, \text{Fe}^{2+}} \quad (\text{C. 3})$$

A partir de las expresiones (C. 2) y (C. 3) se determinó q_p proveniente de la lámpara policromática Philips TL 40W/N09 usada en los experimentos de los Capítulos 3 y 6. Los resultados del flujo que ingresa por el fondo del reactor para condiciones de radiación total y atenuada (con filtro) se muestran en la TABLA C. 1 y en la Figura C. 1. Los valores de rendimiento cuántico y de absorptividades utilizados se obtuvieron de bibliografía (Calvert y Pitts, 1996; Braun et al., 1986; Murov et al., 1993).

TABLA C. 1 Flujo de radiación que ingresa por el fondo del reactor

		Valor (Einstein cm ⁻² s ⁻¹)
Lámpara Philips TL 40W/N09	ecuación (C. 2)	1,59 x 10 ⁻⁸
	ecuación (C. 3)	1,61 x 10 ⁻⁸
Lámpara Philips TL 40W/N09 (con filtro)	ecuación (C. 2)	5,41 x 10 ⁻⁹
	ecuación (C. 3)	5,54 x 10 ⁻⁹

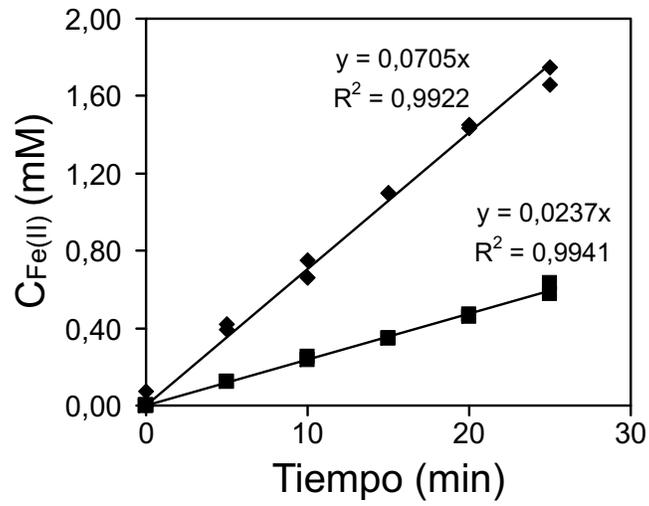


Figura C. 1 Actinometría: concentración del ión ferroso en función del tiempo.

Apéndice D: Resultados numéricos de la obtención de los parámetros térmicos

A continuación se presenta el archivo de salida del programa computacional

```

*****
                SALIDA OPT.
                SISTEMA REACTOR SOLAR
                Programa:optt_solvariable_v01
*****

Ecuación:
  dT/dt=EfOp/C_efectiva*qT*Ac-Utotal/C_efectiva*(T-Ta)+P/C_efectiva

                VALORES DE ENTRADA

                CORRIDA EXPERIMENTAL
                archivo: temp9_3_07.txt
                archivo: temp9_4_07.txt
                archivo: temp12_4_07.txt
                archivo: bombatodo.txt

masa de fluido .....35.00 Kg
área del colector.....2.44e-001 m^2
radiación global: datos medidos Kipp&Zonen CM11 (Wm^-2)

                valor inicial de los parámetros
                eficiencia térmica total/C_efectiva      4.90e-006 (W/m^2/°C)/(J/°C)
                eficiencia óptica del reactor/C_efectiva  8.07e-005 1/(J/°C)
                calor bomba/C_efectiva                    7.89e-004 W/(J/°C)

                VALORES DE SALIDA

                valor de los parametros
                eficiencia termica total/C_efectiva      5.39e-006 (W/m^2/°C)/(J/kg/°C)
                eficiencia optica del reactor/C_efectiva  9.10e-005 1/(J/kg/°C)
                calor bomba/C_efectiva                    8.28e-004 W/(J/kg/°C)

                limites de los intervalo de confianza
                5.15e-006                    5.63e-006 (W/m^2/°C)/(J/kg°C)
                8.59e-005                    9.60e-005 1/(J/kg°C)
                7.84e-004                    8.71e-004 W/(J/kg°C)

                resultados
                tpo      Tmedida  Tambiente  qT      Tpred    r      deltaTpred
                hora    min      (°C)      (°C)    (W/m^2)  (°C)   (°C)    (°C)
                temp9_3_07
                9.00    0.00    25.80     27.00   554.21   25.80   0.00    0.00
                9.50    30.00   28.70     27.20   669.98   28.71   -0.01   0.08
                10.00   60.00   31.50     27.70   792.66   31.49   0.01    0.14
                10.50   90.00   34.00     27.90   888.12   34.14   -0.14   0.18
                11.00   120.00  36.00     28.40   961.34   36.63   -0.63   0.20
                11.50   150.00  38.30     28.80   1026.78  38.96   -0.66   0.21
                12.00   180.00  40.30     28.80   1066.52  41.09   -0.79   0.21
                12.50   210.00  44.50     29.90   1086.18  43.04   1.46    0.20

```

Apéndice D: Resultados numéricos de la obtención de los parámetros térmicos

13.00	240.00	44.50	29.95	1074.08	44.78	-0.28	0.20
13.50	270.00	45.70	30.00	1061.99	46.25	-0.55	0.19
14.00	300.00	46.95	30.25	1011.34	47.45	-0.50	0.18
14.50	330.00	48.20	30.50	960.69	48.39	-0.19	0.18
15.00	360.00	49.00	30.50	883.80	49.07	-0.07	0.20
15.50	390.00	49.80	29.70	778.40	49.38	0.42	0.22
16.00	420.00	50.20	30.50	666.31	49.41	0.79	0.25
16.50	450.00	49.80	30.50	543.84	49.24	0.56	0.28
17.00	480.00	49.30	30.10	435.21	48.82	0.48	0.32
temp9_4_07							
9.00	0.00	21.80	21.00	531.75	21.80	0.00	0.00
9.50	30.00	24.40	21.00	671.71	24.37	0.03	0.07
10.00	60.00	26.70	21.00	774.95	26.81	-0.11	0.12
10.50	90.00	28.90	21.50	864.58	29.14	-0.24	0.14
11.00	120.00	30.80	22.00	937.15	31.36	-0.56	0.16
11.50	150.00	33.10	22.40	993.52	33.46	-0.36	0.17
12.00	180.00	34.70	22.80	1027.86	35.40	-0.70	0.17
12.50	210.00	36.80	23.40	1040.39	37.17	-0.37	0.17
13.00	240.00	38.40	24.00	1037.80	38.78	-0.38	0.17
13.50	270.00	40.10	24.40	1015.12	40.19	-0.09	0.17
14.00	300.00	41.30	24.80	961.23	41.36	-0.06	0.17
14.50	330.00	42.50	25.30	907.34	42.30	0.20	0.18
15.00	360.00	43.20	25.80	702.16	42.90	0.30	0.19
15.50	390.00	43.50	26.40	596.76	43.15	0.35	0.21
16.00	420.00	43.10	27.00	514.47	43.26	-0.16	0.23
16.50	450.00	42.70	26.90	432.18	43.20	-0.50	0.26
17.00	480.00	42.20	26.80	308.86	42.91	-0.71	0.29
temp12_4_07							
10.00	0.00	24.80	22.70	807.99	24.80	0.00	0.00
10.50	30.00	28.60	24.40	884.88	27.84	0.76	0.08
11.00	60.00	31.30	25.10	943.74	30.74	0.56	0.14
11.50	90.00	34.00	25.80	1002.59	33.44	0.56	0.17
12.00	120.00	36.70	26.90	1027.21	35.96	0.74	0.20
12.50	150.00	39.10	28.00	1034.99	38.30	0.80	0.21
13.00	180.00	41.10	28.50	1029.59	40.41	0.69	0.21
13.50	210.00	42.60	29.00	1009.94	42.24	0.36	0.20
14.00	240.00	44.10	29.40	966.09	43.80	0.30	0.19
14.50	270.00	45.00	29.80	905.40	45.07	-0.07	0.18
15.00	300.00	45.70	29.65	821.38	46.00	-0.30	0.17
15.50	330.00	46.70	29.50	729.81	46.58	0.12	0.17
16.00	360.00	46.90	29.25	581.43	46.78	0.12	0.19
16.50	390.00	46.10	29.00	438.44	46.60	-0.50	0.22
17.00	420.00	45.50	28.50	307.13	46.08	-0.58	0.26
bombatodo							
0.00	0.00	26.60	27.70	0.00	26.60	0.00	0.00
0.00	30.00	28.70	27.40	0.00	28.12	0.58	0.07
0.00	60.00	29.80	27.20	0.00	29.37	0.43	0.13
0.00	90.00	30.50	27.10	0.00	30.41	0.09	0.17
0.00	120.00	31.00	27.40	0.00	31.31	-0.31	0.20
0.00	150.00	32.20	27.30	0.00	32.08	0.12	0.23
0.00	180.00	32.40	27.50	0.00	32.75	-0.35	0.25
0.00	210.00	33.10	27.50	0.00	33.33	-0.23	0.27
0.00	240.00	33.60	27.70	0.00	33.84	-0.24	0.29
0.00	270.00	34.10	27.80	0.00	34.30	-0.20	0.30
0.00	300.00	34.70	27.70	0.00	34.68	0.02	0.31
0.00	330.00	35.20	27.30	0.00	34.97	0.23	0.32
0.00	360.00	35.60	27.80	0.00	35.23	0.37	0.34
0.00	390.00	36.10	28.10	0.00	35.50	0.60	0.35

 Nota: "NLINFIT" Nonlinear least-squares data fitting by the Gauss-Newton method.
 nlinfit, llama a tempsolvariable_v01 y este a ecdiftemp_v01
 se consideran variables con el tiempo la temperatura del sistema y la radiación
 total(15min)
 La radiación total, se toma de valores experimentales

Apéndice E: Resultados numéricos del Capítulo 5

A continuación se presentan el archivo de entrada y de salida correspondiente a los experimentos de degradación solar de ácido fórmico..

E.1 Entrada

```
*****
REACCION FOTO-FENTON SOLAR
SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
valores fijos
*****
VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Volumen total                3.50e+001 L
Volumen irradiado           6.09e+000 L

Velocidad de reacción

Parámetros cinéticos
Segun relacion de Arrhenius
      B                               D
      0.00e+000                      -1.96
      4.41e+001                      -4.75
      0.00e+000                      -2.65
      0.00e+000                      2.05
      1.83e+001                      2.87
Valor de la constante de los gases      8.31e-003
**R = 8.31439 (+-0.00034), valor Perry
Rendimiento cuántico                   0.21

VELOCIDAD VOLUMETRICA DE ABSORCION DE FOTONES

Longitud de reactor                30.00 mm
Paso de longitud                    5.000000e-003 mm
Coeficientes de absorción de la solución
**paper photolysis of Fe(III)-hydroxi complexes as source of OH radicals in clouds, fog
and rain B.C.Faust, J.Hoigne, Atmospheric Enviroment Vol.24A N°1, pp79-89, 1990

Condición de contorno

Transmitancia
Valores experimentales de transmitancia de 1 placa de acrílico Paolini
Espesor de la placa                3.20 mm
Índice de refracción del aire       1.00
Índice de refracción de la placa    1.49
**índice de refracción de 1 placa acrílico (Duffie y Beckman)
Índice de refracción del agua       1.33
**calculado por SMARTS2_v292
Numero de placas (1 o 2)            2
Rango de longitudes de onda        [280.5 449] nm

BALANCE DE ENRGIA

Área de la ventana del colector     0.24 m^2
Parámetro de pérdidas totales       8.59e-005
Parámetro de eficiencia óptica del colector 5.63e-006
Parámetro relativo a la bomba       8.2e-004
*****
```

E.2 Salida día: 13.03.08

```

*****
REACCION FOTO-FENTON SOLAR
SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
*****
VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA
Concentraciones iniciales
Ácido fórmico 2.75e-003 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0 1.46
Duración de la corrida 210 min

Velocidad de reacción
Reacción Fenton o foto-Fenton
si rad=0, se calcula Fenton
si rad=1, se calcula foto-Fenton
rad= 1

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
si temperatura=1, se calcula temperatura constante
si temperatura=0, se calcula temperatura variable
temperatura= 0
*****
DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA: 13.00 3.00 2008.00
*****
AEROSOLE:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.070
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 20.590
OZONO 0.262
CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL:concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

HORA PRESION DEL LUGAR TEMPERATURA ATMOSF °C HUMEDAD RELATIVA alfa1 alfa2
10.50 1023.10 17.00 86.50 0.8440 1.3710
11.00 1023.20 18.00 80.00 0.8440 1.3710
11.50 1023.20 20.00 72.50 0.9020 1.3760
12.00 1023.20 22.00 65.00 0.9320 1.4410
12.50 1023.10 23.25 59.50 0.9320 1.4410
13.00 1023.00 24.50 54.00 0.9320 1.4410
13.50 1022.75 24.85 53.50 0.9320 1.4410
14.00 1022.50 25.20 53.00 0.9320 1.4410
*****
SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
OMEGL 0.95 GG 0.650

Rad.sobre plano horizontal Rad.sobre plano inclinado
hora a.cenital a.inc. r.dir r.dif r.global r.dir r.dif r.global porc.ref.
10.00 47.90 40.53 535.4572 147.0563 682.5131 607.0394 150.9140 775.4280 2.2536
11.00 42.52 33.04 609.3395 154.6440 763.9822 693.1083 159.2375 871.5356 2.2018
11.50 37.69 25.55 668.6452 160.5504 829.1949 762.3333 165.4931 948.2209 2.1508
12.00 33.64 18.06 711.6342 167.0561 878.6904 812.6248 172.4095 1006.2140 2.1049
12.50 30.69 10.59 743.1713 169.7142 912.8854 849.4785 174.8272 1045.9330 2.0678
13.00 29.1 3.20 759.0282 171.0212 930.0490 868.0335 175.9782 1065.8360 2.0477
13.50 29.35 4.55 756.9484 170.8332 927.7809 865.6901 175.8135 1063.2960 2.0496
14.00 31.16 11.98 738.4617 169.3009 907.7623 844.1987 174.4845 1040.2540 2.0735
*****

```

Apéndice E: Resultados numéricos del Capítulo 5

SALIDA: Radiación UV(315-378nm)
 OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.50	47.90	40.53	10.6394	14.5733	25.2127	12.0618	13.5970	25.9674	1.1885	
11.00	42.52	33.04	13.1809	15.7760	28.9569	14.9930	14.7192	30.0623	1.1647	
11.50	37.69	25.55	15.2668	16.7466	32.0134	17.4059	15.6248	33.4128	1.1438	
12.00	33.64	18.06	16.7051	17.5433	34.2484	19.0758	16.3681	35.8479	1.1269	
12.50	30.69	10.59	17.8725	17.9781	35.8506	20.4291	16.7738	37.6212	1.1118	
13.00	29.18	3.20	18.4390	18.1812	36.6202	21.0870	16.9633	38.4750	1.1037	
13.50	29.35	4.55	18.3803	18.1579	36.5382	21.0207	16.9416	38.3863	1.1046	
14.00	31.16	11.98	17.6970	17.9084	35.6055	20.2310	16.7088	37.3560	1.1141	

 Resumen

Datos experimentales					Datos teóricos					
t	T	H2O2	COOH	qGT	qGUV	T	H2O2	COOH	qGT	qGUV
0	24.80	4.00687	2.74917	773.87	25.85000	24.80000	4.00687	2.74917	775.42800	25.96741
0	24.80	4.00687	2.74917	773.87	25.85000	24.80000	4.00687	2.74917	783.77330	26.83043
30	30.20	3.84613	2.58333	871.27	29.88000	28.22238	3.65830	2.49043	879.42650	30.97834
60	33.20	3.58211	2.28667	958.96	33.61000	31.49803	3.22845	2.17410	955.86300	34.39107
90	35.80	3.20394	2.08167	1010.15	36.02000	34.65580	2.77896	1.84503	1014.02200	36.91979
120	38.70	2.72172	1.66083	1050.00	37.17000	37.58581	2.32778	1.51687	1053.71900	38.71272
150	40.50	2.22552	1.25917	1059.83	38.08000	40.14843	1.89418	1.20402	1073.62500	39.57558
180	43.00	1.66409	0.93000	1068.47	38.58000	42.35230	1.49882	0.92173	1071.08500	39.48625
210	44.70	1.16207	0.65250	1039.74	37.68978	44.26158	1.15670	0.68087	1048.04300	38.44528

E.3 Salida día: 14.03.08

 REACCION FOTO-FENTON SOLAR
 SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA

VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
 Ácido fórmico 2.45e-003 M
 Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0 1.67

Duración de la corrida 210 min

Velocidad de reacción
 Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0, se calcula Fenton
 si rad=1, se calcula foto-Fenton
 rad= 1

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
 si temperatura=1, se calcula temperatura constante
 si temperatura=0, se calcula temperatura variable
 temperatura= 0

 DATOS DE ENTRADA: Radiación
 DIA: 14.00 3.00 2008.00

AEROSOL:USER
 OMEGL 0.815 GG 0.650
 TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.040
 TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 21.110
 OZONO 0.258
 CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
 ALBEDO LOCAL:concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

Apéndice E: Resultados numéricos del Capítulo 5

HORA	PRESION DEL LUGAR	TEMPERATURA ATMOSF °C	HUMEDAD RELATIVA	alfa1	alfa2
12.50	1024.50	23.50	62.50	0.9320	1.4410
13.00	1024.20	24.50	60.00	0.9320	1.4410
13.50	1024.00	25.00	55.50	0.9320	1.4410
14.00	1023.80	25.50	51.00	0.9320	1.4410
14.50	1023.40	25.75	49.00	0.9330	1.4440
15.00	1023.00	26.00	47.00	0.9330	1.4440
15.50	1022.60	26.75	46.00	0.9330	1.4440
16.00	1022.20	27.50	45.00	0.9330	1.4440

 SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
 OMEGL 0.95 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
12.50	31.04	10.49	782.0035	101.5981	883.6017	897.4632	98.5211	1016.7170	2.0392	
13.00	29.57	3.03	796.1016	102.2239	898.3251	914.0372	99.0792	1033.9750	2.0172	
13.50	29.75	4.55	796.5052	102.2353	898.7400	914.5405	99.1077	1034.5540	2.0208	
14.00	31.56	12.02	780.4957	101.4990	881.9940	895.8509	98.4639	1015.1020	2.0477	
14.50	34.73	19.51	746.7656	99.9416	846.7068	856.4812	97.0457	973.8806	2.0901	
15.00	38.94	27.01	697.6164	97.4738	795.0891	799.1034	94.7026	913.3580	2.1407	
15.50	43.88	34.50	632.1986	93.9258	726.1248	722.7989	91.2173	832.2678	2.1931	
16.00	49.32	41.99	554.2083	89.2281	643.4354	631.8807	86.5351	734.9198	2.2458	

 SALIDA: Radiación UV(315-378nm)
 OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
12.50	31.04	10.49	20.2136	16.6103	36.8239	23.1980	15.4976	39.1216	1.0888	
13.00	29.57	3.03	20.8140	16.7763	37.5903	23.8974	15.6525	39.9819	1.0805	
13.50	29.75	4.55	20.7447	16.7550	37.4996	23.8188	15.6326	39.8827	1.0814	
14.00	31.56	12.02	20.0099	16.5451	36.5550	22.9673	15.4368	38.8278	1.0913	
14.50	34.73	19.51	18.6348	16.1434	34.7781	21.3726	15.0620	36.8428	1.1079	
15.00	38.94	27.01	16.6928	15.5281	32.2209	19.1212	14.4879	33.9927	1.1284	
15.50	43.88	34.50	14.2667	14.6842	28.9509	16.3113	13.7005	30.3613	1.1512	
16.00	49.32	41.99	11.4843	13.5848	25.0691	13.0939	12.6748	26.0752	1.1756	

Resumen

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	COOH	qGT	qGUV	T	H2O2	COOH	qGT	qGUV
0	43.60	4.08064	2.44667	1056.16	39.46000	43.60000	4.08064	2.44667	1016.71700	39.12160
30	45.40	3.67335	2.29833	1077.75	39.56000	45.32941	3.49460	2.03910	1033.97500	39.98190
60	48.00	3.14997	1.87500	1082.07	40.11000	46.88927	2.90908	1.63658	1034.55400	39.88274
90	49.60	2.78656	1.58250	1059.83	39.05000	48.22914	2.37879	1.27720	1015.10200	38.82784
120	51.00	2.15214	1.12333	1012.96	37.41000	49.34514	1.91467	0.96860	973.88060	36.84276
150	52.10	1.60236	0.74833	940.60	33.91000	50.23693	1.52282	0.71457	913.35800	33.99271
180	53.50	1.16479	0.48500	870.63	30.66000	50.85459	1.20377	0.51456	832.26780	30.36133
210	54.20	0.82428	0.28500	775.37	26.47080	51.15044	0.95305	0.36411	734.91980	26.07520

E.4 Salida día: 15.03.08

REACCION FOTO-FENTON SOLAR
 SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA

VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales

Ácido fórmico	2.64e-003 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0	2.23
Duración de la corrida	210 min

Velocidad de reacción

Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0, se calcula Fenton

si rad=1, se calcula foto-Fenton
rad= 1

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
si temperatura=1, se calcula temperatura constante
si temperatura=0, se calcula temperatura variable
temperatura= 0

DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA: 15.00 3.00 2008.00

AEROSOL:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.050
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 22.460
OZONO 0.257

CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL:concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

HORA	PRESION DEL LUGAR	TEMPERATURA ATMOSF °C	HUMEDAD RELATIVA	alfa1	alfa2
12.50	1022.10	24.25	66.50	0.9320	1.4410
13.00	1022.00	25.50	63.00	0.9320	1.4410
13.50	1021.60	25.85	61.50	0.9320	1.4410
14.00	1021.20	26.20	60.00	0.9320	1.4410
14.50	1021.00	27.10	56.50	0.9320	1.4410
15.00	1020.80	28.00	53.00	0.9320	1.4410
15.50	1020.40	28.25	51.50	0.9320	1.4410
16.00	1020.00	28.50	50.00	0.9320	1.4410

SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
OMEGL 0.95 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado			porc.ref.
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	
12.50	31.40	10.41	757.9117	140.2811	898.1931	873.3311	141.5536	1036.0550	2.0433
13.00	29.96	2.91	771.6405	141.1494	912.7896	889.4781	142.2963	1053.0780	2.0229
13.50	30.15	4.59	769.9107	141.0240	910.9360	887.5266	142.1962	1051.0110	2.0255
14.00	31.95	12.08	751.7556	139.8342	891.5893	866.3631	141.1653	1028.6130	2.0499
14.50	35.11	19.58	717.7087	137.5469	855.2554	826.6151	139.0763	986.3000	2.0894
15.00	39.30	27.08	668.5795	134.0558	802.6354	769.2413	135.6635	924.6652	2.1370
15.50	44.21	34.57	605.4625	129.1893	734.6525	695.5439	130.6235	844.6463	2.1877
16.00	49.63	42.07	529.8882	122.7198	652.6081	607.3463	123.7413	747.8307	2.2390

SALIDA: Radiación UV(315-378nm)
OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado			porc.ref.
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	
12.50	31.40	10.41	19.2243	17.0359	36.2602	22.1518	15.8947	38.4679	1.0953
13.00	29.96	2.91	19.8020	17.2137	37.0157	22.8260	16.0606	39.3141	1.0873
13.50	30.15	4.59	19.7308	17.1881	36.9189	22.7450	16.0367	39.2084	1.0883
14.00	31.95	12.08	19.0095	16.9598	35.9693	21.9076	15.8237	38.1502	1.0980
14.50	35.11	19.58	17.6666	16.5228	34.1894	20.3474	15.4160	36.1663	1.1141
15.00	39.30	27.08	15.7661	15.8623	31.6284	18.1399	14.7997	33.3175	1.1343
15.50	44.21	34.57	13.4038	14.9571	28.3608	15.3980	13.9551	29.6967	1.1568
16.00	49.63	42.07	10.7074	13.7813	24.4887	12.2726	12.8581	25.4311	1.1810

Resumen

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	COOH	qGT	qGUV	T	H2O2	COOH	qGT	qGUV
0	31.90	5.89512	2.64250	1058.96	38.65000	31.90000	5.89512	2.64250	1036.05500	38.46790
30	35.50	4.52196	2.03833	1081.21	39.96000	35.32642	4.45694	1.76148	1053.07800	39.31409
60	38.70	3.41218	1.25167	1067.60	38.91000	38.32829	3.16071	1.02257	1051.01100	39.20843
90	41.20	2.88738	0.61917	1048.81	38.44000	40.88807	2.16350	0.51737	1028.61300	38.15017
120	44.00	1.84166	0.23833	987.90	35.36000	43.07062	1.45084	0.22204	986.30000	36.16631
150	46.20	0.90918	0.02500	923.33	32.26000	44.91731	0.96725	0.07959	924.66520	33.31746
180	47.60	0.48533	0.04833	841.04	28.64964	46.35760	0.64709	0.02468	844.64630	29.69665
210	48.60	0.33326	0.05417	725.70	23.37956	47.33642	0.43790	0.00736	747.83070	25.43106

E.5 Salida día: 24.03.08

```

*****
REACCION FOTO-FENTON SOLAR
SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
*****
VALORES DE ENTRADA
BALANCE DE MATERIA
Concentraciones iniciales
Ácido fórmico 3.18e-003 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0 1.85
Duración de la corrida 270 min
Velocidad de reacción
Reacción Fenton o foto-Fenton
si rad=0, se calcula Fenton
si rad=1, se calcula foto-Fenton
rad= 1
BALANCE DE ENERGIA
Temperatura constante o variable
si temperatura=1, se calcula temperatura constante
si temperatura=0, se calcula temperatura variable
temperatura= 0
*****
DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA: 24.00 3.00 2008.00
*****
AEROSOLES:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.050
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 23.675
OZONO 0.268
CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL:concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°
HORA PRESION DEL LUGAR TEMPERATURA ATMOSF °C HUMEDAD RELATIVA alfa1 alfa2
13.00 1019.00 27.00 65.00 0.9320 1.4410
13.75 1018.40 27.75 62.75 0.9320 1.4410
14.50 1018.20 28.50 60.50 0.9320 1.4410
15.25 1018.20 29.05 58.75 0.9320 1.4410
16.00 1018.20 29.20 58.00 0.9320 1.4410
16.75 1018.05 29.65 57.25 0.9320 1.4410
17.50 1018.00 29.80 56.50 0.9320 1.4410
*****
***
SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
OMEGL 0.7 GG 0.650
Rad.sobre plano horizontal Rad.sobre plano inclinado
hora a.cenital a.inc. r.dir r.dif r.global r.dir r.dif r.global porc.ref.
0 33.45 4.06 726.4133 112.5150 838.9280 868.4487 112.1776 1000.5680 1.9930
45 34.47 9.62 714.9928 111.8349 826.8280 855.0874 111.5688 986.4443 2.0061
90 38.54 20.53 667.7138 109.0071 776.7204 799.4304 108.9230 927.4160 2.0554
135 44.82 31.68 587.2996 103.7477 691.0474 704.6391 103.6923 825.8553 2.1221
180 52.52 42.88 478.4636 95.4891 573.9523 576.1673 95.2480 686.4616 2.1919
225 61.07 54.10 347.6414 83.1906 430.8325 421.3824 82.8896 515.9031 2.2546
270 70.12 65.31 206.7439 65.2837 272.0274 253.9438 65.3101 326.7768 2.3020
*****

```

Apéndice E: Resultados numéricos del Capítulo 5

SALIDA: Radiación UV(315-378nm)
 OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
13.00	33.45	4.06	18.3048	16.6379	34.9427	21.8840	15.5233	37.8160	1.0808	
13.75	34.47	9.62	17.8763	16.4927	34.3690	21.3789	15.3879	37.1705	1.0861	
14.50	38.54	20.53	16.0574	15.8700	31.9274	19.2249	14.8069	34.4127	1.1068	
15.25	44.82	31.68	13.0491	14.7242	27.7734	15.6563	13.7379	29.7322	1.1368	
16.00	52.52	42.88	9.2283	12.9761	22.2044	11.1128	12.1068	23.4950	1.1721	
16.75	61.07	54.10	5.1928	10.5214	15.7142	6.2943	9.8166	16.3087	1.2127	
17.50	70.12	65.31	1.8220	7.2764	9.0984	2.2379	6.7890	9.1424	1.2632	

Resumen

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	COOH	qGT	qGUV	T	H2O2	COOH	qGT	qGUV
0	31.50	5.88153	3.18250	1022.89	37.64000	31.50000	5.88153	3.18250	1000.56800	37.81600
45	32.10	5.21113	2.80750	1012.96	37.64000	36.50034	5.08527	2.64533	986.44430	37.17055
90	40.80	4.71221	2.33250	952.92	34.70000	40.59943	4.21330	2.06982	927.41600	34.41273
135	44.10	4.12464	1.84000	849.89	29.84000	43.70945	3.37790	1.53382	825.85530	29.73216
180	47.20	2.83949	1.26000	706.05	23.32000	45.79619	2.64794	1.08323	686.46160	23.49501
225	48.20	2.41693	0.83583	522.03	15.50365	47.04978	2.06850	0.74363	515.90310	16.30869
270	49.70	1.78730	0.82000	308.86	8.32117	47.50388	1.65089	0.51465	326.77680	9.14243

E.6 Salida día: 31.03.08

REACCION FOTO-FENTON SOLAR
 SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA

VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
 Ácido fórmico 2.58e-003 M
 Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0 3.14
 Duración de la corrida 270 min

Velocidad de reacción

Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0, se calcula Fenton
 si rad=1, se calcula foto-Fenton
 rad= 1

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
 si temperatura=1, se calcula temperatura constante
 si temperatura=0, se calcula temperatura variable
 temperatura= 0

DATOS DE ENTRADA: Radiación
 DIA: 31.00 3.00 2008.00

AEROSOLES:USER
 TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.020
 TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 22.530
 OZONO 0.269
 CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
 ALBEDO LOCAL:concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

Apéndice E: Resultados numéricos del Capítulo 5

HORA	PRESION DEL LUGAR	TEMPERATURA ATMOSF °C	HUMEDAD RELATIVA	alfa1	alfa2
10.83	1016.20	23.49	67.87	0.9320	1.4410
11.58	1015.79	26.20	63.10	0.9320	1.4410
12.33	1015.27	27.93	59.02	0.9320	1.4410
13.08	1014.75	28.20	54.68	0.9320	1.4410
13.83	1014.30	28.20	51.68	0.9320	1.4410
14.58	1014.08	28.08	49.84	0.9330	1.4440
15.33	1014.00	27.60	49.00	0.9330	1.4440

SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
 OMEGL 0.99 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.83	48.63	34.78	582.3972	85.2000	667.5972	723.8147	82.1951	823.2358	2.0925	
11.58	42.22	23.79	668.0576	89.4096	757.4661	825.4741	86.2593	930.6099	2.0284	
12.33	37.80	13.25	722.5385	91.8031	814.3420	890.1272	88.5185	998.3868	1.9774	
13.08	36.12	6.14	745.2316	92.7331	837.9646	917.2583	89.3975	1026.7540	1.9575	
13.83	37.55	12.35	730.7806	92.1078	822.8887	900.3622	88.8388	1009.1450	1.9763	
14.58	41.76	22.80	679.3974	89.8884	769.2847	839.6347	86.7615	945.5472	2.0254	
15.33	48.03	33.77	594.3987	85.7606	680.1582	738.9145	82.7779	839.2136	2.0878	

SALIDA: Radiación UV(315-378nm)
 OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.83	48.63	34.78	13.2101	12.8616	26.0717	16.4178	12.0000	28.7378	1.1135	
11.58	42.22	23.79	16.6411	13.9156	30.5566	20.5623	12.9834	33.9128	1.0825	
12.33	37.80	13.25	18.8843	14.5181	33.4024	23.2644	13.5456	37.2042	1.0596	
13.08	36.12	6.14	19.7054	14.7216	34.4270	24.2541	13.7354	38.3928	1.0504	
13.83	37.55	12.35	19.0244	14.5444	33.5688	23.4391	13.5701	37.4049	1.0580	
14.58	41.76	22.80	16.8997	13.9756	30.8753	20.8855	13.0394	34.2952	1.0797	
15.33	48.03	33.77	13.5593	12.9611	26.5203	16.8559	12.0928	29.2737	1.1100	

Resumen

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	COOH	qGT	qGUV	T	H2O2	COOH	qGT	qGUV
0	26.60	8.10951	2.58333	860.04	30.00000	26.60000	8.10951	2.58333	823.23580	28.73778
45	32.20	7.76978	2.28917	950.97	34.13000	31.91889	7.31452	2.15818	930.60990	33.91278
90	36.40	7.10261	2.02167	1064.79	38.18000	36.58496	6.33739	1.66150	998.38680	37.20419
135	40.20	6.27173	1.35417	1063.71	38.58000	40.56035	5.28194	1.16485	1026.75400	38.39280
180	43.20	5.03771	0.62500	1045.36	37.26277	43.81145	4.22617	0.72426	1009.14500	37.40493
225	44.50	3.91627	0.12667	1043.20	29.19708	46.22916	3.25776	0.38948	945.54720	34.29523
270	44.20	2.86926	0.08333	715.11	3.35401	47.80359	2.45189	0.18235	839.21360	29.27368

E.7 Salida día: 25.03.08

REACCION FOTO-FENTON SOLAR
 SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA

VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
 Ácido fórmico 2.75e-003 M
 Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0 1.94
 Duración de la corrida 270 min
 Velocidad de reacción
 Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0, se calcula Fenton
 si rad=1, se calcula foto-Fenton
 rad= 0

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
 si temperatura=1, se calcula temperatura constante
 si temperatura=0, se calcula temperatura variable
 temperatura= 0

Resumen

Datos experimentales				Datos teóricos		
t	T	H2O2	COOH	T	H2O2	COOH
0	31.90	5.89512	2.64250	31.90000	5.89512	2.64250
0	30.00	5.32373	2.74750	30.00000	5.32373	2.74750
45	32.50	4.92252	2.54500	32.08341	4.98034	2.52843
90	34.20	4.47214	2.32083	33.91269	4.48456	2.21438
135	35.60	4.14017	1.82917	35.47721	3.98370	1.90127
180	36.70	3.62572	1.39000	36.76890	3.49406	1.59987
225	37.60	3.16887	1.34417	37.81264	3.03805	1.32454
270	38.30	2.63371	1.12750	38.63962	2.62818	1.08271

Apéndice F: Resultados numéricos del Capítulo 6

F.1 Entrada

```

*****
                REACCION FOTO-FENTON SOLAR
                SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
                valores fijos
*****
                VALORES DE ENTRADA

                BALANCE DE MATERIA

Volumen total                3.50e+001 L
Volumen irradiado            6.09e+000 L

                Velocidad de reacción

Parámetros cinéticos
Según relación de Arrhenius
    energía de activación        factor pre-exponencial
                7.30e+001                0.92
                0.00e+000                0.02
                0.00e+000                8.45
Valor de la constante de los gases                8.31e-003
**R = 8.31439 (+-0.00034), valor Perry
Rendimiento cuántico                0.46

                VELOCIDAD VOLUMETRICA DE ABSORCION DE FOTONES

Longitud de reactor                30.00 mm
Paso de longitud                5.000000e-003 mm
Coeficientes de absorción de la solución
**paper photolysis of Fe(III)-hydroxi complexes as source of OH radicals in clouds, fog
ans rain B.C.Faust, J.Hoigne, Atmospheric Enviroment Vol.24A N°1, pp79-89, 1990

                Condicion de contorno

Transmitancia
Valores experimentales de transmitancia de 1 placa de acrilico Polini
Espesor de la placa                3.20 mm
Índice de refracción del aire                1.00
Índice de refracción de la placa                1.49
**índice de refracción de l placa acrílico (Duffie y Beckman)
Índice de refracción del agua                1.330000e+000
**calculado por SMARTS2_v292
Numero de placas (1 o 2)                2
Rango de longitudes de onda                [2.805000e+002 449] nm

                BALANCE DE ENRGIA

Área de la ventana del colector
Parametro de perdidas totales                8.60e-005
Parámetro de eficiencia óptica del colector                5.63e-006
-----
Parámetro relativo a la bomba                7.88e-004

```

F.2 Salida día: 3.12.08

```

*****
REACCION FOTO-FENTON SOLAR
SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
*****
VALORES DE ENTRADA
BALANCE DE MATERIA
Concentraciones iniciales
Contaminante 1.21e-004 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/C 0 31.47
Sales de hierro 4.95e-002 mM
Duración de la corrida 210 min
Velocidad de reacción
Reacción Fenton o foto-Fenton
si rad=0, se calcula Fenton
si rad=1, se calcula foto-Fenton
rad= 1
BALANCE DE ENERGIA
Temperatura constante o variable
si temperatura=1, se calcula temperatura constante
si temperatura=0, se calcula temperatura variable
temperatura= 0
*****
DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA: 3.00 12.00 2008.00
*****
AEROSOLES:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.080
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 19.600
OZONO 0.287
CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL: concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°
HORA PRESION DEL LUGAR TEMPERATURA ATMOSF °C HUMEDAD RELATIVA alfa1 alfa2
12.70 1021.62 21.86 45.20 0.9330 1.4440
13.20 1021.40 22.56 42.40 0.9330 1.4440
13.70 1021.15 22.96 38.40 0.9330 1.4440
14.20 1020.80 23.40 35.40 0.9330 1.4440
14.70 1020.30 23.90 33.90 0.9330 1.4440
15.20 1019.90 24.26 32.80 0.9330 1.4440
15.70 1019.65 24.41 32.30 0.9330 1.4440
16.20 1019.32 24.58 32.00 0.9330 1.4440
*****
SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
OMEGL 0.75 GG 0.650
Rad.sobre plano horizontal Rad.sobre plano inclinado
hora a.cenital a.inc. r.dir r.dif r.global r.dir r.dif r.global porc.ref
12.70 9.74 20.73 902.0861 165.1834 1067.2680 856.0268 166.0009 1045.6820 2.2621
13.20 10.35 21.08 900.9556 165.1152 1066.0700 854.5515 165.2621 1043.6300 2.2820
13.70 14.42 23.78 886.2787 164.1796 1050.4570 837.4538 160.8992 1022.6970 2.3804
14.20 19.94 28.15 855.1622 162.0783 1017.2400 802.0972 156.3512 982.6871 2.4667
14.70 25.98 33.54 807.5256 158.6637 966.1886 748.6683 151.7813 923.8967 2.5380
15.20 32.23 39.55 746.1001 153.9563 900.0557 680.1272 146.4746 848.7099 2.6050
15.70 38.57 45.91 672.2067 147.7756 819.9822 598.2586 139.6834 758.2256 2.6751
16.20 44.95 52.50 587.6453 139.8800 727.5251 505.4864 130.9969 654.5406 2.7587
*****

```

Apéndice F: Resultados numéricos del Capítulo 6

SALIDA: Radiación UV (315-378nm)
 OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
12.70	9.74	20.73	22.9516	20.5328	43.4844	21.7797	19.1574	41.4227	1.1723	
13.20	10.35	21.08	22.8708	20.5050	43.3757	21.6928	19.1314	41.3107	1.1776	
13.70	14.42	23.78	22.1762	20.2777	42.4539	20.9546	18.9194	40.3600	1.2044	
14.20	19.94	28.15	20.8954	19.8455	40.7408	19.5987	18.5161	38.5890	1.2288	
14.70	25.98	33.54	19.0792	19.1983	38.2776	17.6886	17.9123	36.0517	1.2502	
15.20	32.23	39.55	16.8002	18.3228	35.1230	15.3146	17.0955	32.8272	1.2707	
15.70	38.57	45.91	14.1604	17.2003	31.3606	12.6026	16.0481	29.0254	1.2912	
16.20	44.95	52.50	11.2944	15.8077	27.1021	9.7153	14.7488	24.7896	1.3132	

Resumen

Datos experimentales					Datos teóricos					
T	T	H2O2	24,D	qGT	qGUV	T	H2O2	24,D	qGT	qGUV
0	28.00	3.80303	0.12084	1046.44	41.61000	28.00000	3.80303	0.12084	1045.68200	41.42267
30	31.20	2.93798	0.00589	1042.98	41.31000	31.54313	3.38790	0.02629	1043.63000	41.31071
60	34.50	1.88424	0.00000	1022.68	40.33000	34.61754	2.62447	0.00010	1022.69700	40.35999
90	36.80	0.80720	0.00000	981.86	38.47000	37.23675	1.63960	0.00000	982.68710	38.58902
120	38.90	0.30207	0.00000	920.95	34.95000	39.47290	0.70910	0.00000	923.89670	36.05165
150	40.80	0.12191	0.00000	844.06	32.43000	41.20690	0.10959	0.00000	848.70990	32.82722
180	41.80	0.04737	0.00000	748.16	28.39000	42.47149	0.00000	0.00000	758.22560	29.02545
210	43.30	0.02563	0.00000	638.44	24.07000	43.33966	0.00000	0.00000	654.54060	24.78962

F.3 Salida día: 4.12.08

REACCION FOTO-FENTON SOLAR
 SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA

VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
 Acido contaminante 1.22e-004 M
 Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf 3.164050e+001
 Sales de hierro 5.43e-002 mM
 Duración de la corrida 210 min

Velocidad de reacción

Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0. se calcula Fenton
 si rad=1. se calcula foto-Fenton
 rad= 0

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
 si temperatura=1. se calcula temperatura constante
 si temperatura=0. se calcula temperatura variable
 temperatura= 0

Resumen

Datos experimentales				Datos teóricos			
t	T	H2O2	2,4-D	T	H2O2	2,4-D	
0	30.20	3.85739	0.12191	3.02000e+1	3.85739e+0	1.21913e-1	
30	31.50	3.87059	0.09978	3.16300e+1	3.55888e+0	7.31889e-2	
60	32.80	3.57629	0.02395	3.29554e+1	3.16531e+0	2.88251e-2	
90	34.80	3.10998	0.00000	3.41619e+1	2.64864e+0	3.10373e-3	
120	35.00	2.76132	0.00000	3.52307e+1	2.05310e+0	1.39844e-8	
150	36.70	2.54661	0.00000	3.61671e+1	1.48189e+0	1.87515e-8	
180	37.20	2.44334	0.00000	3.69701e+1	9.93487e-1	4.00268e-8	
210	38.10	2.22164	0.00000	3.76595e+1	6.16719e-1	0.00000e+0	

F.4 Salida día: 5.12.08

```

*****
                REACCION FOTO-FENTON SOLAR
                SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
*****

                VALORES DE ENTRADA
                BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
Ácido fórmico                1.33e-004 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/Cf0  3.047980e+001
Sales de hierro                1.86e-002 mM
Duración de la corrida        210 min

                Velocidad de reacción
Reacción Fenton o foto-Fenton
si rad=0, se calcula Fenton
si rad=1, se calcula foto-Fenton
rad= 1

                BALANCE DE ENERGIA
Temperatura constante o variable
si temperatura=1, se calcula temperatura constante
si temperatura=0, se calcula temperatura variable
temperatura= 0
*****
DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA:      5.00  12.00  2008.00
*****
AEROSOL:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.080
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 22.804
OZONO 0.303
CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL:concreto NL  ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

HORA  PRESION DEL LUGAR  TEMPERATURA ATMOSF °C  HUMEDAD RELATIVA  alfa1  alfa2
12.90  1020.02  25.63  52.10  0.9320  1.4410
13.15  1019.91  25.81  51.10  0.9320  1.4410
13.40  1019.76  25.98  49.60  0.9330  1.4440
13.65  1019.61  26.15  48.10  0.9330  1.4440
13.90  1019.46  26.33  46.60  0.9330  1.4440
14.40  1019.16  26.84  42.40  0.9330  1.4440
15.40  1018.56  27.74  35.80  0.9330  1.4440
16.40  1017.88  28.26  33.60  0.9330  1.4440
*****
SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
OMEGL 0.85 GG 0.650

                Rad.sobre plano horizontal          Rad.sobre plano inclinado
hora  a.cenital  a.inc.  r.dir  r.dif  r.global  r.dir  r.dif  r.global  porc.ref.
12.90  9.18  20.82  887.5762  180.5975  1068.1730  840.3866  183.2368  1047.1370  2.2455
13.15  9.79  21.15  885.9949  180.4895  1066.4850  838.5229  182.2681  1044.4630  2.2665
13.40  11.38  22.08  880.8654  180.2701  1061.1340  832.6138  180.0846  1036.6760  2.3129
13.65  13.61  23.55  872.0532  179.6462  1051.6990  822.5401  177.2726  1024.0170  2.3638
13.90  16.22  25.45  859.4114  178.7325  1038.1450  808.1789  174.4987  1006.9500  2.4104
14.40  22.02  30.23  823.8755  176.0904  999.9653  767.8491  169.5156  961.2997  2.4899
15.40  34.48  41.99  710.1986  166.6850  876.8844  640.4082  158.3069  820.2539  2.6259
16.40  47.23  55.06  547.1163  150.2369  697.3530  461.4279  139.9502  618.7039  2.8003
*****
SALIDA: Radiación UV (315-378nm)
OMEGL 0.815 GG 0.650

                Rad.sobre plano horizontal          Rad.sobre plano inclinado
hora  a.cenital  a.inc.  r.dir  r.dif  r.global  r.dir  r.dif  r.global  porc.ref.
12.90  9.18  20.82  23.0579  20.5161  43.5740  21.8320  19.1418  41.4590  1.1703
13.15  9.79  21.15  22.9795  20.4901  43.4696  21.7482  19.1175  41.3521  1.1760
13.40  11.38  22.08  22.7304  20.4225  43.1528  21.4853  19.0544  41.0274  1.1887
13.65  13.61  23.55  22.3464  20.2967  42.6431  21.0776  18.9371  40.5018  1.2027
13.90  16.22  25.45  21.8141  20.1202  41.9343  20.5137  18.7724  39.7696  1.2158
14.40  22.02  30.23  20.3265  19.6108  39.9374  18.9443  18.2971  37.7085  1.2387
15.40  34.48  41.99  15.9018  17.9203  33.8221  14.3392  16.7199  31.4617  1.2798
16.40  47.23  55.06  10.2531  15.2093  25.4624  8.6473  14.1905  23.1446  1.3257

```

```

*****
Resumen
*****
          Datos experimentales                Datos teóricos
t   T      H2O2   24,D      qGT      qGUV      T      H2O2   24,D      qGT      qGUV
-----
0  31.30  4.03871  0.13250  1039.31  41.53000  31.30000  4.03871  0.13250  1046.73200  41.24076
15 33.70  3.84574  0.07868  1046.44  41.41000  33.00085  3.92597  0.09923  1043.99300  41.13384
30 35.20  3.61006  0.05077  1035.42  41.33000  34.58811  3.78043  0.06915  1036.05100  40.80907
45 36.20  3.34139  0.01315  1035.42  40.62000  36.07348  3.58443  0.03933  1023.23000  40.28417
60 38.60  3.00748  0.00121  1004.54  39.88000  37.44908  3.31998  0.01462  1006.02500  39.55330
90 41.30  2.25930  0.00000   963.50  37.84000  39.83728  2.55660  0.00000   960.21220  37.49751
150 46.70  0.57773  0.00000   800.86  31.39000  43.31573  0.87372  0.00000   819.09640  31.27140
210 49.20  0.32070  0.00000   620.52  23.38000  45.21682  0.08026  0.00000   617.55650  22.98953
    
```

F.5 Salida día: 15.12.08

```

*****
REACCION FOTO-FENTON SOLAR
SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
*****
          VALORES DE ENTRADA

          BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
Ácido contaminante                1.44e-004 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/C0    2.459240e+001
Sales de hierro                    1.76e-002 mM
Duración de la corrida             210 min

          Velocidad de reacción
Reacción Fenton o foto-Fenton
si rad=0, se calcula Fenton
si rad=1, se calcula foto-Fenton
rad= 1

          BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
si temperatura=1, se calcula temperatura constante
si temperatura=0, se calcula temperatura variable
temperatura= 0
*****
DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA:      15.00   12.00   2008.00
*****
AEROSOL:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.085
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 28.454
OZONO 0.258
CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL:concreto NL   ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

HORA  PRESION DEL LUGAR  TEMPERATURA ATMOSF °C  HUMEDAD RELATIVA  alfa1 alfa2
10.90   1013.52           27.32                63.00             0.9320 1.4410
11.15   1013.43           27.77                61.50             0.9320 1.4410
11.40   1013.30           28.40                59.00             0.9320 1.4410
11.65   1013.18           29.02                56.50             0.9320 1.4410
11.90   1013.05           29.65                54.00             0.9320 1.4410
12.40   1012.88           30.66                50.20             0.9320 1.4410
13.40   1012.42           32.20                44.00             0.9330 1.4440
14.40   1011.88           33.28                41.00             0.9330 1.4440
*****
    
```

Apéndice F: Resultados numéricos del Capítulo 6

SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
 OMEGL 0.8 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.90	28.68	37.08	743.9778	167.4346	911.4113	676.5567	159.3740	858.0433	2.5770	
11.15	25.54	34.20	772.2476	169.7763	942.0237	707.9140	162.1450	892.7782	2.5448	
11.40	22.45	31.47	797.5793	171.8086	969.3887	736.0135	164.7856	924.0074	2.5118	
11.65	19.41	28.95	819.6128	173.5271	993.1390	760.4720	167.4201	951.4545	2.4765	
11.90	16.49	26.67	838.1779	174.9417	1013.1200	781.0865	170.1923	975.0438	2.4373	
12.40	11.28	23.20	864.1096	176.8690	1040.9800	809.9013	176.3830	1009.9250	2.3408	
13.40	10.10	22.54	870.6987	177.5083	1048.2060	816.8624	178.4819	1018.8900	2.3109	
14.40	20.70	30.00	814.7322	173.3109	988.0425	754.2505	166.7601	944.5737	2.4946	

SALIDA: Radiación UV (315-378nm)
 OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.90	28.68	37.08	17.9466	19.1233	37.0699	16.3202	17.8436	34.6029	1.2692	
11.15	25.54	34.20	19.0299	19.5344	38.5643	17.4446	18.2273	36.1269	1.2593	
11.40	22.45	31.47	19.9993	19.8877	39.8870	18.4555	18.5573	37.4810	1.2492	
11.65	19.41	28.95	20.8440	20.1854	41.0294	19.3400	18.8354	38.6542	1.2387	
11.90	16.49	26.67	21.5555	20.4290	41.9845	20.0873	19.0634	39.6371	1.2273	
12.40	11.28	23.20	22.5508	20.7600	43.3107	21.1361	19.3740	41.0023	1.2006	
13.40	10.10	22.54	22.7147	20.8239	43.5386	21.3103	19.4346	41.2365	1.1922	
14.40	20.70	30.00	20.5010	20.0677	40.5687	18.9791	18.7256	38.1795	1.2433	

Resumen

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	24,D	qGT	qGUV	T	H2O2	24,D	qGT	qGUV
0	32.70	3.53591	0.14378	858.32	34.07000	32.70000	3.53591	0.14378	858.04330	34.60294
15	35.10	3.42642	0.13095	912.96	36.09000	34.39284	3.42065	0.10896	892.77820	36.12687
30	37.00	3.37439	0.05793	941.04	37.29000	36.07274	3.26700	0.07594	924.00740	37.48104
45	38.50	3.06883	0.01936	966.52	38.33000	37.68585	3.05505	0.04100	951.45450	38.65421
60	40.80	2.73104	0.00000	985.96000	39.65	39.26691	2.75653	0.01158	975.04380	39.63711
90	43.90	2.11215	0.00000	1012.74000	41.32	42.35361	1.84261	0.00000	1009.92500	41.00232
150	49.60	0.36885	0.00000	1010.37000	41.18	47.53986	0.17140	0.00000	1018.89000	41.23650
210	53.70	0.05707	0.00000	938.88000	37.85	51.35758	0.00000	0.00000	944.57370	38.17946

F.6 Salida día: 16.12.08

REACCION FOTO-FENTON SOLAR
 SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA

VALORES DE ENTRADA

BALANCE DE MATERIA

Concentraciones iniciales
 Acido contaminante 1.29e-004 M
 Relación de concentraciones iniciales Cp0/C0 6.725600e+000
 Sales de hierro 2.67e-002 mM
 Duración de la corrida 210 min

Velocidad de reacción

Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0, se calcula Fenton
 si rad=1, se calcula foto-Fenton
 rad= 1

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
 si temperatura=1, se calcula temperatura constante
 si temperatura=0, se calcula temperatura variable
 temperatura= 0

Apéndice F: Resultados numéricos del Capítulo 6

```

*****
DATOS DE ENTRADA: Radiación
DIA:      16.00   12.00   2008.00
*****
AEROSOL:USER
TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.085
TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 29.937
OZONO 0.258
CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS
ALBEDO LOCAL:concreto NL   ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°
HORA  PRESION DEL LUGAR  TEMPERATURA ATMOSF °C  HUMEDAD RELATIVA  alfa1 alfa2
11.40  1012.56  32.48  65.00  0.9320 1.4410
11.65  1012.54  33.16  63.75  0.9320 1.4410
11.90  1012.51  33.83  62.50  0.9320 1.4410
12.15  1012.46  34.40  61.25  0.9320 1.4410
12.65  1012.31  35.40  58.75  0.9320 1.4410
13.65  1012.01  37.14  53.75  0.9320 1.4410
14.65  1011.45  38.09  48.10  0.9330 1.4440
*****
SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)
OMEGL 0.95 GG 0.650

```

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
11.15	25.62	34.31	757.2751	194.1011	951.3762	693.7190	185.7435	902.3275	2.5339	
11.65	19.49	29.05	801.7243	197.9983	999.7218	743.4446	191.5787	958.6586	2.4655	
11.90	16.56	26.78	818.7679	199.4271	1018.1940	762.5893	194.7092	981.1006	2.4261	
12.15	13.79	24.82	832.5066	200.5592	1033.0640	778.0135	198.2077	1000.0330	2.3811	
12.65	9.38	22.22	849.3510	201.9185	1051.2700	796.9356	205.6067	1025.8920	2.2761	
13.65	12.17	23.79	838.8205	201.0345	1039.8550	785.2026	200.5258	1009.4360	2.3486	
14.65	23.64	32.56	772.3574	195.5527	967.9089	710.6294	187.6594	921.4428	2.5129	

```

*****
SALIDA: Radiación UV (315-378nm)
OMEGL 0.815 GG 0.650

```

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
11.40	22.53	31.58	19.9900	19.8813	39.8713	18.4354	18.5513	37.4549	1.2499	
11.65	19.49	29.05	20.8377	20.1809	41.0186	19.3229	18.8313	38.6330	1.2393	
11.90	16.56	26.78	21.5524	20.4266	41.9789	20.0736	19.0611	39.6212	1.2280	
12.15	13.79	24.82	22.1272	20.6195	42.7467	20.6788	19.2419	40.4119	1.2155	
12.65	9.38	22.22	22.8360	20.8515	43.6876	21.4268	19.4605	41.3783	1.1868	
13.65	12.17	23.79	22.4242	20.7140	43.1382	20.9908	19.3308	40.8141	1.2067	
14.65	23.64	32.56	19.6505	19.7628	39.4133	18.0801	18.4408	36.9845	1.2536	

```

*****
Resumen
*****

```

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	24,D	qGT	qGUV	T	H2O2	24,D	qGT	qGUV
0	32.00	0.87048	0.12943	900.00	35.61000	32.00000	0.87048	0.12943	902.32750	36.09602
15	33.90	0.80370	0.11172	930.67	36.60000	33.66846	0.81102	0.09098	932.42820	37.45487
30	36.20	0.72722	0.05183	956.16	38.15000	35.27206	0.74109	0.05781	958.65860	38.63303
45	38.00	0.59210	0.01308	979.48	38.94000	36.80299	0.65532	0.02484	981.10060	39.62122
60	40.30	0.42146	0.00000	996.33	40.67000	38.24924	0.53488	0.00137	1000.03300	40.41194
90	43.20	0.12424	0.00000	1020.95	41.49000	40.93910	0.19982	0.00000	1025.89200	41.37832
150	48.80	0.00660	0.00000	1012.53	40.79000	45.44202	0.00000	0.00000	1009.43600	40.81406
210	52.90	0.01262	0.00000	908.64	36.24000	48.68716	0.00000	0.00000	921.44280	36.98448

F.7 Salida día: 17.12.08

```

*****
REACCION FOTO-FENTON SOLAR
SISTEMA REACTOR SOLAR MEZCLA PERFECTA
*****
VALORES DE ENTRADA
BALANCE DE MATERIA
Concentraciones iniciales
Acido contaminante 1.27e-004 M
Relación de concentraciones iniciales Cp0/C0 6.573800e+000

```

Apéndice F: Resultados numéricos del Capítulo 6

Sales de hierro 5.42e-002 mM
 Duración de la corrida 210 min

Velocidad de reacción

Reacción Fenton o foto-Fenton
 si rad=0, se calcula Fenton
 si rad=1, se calcula foto-Fenton
 rad= 1

BALANCE DE ENERGIA

Temperatura constante o variable
 si temperatura=1, se calcula temperatura constante
 si temperatura=0, se calcula temperatura variable
 temperatura= 0

DATOS DE ENTRADA: Radiación

DIA: 17.00 12.00 2008.00

AEROSOL:USER

TURBIDEZ, COEFICIENTE DE TURBIDEZ DE ANGSTROM 0.055

TEMPERATURA PROMEDIO DIARIA 30.025

OZONO 0.261

CALCULO DE SUPERFICIES INCLINADAS

ALBEDO LOCAL:concreto NL ANGULO DE INCLINACION30.00 ASIMUTAL DE LA SUP:0°

HORA	PRESION DEL LUGAR	TEMPERATURA ATMOSF °C	HUMEDAD RELATIVA	alfa1	alfa2
10.75	1013.95	32.97	63.50	0.9320	1.4410
11.00	1014.00	33.80	63.00	0.9320	1.4410
11.25	1014.10	34.60	60.75	0.9320	1.4410
11.50	1014.20	35.40	58.50	0.9320	1.4410
11.75	1014.30	36.20	56.25	0.9320	1.4410
12.25	1014.40	37.42	51.50	0.9320	1.4410
13.25	1014.40	38.73	43.75	0.9330	1.4440
14.25	1014.30	39.32	41.50	0.9330	1.4440

SALIDA: Radiación Térmica (335-2200nm)

OMEGL 1.2 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.75	30.75	39.10	752.9882	178.3008	931.2886	679.9620	169.1972	871.5241	2.5662	
11.00	27.59	36.14	781.6268	180.5092	962.1368	712.2405	171.8078	907.0346	2.5342	
11.25	24.47	33.31	808.5131	182.5488	991.0612	742.3302	174.3499	940.2114	2.5028	
11.50	21.39	30.65	832.1186	184.2837	1016.4020	768.7924	176.8124	969.5510	2.4699	
11.75	18.38	28.21	852.3229	185.7302	1038.0540	791.4685	179.3467	995.0359	2.4342	
12.25	12.81	24.23	883.5221	187.9402	1071.4630	826.2476	185.2726	1035.8470	2.3483	
13.25	8.97	22.06	903.1029	189.5823	1092.6850	847.3202	191.6373	1062.9010	2.2527	
14.25	18.67	28.44	857.6172	186.4861	1044.1040	796.0032	179.9639	1000.3990	2.4422	

SALIDA: Radiación UV (315-378nm)

OMEGL 0.815 GG 0.650

hora	Rad.sobre plano horizontal					Rad.sobre plano inclinado				
	a.cenital	a.inc.	r.dir	r.dif	r.global	r.dir	r.dif	r.global	porc.ref.	
10.75	30.75	39.10	19.5949	17.6854	37.2803	17.6946	16.5007	34.6347	1.2686	
11.00	27.59	36.14	20.8252	18.0719	38.8971	18.9765	16.8613	36.2944	1.2581	
11.25	24.47	33.31	21.9374	18.4074	40.3448	20.1417	17.1743	37.7874	1.2475	
11.50	21.39	30.65	22.9216	18.6937	41.6153	21.1772	17.4415	39.1022	1.2366	
11.75	18.38	28.21	23.7682	18.9328	42.7009	22.0712	17.6645	40.2285	1.2251	
12.25	12.81	24.23	25.0209	19.2742	44.2950	23.3989	17.9831	41.8839	1.1985	
13.25	8.97	22.06	25.6222	19.4442	45.0664	24.0395	18.1417	42.6803	1.1693	
14.25	18.67	28.44	23.6798	18.9194	42.5993	21.9786	17.6521	40.1227	1.2264	

Resumen

t	T	Datos experimentales				Datos teóricos				
		H2O2	24,D	qGT	qGUV	T	H2O2	24,D	qGT	qGUV
0	30.70	0.83496	0.12701	884.88	34.93000	30.70000	0.83496	0.12701	871.52410	34.63468
15	33.30	0.68800	0.03655	915.77	36.06000	32.65976	0.73959	0.06778	907.03460	36.29443
30	35.80	0.38787	0.00000	948.38	37.30000	34.56649	0.61925	0.01689	940.21140	37.78744
45	37.00	0.06232	0.00000	974.08	38.43000	36.43119	0.40933	0.00000	969.55100	39.10220
60	38.80	0.01262	0.00000	996.33	40.00000	38.24289	0.17304	0.00000	995.03590	40.22852
90	42.60	0.00311	0.00000	1023.76	41.39000	41.68448	0.00000	0.00000	1035.84700	41.88391
150	48.00	0.00621	0.00000	1087.04	42.74000	47.61731	0.00000	0.00000	1062.90100	42.68027
210	51.40	0.00485	0.00000	453.13	20.58000	52.08116	0.00000	0.00000	1000.39900	40.12273

Nomenclatura

A	factor pre-exponencial
Ac	área de la ventana
B	parámetro transformado de la ecuación Arrhenius
C	concentración molar y capacidad térmica efectiva
D	parámetro transformado de la ecuación Arrhenius
e	espesor de la placa
e^a	velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA)
E	energía de activación
f	distribución espectral normalizada de la potencia de salida de la lámpara
F	función objetivo y factor de remoción de calor
I	intensidad de radiación
k	constante cinética
K	parámetro cinético y calor transiente aportado por la bomba
L	profundidad del reactor
n	índice de refracción y exponente en la ecuación A.1
q	flujo neto de radiación
Q_p	energía proveniente de la bomba
Q_s	energía almacenada como calor específico
Q_T	energía térmica en el tanque
Q_U	energía útil
r	residuos

R	velocidad de reacción y constante de gases ideales
t	tiempo
T	transmitancia y temperatura
U	coeficiente global de pérdidas
V	volumen
x	coordenada espacial
X	variable codificada y conversión porcentual

Letras griegas

α	absortividad molar
γ	función adimensional definida en (3.2)
Γ	función de velocidad de reacción definida en la ecuación (3.4)
δ	función adimensional definida en (3.2)
θ	coordenada esférica
θ_z	ángulo cenital del sol
κ	coeficiente de absorción volumétrico
λ	longitud de onda
K	parámetro térmico
ξ	función adimensional definida en (3.2)
μ	$\cos \theta$
ρ	reflectividad
τ	variable definida en (2.14)
$(\tau\alpha)$	producto transmitancia - absorbanza
Y	parámetro térmico
φ	función adimensional definida en (2.5)
Φ	rendimiento cuántico primario
χ	función adimensional definida en (2.5)
ω	función adimensional definida en (2.5) y relativo a la dirección de propagación
Ω	parámetro térmico

Subíndices

a	propiedad del aire
b	propiedad de la pared del fondo del reactor
B	relativo a la radiación directa
cr	valor crítico
D	relativo a la radiación difusa
F	relativo al ácido fórmico
Fe^{2+}	relativo al ión ferroso
Fe(II)	relativo a especie de Fe^{2+}
Fe^{3+}	relativo al ión férrico
Fe(III)	relativo a especie de Fe^{3+}
$Fe(OH)^{2+}$	relativo al complejo de Fe(III) en agua a pH = 3
i	flujo de radiación incidente
irr	propiedad del volumen irradiado
o	relativo a condición de referencia y flujo de radiación que emigra de la placa
p	propiedad de la placa de ventana
r	radiación refractada
R	propiedad del reactor y relativo a la radiación reflejada por la tierra
T	relativo a la totalidad
Tk	propiedad del tanque de almacenamiento
w	propiedad del agua
λ	indica dependencia con las longitudes de onda

Superíndices

0	condición inicial
T	velocidad térmica
*	propiedad del aire
'	propiedad de la placa de la ventana

Símbolos especiales

<>	operador de promediado
----	------------------------

Referencias

- Al Momani F. (2006). Impact of photot-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: Degradation efficiency and biodegradability enhancement. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **179**, 184.
- Alfano O.M., Romero R.L., Cassano A.E. (1985). A cylindrical photoreactor irradiated from the bottom. I. Radiation flux density generated by a tubular source and a parabolic reflector. *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2119.
- Alfano O.M., Bahnemann D., Cassano A.E., Dillert R., Goslich R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today*, **58**, 199.
- Allen A.O., Hochanadel J.A., Ghormley J.A., Davis T.W. (1952). Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *J. Phys. Chem.*, **56**, 575.
- Amat A.M., Arques A., Miranda M.A., Seguí S. (2004). Photo-Fenton reaction for abatement of comercial surfactants in a solar pilot plant. *Sol. Energy*, **77**, 559.
- Amer E.H., Nayak J.K. (1999). Evaluation of a transient procedure for solar flat-plate collectors. *Energy*, **24**, 979.
- Andreozi R., D'Apuzzo A., Marotta R. (2000). A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe⁺³-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. *J. Haz. Mat.*, **B80**, 241.
- APHA, AWWA, WEF (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., APHA, Washington.
- Arslan I., Balcioglu I. A., Bahnemann D.W. (2000). Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, **47**, 207.

- Arslan I. y Teksoy S. (2007.) Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes and Pigm.*, **73**, 31.
- Asprey S.P. y Macchietto S. (2000). Statistical tools for optimal dynamic model building. *Comput. Chem. Eng.*, **24**, 1261.
- Atkinson A.C., Bogacka B., Bogacki M.B. (1998). D- and T-optimum designs for the kinetics of a reversible chemical reaction. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **43**, 185.
- Bacardit J., Hultgren A., Garcia-Molina V., Espulgas S. (2006). Biodegradability enhanced of wastewater containing 4-chlorophenol by means of photo-Fenton. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **9**, 27.
- Benabbas L., Asprey S.P., Macchietto S. (2005). Curvature-based methods for designing optimally informative experiments in multiresponse nonlinear dynamic situations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7120.
- Benz V., Müller M., Bahnemann D., Weichgrebe D., Brehm M. (1996). Depuración fotocatalítica de aguas residuales con placas múltiples con nervios como elementos solares. Patente ES 2 148 623 T3 (EP 738686 A1).
- Bird R.E. y Riordan C. (1986). Simple spectral model for direct and diffuse irradiance on horizontal and tilted planes at the Earth's surface for cloudiness atmospheres. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **25**, 87.
- Blanco-Gálvez J., Fernández-Ibáñez P., Malato-Rodríguez S. (2007). Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recet overview. *J. Sol. Energy Eng.*, **129**, 4.
- Blanco J., Malato S., Pulgarín C., Sarria V., Kenfack S. (2006). Dispositivo integrado para descontaminación de agua y producción de energía eléctrica. Patente ES 2 245 243 B1 (WO 2005/121030).
- Blesa M., Blanco J. (2005). Solar Safe Water. Tecnologías Solares para la desinfección y descontaminación del agua. UNSAM (Universidad Nacional de San Martín). Argentina.

- Beltrán F.J., González M., Rivas J., Martín M. (1999). Use of ozone to remove alachlor from surface water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **62**, 324.
- Braun A., Maurette M., Oliveros E. (1986). Technologie photochimique, Polytechniques Romandes, Lausanne.
- Brauner N. y Shacham M. (1997). Statistical analysis of linear and nonlinear correlation of the Arrhenius equation constants. *Chem. Eng. Process.*, **36**, 243.
- Bridges J.S. y Dempsey C.R. (1988). Pesticide waste disposal technology: national workshop: papers and discussions. W. Adrew Inc., N.J., U.S.A.
- Brillas E., Calpe J.C., Casado J. (2000). Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Wat. Res.*, **34**, 2253.
- Box M.J. (1971). An experimental design criterion for precise estimation of a subset of the parameters in a nonlinear model. *Biometrika*, **58**, 149.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Göb S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan L., Straub Jr.M., Wörner M., Braun A.M. (1998). New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542.
- Bourguignon B., De Agular P.F., Khots M.S., Massart D.L. (1994). Optimization in irregularly shaped regions: pH and solvent strength in reversed-phase high-performance liquid chromatography separations. *Anal. Chem.*, **66**, 893.
- Calvert J., Pitts J. (1966). Photochemistry, Wiley, New York.
- Carlos L., Fabbri D., Capparelli A.L., Bianco A., Pramauro E., García F. (2009). Effect of simulated solar light on the autocatalytic degradation of nitrobenzene using Fe^{3+} and hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **201**, 12.
- Carlson R. (2004). Designs for explorative experiments in organic synthetic chemistry. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **73**, 151.

- Casafe, Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (2004-2007). Programa AgroLimpio. <http://www.casafe.org/agrolimpio/agrolimpio.htm>.
- Cassano A.E., Martín R., Brandi R.J., Alfano O.M. (1995). Photoreactor análisis and design: Fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2455.
- Chen R. y Pignatello J.J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399.
- Chirón S., Fernández-Alba A.R., Rodríguez A., García-Calvo E. (2000). Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Res.*, **34**, 366.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parson S.A., Poullos I., Mantzavinos D. (2008). Perspective advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 769.
- Connick W.J. y Simoneaux M. (1982). Determination of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid and of 2,6-dichlorobenzonitrile in water by high-performance liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 258.
- Cox C. (1999). Herbicide fact sheet 2,4-D: toxicology, part 1. *J. Pesticide Reform.*, **19**, 14.
- De Laat J. y Gallard H. (1999). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2726.
- De Laat J., Gallard H., Ancelin S., Legube B. (1999). Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂ / UV, Fe(III) / UV, Fe(III) / H₂O₂ / UV and Fe(II) or Fe(III) / H₂O₂. *Chemosphere*, **39**, 1999.
- De Laat J., Truong G., Legube B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compound by Fe(II) / H₂O₂ and Fe(III) / H₂O₂. *Chemosphere*, **55**, 715.
- Dillert R., Huppatz J., Renwantz A., Siebers U., Bahnemann D. (1999). Light-induced degradation of nitroaromatic compounds in aqueous systems:

- comparison between titanium dioxide photocatalysis and photo-Fenton reactions. *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 85.
- Drzewicz P., Nalecz-Jawecki G., Gryz M., Sawicki J., Bojanowska-Czajka A., Gluszczyński W., Kulisa K., Wolkowicz S., Trojanowicz M. (2004). Monitoring of toxicity during degradation of selected pesticides using ionizing radiation. *Chemosphere*, **57**, 135.
- Duesterberg C.K., Cooper W.J., Waite T.D. (2005). Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5052.
- Duffie J. A. y Beckman W. (1991). Solar engineering of thermal processes. J. Wiley & Sons, New York.
- Durán A., Monteagudo J.M., Mohedano M. (2006). Neuronal networks simulation of photo-Fenton degradation of reactive Blue 4. *Appl. Catal. B: Environ.*, **65**, 127.
- Durán, A.; Monteagudo, J. M., Amores, E. (2008). Solar Photo-Fenton degradation of reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Appl. Catal. B: Environ.*, **80**, 42.
- Emilio C., Jardin W., Litter M., Mansilla H. (2002). EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT). Comparison with solar photo-Fenton treatment. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, **151**, 121
- European Commission (2001). White Paper: "Strategy for a future Chemicals policy". COM(2001) 88 final, Brussels.
- Farias J., Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2007). Solar degradation of formic acid: temperature effects on the photo-Fenton reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7580.
- Farias J., Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2008). Reactor solar para descontaminación de aguas. Patente en trámite P - 080103697.
- Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2009). Kinetic study of the photo-Fenton degradation of formic acid. Effects of temperature and iron concentration. *Catálisis Today*, In Press.

- Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2009). Modeling and experimental verification of a solar reactor for the photo-Fenton treatment. Actas del 5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, Berlín, Alemania, Mayo 30 - Abril 2, 2009 (en CD).
- Faust B.C. y Hoigné J. (1990). Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos. Environ.*, **24A**, 79.
- Franch M.I., Ayllón J.A., Peral J., Domènech X. (2004). Fe(III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids implications of the iron salt. *Appl. Catal. B: Environ.*, **50**, 89
- FAO (1995). Directrices provisionales para evitar existencias de plaguicidas caducados. Nº 2. Roma.
- Fischer S., Heidemann W., Müller-Steinhagen H., Perers B., Bergquist P., Hellström B. (2004). Collector test method under quasi-dynamic conditions according to the European Standard EN 12975-2. *Sol. Energy*, **76**, 117.
- Fouquart Y., Bonnel B., Ramaswamy V. (1991). Intercomparing shortwave radiation codes for climate studies. *J. Geophys. Res.*, **96**, 8955
- Froment G. F. y Bischoff K.B. (1990). Chemical reactor analysis and design. J. Willey & Sons, New York.
- Funken K., Sattler C., Ortner J., De Oliveira L. (2003). Solar photoreactor. Patente US 6633042 B1.
- Gallard H., De Laat J., Legube B. (1999). Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Wat. Res.*, **13**, 2929.
- Gallard H. y De Laat J. (2000). Kinetic modelling of Fe(III) / H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Wat. Res.*, **34**, 3107.
- Gallard H. y De Laat J. (2001). Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II) / H₂O₂. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*, **42**, 405.

- García I., Sarabia L., Ortiz M.C., Aldama J.M. (2005). Usefulness of D-optimal designs and multicriteria optimization in laborious analytical procedures. Application to the extraction of quinolones from eggs. *J. Chromatogr. A.*, **1085**, 190.
- García-Montaña J., Pérez-Estrada L., Oller I., Maldonado M., Torrades F., Peral J. (2008). Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar Photo-Fenton and biological processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **195**, 205.
- Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Cáceres J., Bauer R., Fernández-Alba A.R. (2003). Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere*, **50**, 71.
- Gernjak W., Maldonado M.I., Malato S., Cáceres J., Krutzler T., Glaser A., Bauer R. (2004). Pilot-plant of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar Photo-Fenton. *Sol. Energy*, **77**, 567.
- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Malato S. (2006). Solar photo-Fenton treatment-process parameters and process control. *Appl. Cat. B: Environ.*, **64**, 121.
- Gernjak W. Solar photo-Fenton treatment of EU priority substances. Process parameters and control strategies. Tesis Doctoral. Universität für Bodenkultur Wien, Vienna, 2006.
- Göb S., Oliveros E., Bossmann S.H., Braun A.M. Nascimento C.A.O., Guardani R. (2001). Optimal experimental design and artificial neural networks applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water Sci. Technol.*, **44**, 339.
- Gogate P.R. y Pandit A.B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501.
- Goolsby D.A., Thurman E.M., Pomes M.L., Meyer M.T., Battaglin W.A. (1997). Herbicides and their metabolites in rainfall. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1325.

- Guay M. y McLean D.D. (1995). Optimization and sensitivity analysis for multiresponse parameter estimation in systems of ordinary differential equations. *Computer Chem. Eng.*, **19**, 1271.
- Gueymard C. (1995). SMARTS2, a simple model of the atmospheric transfer of sunshine: algorithms and performance assessment. Report FSEC-PF-270-95, Florida Solar Energy Center, Florida.
- Gueymard C.A., Myers D., Emery K. (2002). Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing. *Sol. Energy*, **73**, 443.
- Gueymard C.A. (2005). Interdisciplinary applications of a versatile sapectral solar irradiance model: A review. *Energy*, **30**, 1551.
- Gulkaya I., Surucu G., Dilek F. (2006). Importance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Haz. Mat.*, **B136**, 763.
- Hammerly J.A. (2003). Medioambiente y normas ambientales, Centro de ediciones técnicas del CIE, Prov. de Santa Fe.
- Henden L., Rekstad J., Meir M. (2002). Thermal performance of combined solar system with different collector efficiencies. *Sol. Energy*, **72**, 299.
- Hincapié Pérez M., Peñuela G., Maldonado M.I., Malato O., Fenández-Ibáñez Pilar, Oller I., Gernjak W., Malato S. (2006). Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation proceses. *Appl. Catal. B: Environ.*, **64**, 272.
- Huston P.L. y Pignatello J.J. (1996). Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3457.
- Huston P.L. y Pignatello J.J. (1999). Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.*, **33**, 1238.
- Ikehata K. y Gamal El-Din M. (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide / ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, **5**, 81.

- Jain D.M. (2005). Photo-Fenton degradation for environmental application. *J. Ind. Pollution Control*, **21**, 181.
- Katsumata H., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobico Y. (2006). Photo-Fenton degradation of alachlor in the presence of citrate solution. *J. Photochem. Photobiolo., A: Chem.*, **180**, 38.
- Kirk A.D. y Namasivayam C. (1983). Errors in ferrioxalate actinometry. *Anal. Chem.*, **55**, 2428.
- Kitidis V., Uher G., Woodward E.M.S., Owens N.J.P., Upstill-Goddard R.C. (2008). Photochemical production and consumption of ammonium in a temperate river-sea system. *Marine Chem.*, **112**, 118.
- Klicka R. y Kubacek L. (1997). Statistical properties of linearization of the Arrhenius equation via the logarithmic transformation. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **39**, 69.
- Kneizys F.X., Shettle E.P., Abreu E.P., Chetwynd J.H., Anderson G.P., Gallery W.O., Selby J.E., Clough S.A. (1988). Users guide to LOWTRAN 7. Air Force Geophysics Laboratory, Hanscom AFB, MA, U.S.A.
- Krueger J., Peterson M., Lundgren E. (1999). Agriculture inputs of pesticides residues to stream and pond sediments in a small catchment in Southern Sweden. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **62**, 55.
- Kuhn H.J., Braslavsky S.E., Schmidt R. (2004). Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, **76**, 2105.
- Kwan W.P. y Voelker B.M. (2002) Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1467.
- Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S. (2006). Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.*, **40**, 1086.
- Le Garrec H., Giamarchi P., Cabon J., Appriou, Le Bihan A. (1997). Spectroscopic factors optimization in electrothermal atomic absorption

- spectrometry via an optimal experimental design matrix. *Anal. Chim. Acta*, **350**, 171.
- Leckner B. (1978). The spectral distribution of solar radiation at the earth's surface-elements of a model. *Sol. Energy*, **20**, 143.
- Lee Y., Lee C. y Yoon J. (2003). High Temperature Dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. *Chemosphere*, **51**, 963.
- Lee C. y Yoon J. (2004). Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu / \text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ system. *Chemosphere*, **56**, 923.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D. (2008). Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO_2 coated media. *Chemosphere*, **70**, 381.
- López A., Mascolo G., Detomaso A., Lovecchio G., Villani G. (2005). Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-metil phenol by Fenton reagent. *Chemosphere*, **59**, 397.
- Maimón D. (1992). Ensaio sobre economia do meio ambiente. Río de Janeiro; APED.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Campos A. (2000). Optimising solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding inorganic oxidising species: application to the recycling of pesticide containers. *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 163.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M., Cáceres J., Gernjak W. (2003). Applied Studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Sol. Energy*, **75**, 329.
- Malato Rodríguez S., Blanco Gálvez J., Maldonado rubio M.I., Fernández Ibáñez P., Alarcón Padilla D., Collares Pereira M., Farinha Mendes J., Correia de Oliveira J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Energy*, **77**, 513.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Gernjak W., Oller I. (2005). Treatment of chlorinated solvents by TiO_2 photocatalysis and

- Photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere*, **58**, 391.
- Malato S., Blanco J., Alarcón D., Maldonado M., Fernández-Ibáñez P., Gernjak W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal. Today*, **122**, 137.
- Maldonado Rubio M.I., Gernjak W., Oller Alberola I., Blanco Gálvez J., Fernández-Ibáñez P., Malato Rodríguez S. (2006). Photo-Fenton degradation of alachlor, atrazine, chlorfenvinphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol at solar pilot plant. *Int. J. Environ. Pollution*, **27**, 135.
- Malik P. y Saha S. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separ. Purif. Technol.*, **31**, 241.
- Marquardt D. (1963). An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, **11**, 431.
- McLoughlin O.A., Fernández Ibañez P., Gernjak W., Malato Rodríguez S., Gill L.W. (2004). Photocatalytic disinfection of water using low cost compound parabolic collectors. *Sol. Energy*, **77**, 625.
- Moreira M.S., Nicolai M., Carvalho S.J.P., Christiffileti P.J. (2007). Glyphosate-resistance in *Conyza Canadensis* and *C. bonariensis*. *Planta Daninha*, **25**, 157.
- Murov S., Carmichael I., Hug G. (1993). Handbook of photochemistry, Marcel Dekker, New York.
- Natale O., Gómez C., Vermeulen J., Casamiquela C., D'Angelo A.M., Loewy M., Alcalde R., Vernier B., Schultz F., Cardot L. (1995). Manual de evaluación y manejo de sustancias tóxicas en aguas superficiales, Anexo 2, Estudio de caso: Plaguicidas en el Río Negro, Argentina. Organización Mundial de la Salud. Organización Paramericana de la Salud. Programa de Salud Ambiental. Coordinador Editor: Henry J. Salas.

- Nayak J., Amer E., Deshpande S. (2000). Comparison of three transient methods for testing solar flat-plate collectors. *Energy Conv. Manag.*, **41**, 677.
- Nayak J.K. y Amer E.H. (2000). Experimental and theoretical evaluation of dynamic test procedures for solar flat-plate collectors. *Sol. Energy*, **69**, 377.
- Nichela D., Carlos L., García F. (2008). Autocatalytic oxidation of nitrobenzene using hydrogen peroxide and Fe(III). *Appl. Catal. B: Environ.*, **82**, 11.
- Oliveros E., Legrini O., Braun A.M., Hohl M., Müller, T. (1997). Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Water Sci. Technol.*, **35**, 223.
- Oliveros E., Legrini, O. (1997). Industrial waste water treatment: large scale development of a light enhanced Fenton reaction. *Chem. Ing. Processing*, **36**: 397.
- Packer J.L., Werner J.J., Latch D.E., McNeill K., Arnold W.A. (2003). Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquat. Sci.*, **65**, 342.
- Peller J., Wiest O., Kamat P. V. (2004). Hydroxyl radical's role in the remediation of a common herbicide, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). *J. Phys. Chem. A*, **108**, 10925.
- Peras-Titus M., García-Molina V., Banos M.A., Giménez J., Esplugas S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, **47**, 219.
- Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Wat. Res.*, **36**, 2703.
- Pérez-Estrada L.A., Malato S., Gernjak W., Agüera A., Thurman M.E., Ferrer I., Fernández-Alba A.R. (2005). Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8300.

- Pérez-Moya M., Graells M., Del Valle L.J., Centelles E., Mansilla H.D. (2007). Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: Multivariate análisis and toxicity monitoring. *Catal. Today*, **124**, 163.
- Pérez-Moya M., Graells M., Buenestado P., Gutiérrez E., Galindo J., Mansilla H.D. (2008). Modelling approach to Fenton and photo-Fenton treatments. *J. Adv. Oxidation Technol.*, **11**, 97
- Petter F.A., Procópio S.O., Cargnelutti Filho A., Barroso A.L.L., Pacheco L.P. (2007). Manejo de herbicidas na cultura da soja Roundup Ready®. *Planta daninha*, **25**, 557.
- Piacentini R.D., Alfano O.M., Albizzati E.D., Luccini E.A., Herman J.R. (2002). Solar ultraviolet irradiance for clear sky days incident at Rosario, Argentina: measurement and model and model calculations. *J. Geophys. Res.*, **107**, 4255.
- Piaggi S.J., Piaggi J.C., Martínez M.J., Alfano O.M., Cassano A.E. (2005). Degradación del 2,4-D con el proceso UV-peróxido de hidrógeno. Evaluación de la toxicidad aguada. Actas del XIV Congreso Argentino de Catálisis, Santa Fe, Argentina, Octubre 18 - 21, 2005 (en CD).
- Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944.
- Pignatello J. y Sun Y. (1995). Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Wat. Res.*, **29**, 1837.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1.
- Pozdnyakov I., Glebov E., Plyusinin V., Grivin V., Ivanov Y., Vorobyev D., Bazhin N. (2000). Mechanism of Fe(OH)²⁺(aq) photolysis in aqueous solution. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2187.

- Pupo Nogueira R.F. y Guimaráes J.R. (2000). Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-Dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. *Wat. Res.*, **34**, 895.
- Pupo Nogueira R.F., Trovó A.G., Modé D.F. (2002). Solar degradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced Photo-Fenton process. *Chemosphere*, **48**, 385.
- Pupo Nogueira R.F., Silva M.R.A., Trovó A.G. (2005). Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. *Sol. Energy*, **79**, 384.
- Rodríguez M.L., Timokhin V.I., Contreras S., Chamarro E., Espulgas S. (2003). Rate equation for the degradation of nitrobenzene by 'Fenton-like' reagent. *Adv. Environ. Res.*, **7**, 583.
- Rodríguez M., Sarría V., Esplugas S., Pulgarin C. (2002). Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **151**, 129.
- Rodríguez M., Malato S., Pulgarin C., Contreras S., Curcó D., Giménez J., Esplugas S. (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Sol. Energy*, **79**, 360.
- Rodríguez Aragón L.J. y López Fidalgo J. (2005). Optimal designs for the Arrhenius equation. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **77**, 131.
- Rossetti G., Albizzati E., Alfano O. (1998). Modeling and experimental verification of a flat-plate solar photoreactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3592.
- Rossetti G., Albizzati E., Alfano O. (2002). Decomposition of formic acid in water solution employing the photo-Fenton reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1436.

- Rossetti G.H., Albizzati E.D., Alfano O.M. (2004). Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of formic acid by the photo-Fenton reaction. *Sol. Energy*, **5**, 443
- Sagawe G., Lehnard A., Lühber M., Bahnemann D. (2001). The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigation. *Helvetica Chimica Acta*, **84**, 3742.
- Sagawe G., Brandi R.J., Bahnemann D., Cassano A.E. (2004). Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. III: A simplified analysis for recirculating reactors. *Sol. Energy*, **77**, 471.
- Sánchez L.E. (1994). Gerenciamento ambiental e a indústria de mineração. *Revista de Administração*, **29**, 67.
- Sandnes B. y Rekstad J. (2002). A photovoltaic / thermal (PV / T) collector with a polymer absorber plate. Experimental study and analytic model. *Sol. Energy*, **72**, 63.
- Sapieszko R.S., Patel R.C., Matijevic E. (1977). Ferric hydroxide oxides sols. 2. Thermodynamics of aqueous hydroxo and sulfato ferric complexes. *J. Phys. Chem.*, **81**, 1061.
- Sarria V., Kenfack S., Malato S., Blanco J., Pulgarín C. (2005). New heliophotocatalytic-photovoltaic hybrid system for simultaneous water decontamination and solar energy conversion. *Sol. Energy*, **79**, 353.
- Schlegel G.O., Burkholder F.W., Klein S.A., Beckman W.A., Wood B.D., Muhs J.D. (2004). Analysis of a full spectrum hybrid lighting system. *Sol. Energy*, **76**, 359.
- Schwaab M. y Pinto J.C. (2007). Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: problems involving one kinetic constant. *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 2750.
- Schottler S.P. y Eisenreich S.J. (1994). Herbicides in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2228
- Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, OPS y AAMMA (2007), La problemática de los agroquímicos y sus envases, su incidencia en la

- salud de los trabajadores, la población expuesta y el ambiente. Web site: <http://www.ambiente.gov.ar/archivos/web/UniDA/File/LIBRO%20Agroquimicos.pdf>.
- Siegel R. y Howell J.R. (2002). Thermal Radiation Heat Transfer, Taylor & Francis, Washington DC
- Somich C.J., Muldoon M.T., Kearney P.C. (1990). On-site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 745.
- Spliid N.H. y Koopen B. (1998). Occurrence of pesticides in Danish shallow ground water. *Chemosphere*, **37**, 1307.
- Stamnes K., Tsay S., Wiscombe W., Jayaweera K. (1988). Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Opt.*, **27**, 2502.
- Subrahmanyam M., Boule P., Valluri D., Reddy M., Noorjahan M., Raghavan K. (2004). Apparatus for purification of industrial wastewater with thin film fixed bed TiO₂ photocatalyst. Patente US 182792 A1.
- Sun Y. y Pignatello J.J. (1993a). Photochemical reactions in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺ / H₂O₂ / UV. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 304.
- Sun Y. y Pignatello J.J. (1993b). Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by Fe³⁺ / H₂O₂ and Fe³⁺ / H₂O₂ / UV. *J. Agric. Chem.*, **41**, 1139.
- Sundberg R. (1998). Statistical aspects on fitting the Arrhenius equation. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, **41**, 249.
- Stubbins A., Uher G., Law C.S., Mopper K., Robinson C., Upsill-Goddard R.C. (2006). Open-ocean carbon monoxide photoproduction. *Deep-Sea Res. II*, **53**, 1695.
- Tadros M.T.Y., El-Metwally M., Hamed A.B. (2005). A comparative study on SPCTRAL2, SPCTR-1881 y SMARTS2 models using direct normal

- irradiance in different bands for Cairo and Aswan, Egypt. *J. Atmosph. Solar Terr. Phys.*, **67**, 1343.
- Torrades F., Pérez M., Mansilla H.D., Peral J. (2003). Experimental desing of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, **53**, 1211.
- Tu M., Hurd C. y Randall J.M. (2001). Weed control methods handbook: tools and techniques for use in natural areas. Se encuentra disponible en <http://tncinvasives.ucdavis.edu/handbook.html>
- Utrillas M.P., Boscá J.V., Martínez-Lozano J.A., Cañada J., Tena F., Pinazo J.M. (1998) A Comparative study of SPECTRAL2 and SMARTS2 parameterised models based on spectral irradiance measurements at Valencia, Spain. *Sol. Energy*, **63**, 161.
- UNESCO (2000). Summary of the Monography: "World Water Resources at the Beginning of the 21st Century". Se encuentra disponible en www.ihp.org
- Walling C. y Goosen A. (1973). Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates. *J. Am. Chem. Soc.*; **95**; 2987.
- Werner J.J., McNeill K., Arnold W.A. (2005). Environmental photodegradation of mefenamic acid. *Chemosphere*, **58**, 1339.
- Wijesundera N.E., Hawlader M.N.A., Foong K.Y. (1996). Estimation of collector performance parameters from daily system test. *Trans. ASME: J. Sol. Energy Eng.*, **118**, 30.
- Xiao Z. y Vien A. (2004). Experimental designs for precise parameter estimation for non-linear models. *Minerals Eng.*, **17**, 431.
- Yu Y., Ma J., Hou Y. (2006). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozone-hydrogen peroxide process. *J. Environ. Sci.*, **18**, 1043.
- Zalazar C.S., Labas M.D., Martín C.A., Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E. (2005). The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data. *Chem. Eng. J.*, **109**, 67.

Zabaloy M.C., Garland J.L., Gómez M.A. (2008). An integrated approach to evaluate the impacts of the herbicides glyphosate, 2,4-D and metsulfuron-methyl on soil microbial communities in the Pampas region, Argentina. *Appl. Soil Ecology*, **40**, 1.