

**IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO *SIX FLUX* PARA LA DESCRIPCIÓN
DEL CAMPO RADIANTE EN UN REACTOR DIFERENCIAL CON
LÁMPARA UV**

CAROLINA OROZCO DONNEYS

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2011

**IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO *SIX FLUX* PARA LA DESCRIPCIÓN
DEL CAMPO RADIANTE EN UN REACTOR DIFERENCIAL CON
LÁMPARA UV**

CAROLINA OROZCO DONNEYS

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

Directores:

Ing. Fiderman Machuca, Ph. D.

Ing. Miguel Ángel Mueses, MSc.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2011

RESUMEN

Esta investigación se basa en la comparación de la cinética de un sistema reactivo dado cuando se utilizan dos modelos distintos para describir el campo radiante.

Se modeló un reactor fotocatalítico diferencial con lámpara UV tomado de la literatura, en cual se llevó a cabo la fotodegradación heterogénea del ácido dicloroacético (DCA) catalizado por partículas de TiO_2 (Aldrich).

Basado en la propuesta matemática de Zalazar et al 2005 y de un modelo algebraico para la descripción de campo radiante denominado “modelo de seis flujos”, se realizó el cálculo de los parámetros fotocinéticos teniendo en cuenta los datos del tipo de catalizador y de reactivos, la configuración, tipo de reactor y las condiciones de operación, haciendo algunos ajustes en el modelo debido a que éste ha sido solamente trabajado en radiación solar.

Los parámetros fotocinéticos fueron obtenidos implementando un método bien conocido de mínimos cuadrados no lineales, basado en las derivadas de minimización. Debido a la complejidad de las funciones obtenidas, fue necesario realizar una validación previa de las expresiones matemáticas resultantes del proceso de derivación.

Los parámetros obtenidos utilizando el modelo de seis flujos fueron comparados con los valores reportados en la literatura para el mismo sistema los cuales fueron obtenidos a través de la solución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE) y el método de la ordenada discreta, un modelo riguroso para la descripción de campos radiantes.

Sé probó que el SFM describe satisfactoriamente la distribución de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, por su sigla en inglés) en el reactor diferencial, además se mostró que hay una gran influencia en la dispersión de fotones (scattering) ya que a la hora de ser calculado el albedo de dispersión mayor a 0.3, no puede ser calculado con promedios sino variando el albedo de dispersión.

Palabras claves: Fotocatálisis heterogénea, ácido dicloroacético, dióxido de titanio, modelo seis flujos.

NOMENCLATURA

a_v	área interfacial sólido-líquido por unidad de volumen del reactor $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$
A	Área, cm^2
C	Concentración, mol cm^{-3}
dp	Diámetro de partícula, nm
DCA	Ácido dicloroacético
I	Energía entregada por la lámpara al Sistema Einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
L	Longitud del reactor, cm
LVRPA	Velocidad local volumétrica de absorción de fotones, $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
N	Flujo molar, $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
pKa	Fuerza que tienen las moléculas de disociarse
Q	Flujo, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
R	Velocidad de reacción, $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}$
r_{het}	Velocidad de reacción, $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
r_p	Coordenada de la trayectoria de la luz, cm
N	Flujo molar, $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$
SFM	(Six flux model) modelo de transferencia de radiación de seis flujos
S_g	Área superficial del catalizador $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
t	Tiempo, s
V	Volumen, cm^3
x	Coordenada en el eje x, cm
y	Coordenada en el eje y, cm
z	Coordenada en el eje z, cm

Letras griegas

κ	Coeficiente de absorción, cm^{-1}
λ	Longitud de onda, nm
σ	Coeficiente scattering, cm^{-1}
Φ	Rendimiento cuántico, mol Einstein^{-1}
δ	Parámetro geométrico, cm
τ	Espesor óptico, adimensional
τ_{app}	Espesor óptico aparente, adimensional
ω	Scattering albedo, adimensional
ω_{corr}	Scattering albedo corregido, adimensional
λ_{wcorr}	Longitud de extinción, cm
γ	Parámetro gamma, adimensional

Subíndices

app	Aparente
cat	Catalizador
corr	corregido
DCA	Ácido dicloroacético
Hom	Fase homogénea relativa
i	Relacionado a las especies i
Pshom	Pseudo-homogéneos
R	Reactor
T	Volumen de reacción total
Tk	Tanque
0	Indica condición inicial

CONTENIDO

RESUMEN.....	I
NOMENCLATURA.....	III
LISTADO DE TABLAS	V
LISTADO DE FIGURAS	VIII
AGRADECIMIENTOS	X
INTRODUCCIÓN	XI
OBJETIVOS.....	XIII
1. MARCO TEÓRICO	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Fotocatálisis heterogénea	2
1.3 Componentes fundamentales de los procesos fotocatalíticos heterogéneos .	4
1.3.1 Sistema Reactivo.....	4
1.3.2 Ácido dicloroacético como sustancia actinométrica	5
1.3.3 El Semiconductor (TiO ₂).....	6
1.3.4 Fuente de Emisión.....	7
1.3.5 Tipo de Reactor	8
1.4 Modelado de reactores fotocatalíticos.....	9
1.5 Velocidad volumétrica de absorción de fotones	10
1.6 Rendimiento Cuántico.....	11
1.7 La ecuación de transferencia radiativa (RTE).....	12
1.8 Modelo de Seis Flujos para el Campo Radiante	13

2. SELECCIÓN DEL SISTEMA DE ESTUDIO	16
3. MODELADO MATEMÁTICO DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO DIFERENCIAL CON LÁMPARAS UV	20
3.1 Balance de masa	20
3.2 Velocidad de reacción	21
3.3 Determinación de los parámetros de rendimiento cuántico y constante cinética.	22
4. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE SEIS FLUJOS	22
4.1 Parámetros usados para el cálculo de la LVRPA.....	23
4.2 Cálculo de la LVRPA por medio del SFM	25
5. SIMULACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO DICLOROACÉTICO	28
5.1 Desarrollo de la Ecuación Final	28
5.2 Comprobación de las derivadas a partir del límite.....	30
5.3 Cálculo de los parámetros cinéticos	31
6. SOLUCIÓN DEL MODELO	32
7. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	35
7.1 Comprobación del Modelo “Six Flux”	35
7.2 Simulación de modelo de seis flujos	36
7.3 Comparación del modelo SFM con la RTE.	37
8. CONCLUSIONES.....	47
REFERENCIAS	49

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de los parámetros del sistema de reacción	18
Tabla 2. Parámetros ópticos para el modelo seis flujos	36
Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados.....	42

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrólito bajo iluminación de alta energía [Doménech et al (2001)].	3
Figura 2. Esquema de fotorreactor diferencial experimental, con dos fuentes de radiación UV [Mueses et al (2008)].	8
Figura 3. Velocidad volumétrica de absorción de fotones [Mueses (2009)].	11
Figura 4. Las seis direcciones principales de la dispersión de fotones en el SFM y las probabilidades scattering [Otálvaro (2010)].	14
Figura 5. Montaje experimental [Zalazar et al (2005)].	17
Figura 6. Reactor fotocatalítico para la degradación del ácido dicloroacético [Zalazar et al (2005)].	17
Figura 7. Distribución espectral relativa de la potencia de salida de la lámpara (Philips HPA 1000).	19
Figura 8. Dependencia espectral de coeficientes de scattering para distintos tipos de catalizador TiO_2 [Blesa (2001)].	24
Figura 9. Dependencia espectral de coeficientes de absorción para distintos tipos de catalizador TiO_2 [Blesa (2001)].	24
Figura 10. Diagrama de flujo para la solución del modelo matemático.	33
Figura 11. Diagrama de flujo del método numérico sustitución sucesiva	34
Figura 12. LVRPA para diferentes concentraciones de catalizador para el modelo de seis flujos	37
Figura 13. Comparación de la LVRPA para los dos modelos matemáticos en una concentración de catalizador de 0,5 g/L	38
Figura 14. Comparación de la LVRPA para los dos modelos matemáticos en una concentración de catalizador de 1 g/L	38

Figura 15. Comparación de la LVRPA para los dos modelos matemáticos en una concentración de catalizador de 2 g/L	39
Figura 16. Variación del albedo de dispersión para la concentración de catalizador de 0,5 g/L	40
Figura 17. Variación del albedo de dispersión para la concentración de catalizador de 1 g/L	41
Figura 18. Variación del albedo de dispersión para la concentración de catalizador de 2 g/L	41
Figura 19. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación DCA = 30,8ppm; O ₂ = 36ppm y TiO ₂ =0.001g/cm ³	43
Figura 20. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación DCA = 60,83ppm; O ₂ = 36ppm y TiO ₂ =0.001g/cm ³	43
Figura 21. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación DCA = 106,5ppm; O ₂ = 36ppm y TiO ₂ =0.001g/cm ³	44
Figura 22. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación DCA = 64,58 ppm; O ₂ = 36ppm y TiO ₂ =0.001g/cm ³	44
Figura 23. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación DCA = 60,66ppm; O ₂ = 36ppm y TiO ₂ =0.0005g/cm ³	45
Figura 24. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación DCA = 66,6 ppm; O ₂ = 36ppm y TiO ₂ =0.002g/cm ³	45
Figura 25. Comparación de datos calculados mediante el modelo de seis flujos y los valores experimentales.	46

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primera instancia a Dios por toda la sabiduría brindada para lograr culminar este proyecto, por toda su orientación en mi vida para alcanzar las metas propuestas y por toda la felicidad.

Agradecimientos a mis padres Betty y Efrén por toda su comprensión y cariño.

A mis hermanos Carlos y Alejandro por tantas enseñanzas en el transcurso de mi carrera y por su apoyo incondicional.

A mis directores Fiderman Machuca y Miguel Ángel Mueses por todo la colaboración para que este proyecto se realizara, por la paciencia y por todo su conocimiento transmitido.

A los miembros del Jurado por su interés y participación en la evaluación de este trabajo de grado.

A Leandro Otálvaro por su conocimiento transmitido y apoyo en la realización de la tesis.

A mis amigos por todos los buenos momentos en que me han hecho feliz y a Miguel Rojas por todo el apoyo.

Muchas gracias de corazón.

INTRODUCCIÓN

El tema de la descontaminación de aguas en los últimos años, ha tomado gran auge trayendo consigo el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación, llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), uno de los cuales es la fotocatalisis heterogénea que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o ultravioleta) por un sólido semiconductor.

La fotocatalisis heterogénea emplea reactores fotocatalíticos para los cuales el modelado consta de balances de cantidad de movimiento, materia y energía radiante. Este último es el que constituye la diferencia fundamental respecto de los reactores convencionales.

El balance de materia requiere de un modelo cinético para el sistema reactivo y depende de variables tales como el catalizador, naturaleza de reactivos, geometría y velocidad de absorción de energía radiante.

Los parámetros encontrados en los modelos de cinética fotocatalítica son el rendimiento cuántico (cantidad de moles transformadas por unidad de energía absorbida), la velocidad de absorción de energía radiante y la constante cinética de la reacción. El rendimiento cuántico y la constante cinética dependen de la configuración geométrica del reactor, de la fuente de radiación y son calculados a partir de modelos de parámetros ajustables. [Mueses et al (2009)].

La evaluación de la velocidad volumétrica de absorción de fotones (VRPA) establece la relación entre el campo radiante con las expresiones cinéticas y los modelos de los fotorreactores; en la determinación de la velocidad de absorción de fotones se presentan dos enfoques en la literatura para la descripción del campo radiante.

El primero es la solución de la ecuación de transferencia radiativa (RTE) [Cassano et al (1995), (2000)] la cual es usada para la determinación de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) responsable de la activación de partículas de catalizador. En este enfoque se deben resolver ecuaciones integro-diferenciales a partir del método de ordenada discreta.

El segundo enfoque es el modelo de dos fluxes y de seis fluxes [Li Puma y Brucato (2007)]. El de dos flujos permite describir en coordenadas cartesianas la energía de radiación difusa por redistribución de fotones en dos direcciones. El de seis fluxes asocia los fotones con trayectorias de transporte en seis direcciones en coordenadas cartesianas.

Los campos radiantes han sido descritos por ecuaciones integro-diferenciales utilizando la RTE; debido a esto, el modelo aproximado de seis fluxes ha mostrado ser adecuado para describir campos radiantes en sistemas de reacción fotocatalítica heterogénea en reactores solares. El modelo seis fluxes genera sistemas algebraicos adimensionales que permiten un desarrollo más eficiente en la implementación computacional y siendo así más viable por sus características algebraicas. Pese a esto, no se ha aplicado con radiación UV artificial, tan sólo a escala solar.

En esta investigación se pretende usar el modelo de seis fluxes para la descripción de campo radiante en un reactor fotocatalítico heterogéneo a escala de laboratorio con lámpara UV cuyos parámetros y dimensiones de diseño se encuentran reportados en el trabajo de [Zalazar et al (2005)]. Los valores obtenidos mediante la simulación de la solución de la RTE con el método de ordenada discreta fueron comparados con el modelo que se desarrolló en este trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Implementar el modelo de seis flujos para la descripción del campo radiante de un reactor fotocatalítico heterogéneo a escala de laboratorio reportado en la literatura y comparar su desempeño con respecto a un modelo convencional basado en la solución de la RTE.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar de la literatura un sistema de reacción específico (sustancia, tipo de reactor, fuente radiante, catalizador), que admita la aplicación del modelo de seis fluxes y que reporte datos experimentales o de simulación del campo radiante.
- Implementar las ecuaciones del modelo de seis fluxes y adecuarlas al sistema de reacción seleccionado.
- Solucionar numéricamente el modelo y calcular los parámetros cinéticos requeridos para el sistema de reacción.
- Comparar el modelo de seis fluxes con el modelo basado en la solución rigurosa de la ecuación de transferencia radiativa.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

El modelado de los reactores fotocatalíticos se ha centrado en una adecuada descripción del campo radiante ya que éste garantiza precisión en la predicción del comportamiento de la degradación en sistemas de reacción fotocatalítica.

A continuación se muestran los estudios que han sido llevados a cabo.

Giménez y Curcó (2001) plantearon modelos basados en simulación de Montecarlo cuyo fundamento teórico son modelos estocásticos de emisión y absorción.

Elyasi y Taghipour (2006) establecieron modelos para el campo radiante basados en Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) que se solucionan de forma rigurosa mediante la implementación de ecuaciones constitutivas de la Mecánica del Medio Continuo y los Fenómenos de Transporte.

Mueses (2007) formuló un modelo de campo de radiación efectiva el cual es una idealización del campo radiante donde se consideran los fotones como paquetes energéticos. La energía de campo se cuantifica como un flujo de energía constante isotrópica y no como un flujo de fotones anisotrópico. La energía neta de absorción de las partículas se cuantifica de forma global a través de la OVRPA (overall volumetric rate of photon absorption).

Mueses, Colina y Machuca (2008) trabajaron sobre la degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético (ADCA) al aplicar un campo de radiación de baja energía. El

desempeño del proceso y la significancia de los efectos fueron evaluados a través del porcentaje de fotodegradación de ADCA y de un modelo de ajuste lineal.

Colina, Machuca, Li Puma (2009) llevaron a cabo un estudio sobre la mineralización fotocatalítica de herbicidas en escala piloto con fuente de radiación solar en un reactor colector parabólico cilíndrico (CPC) aplicando el modelo de seis fluxes.

Cassano (2000) planteó una solución rigurosa de la ecuación de balance de energía radiante o ecuación de transferencia radiativa (RTE) basada en el método de la ordenada discreta. La RTE describe el transporte de fotones de densidad de baja energía (luz) a través de medios materiales o sistemas de dispersión de materia, como una función de la intensidad de energía en términos del producto de la energía del fotón $h\nu$ y el flujo de fotones.

Li Puma y Brucato (2007) llevaron a cabo una comparación entre los modelos de dos y de seis fluxes para la descripción de los campos radiantes. El modelo de dos fluxes permite describir la energía de radiación difusa por redistribución de fotones en dos direcciones cartesianas. A su vez, el modelo de seis fluxes (SFM, por sus siglas en inglés) relaciona los fotones con trayectorias de transporte en seis direcciones en coordenadas cartesianas.

La velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA, por sus siglas en inglés) se cuantifica mediante el modelo de seis fluxes.

1.2 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante normalmente por un catalizador de banda ancha. En la interfaz entre el sólido y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción y eliminación de los contaminantes. En esta región existe una densidad de carga

diferente a la del seno de ambas fases, originándose un campo eléctrico que actúa como la fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [Blesa (2001)].

- Directa: Siendo el semiconductor el que absorbe los fotones que participan.
- Por excitación inicial de moléculas absorbidas en la superficie del catalizador que a su vez son capaces de inyectar cargas eléctricas (electrones) en el semiconductor.

En la figura 1 se muestran los procesos fisicoquímicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz.

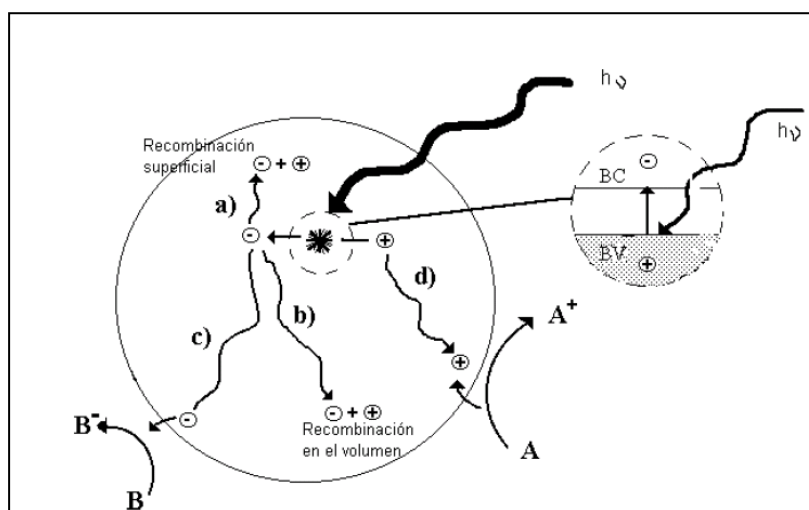


Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación de alta energía [Doménech et al (2001)].

En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el orden de nanosegundos (procesos a y b); en este lapso estos pares deben migrar hacia la superficie y reaccionar con especies absorbidas por oxido-reducción (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener

lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O₂ y materia orgánica) [Doménech et al (2001)].

Los semiconductores pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Este hecho ha despertado el interés hacia un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos, semiconductores de banda ancha; en particular, el dióxido de titanio presenta una elevada estabilidad química por lo que puede servir en un amplio intervalo de pH, al tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano UV [Blesa (2001)].

1.3 Componentes fundamentales de los procesos fotocatalíticos heterogéneos

Los cuatro componentes fundamentales para una correcta evaluación de la cinética y desempeño de los procesos fotocatalíticos heterogéneos son: el sistema reactivo, el semiconductor empleado, la fuente de radiación y el tipo de reactor.

1.3.1 Sistema reactivo

El medio reactivo influye de manera significativa en el desempeño del proceso de fotodegradación. La primera característica importante es el rango de absorción de radiación por la fase fluída. El desempeño y la eficiencia del proceso serán beneficiados solamente si el semiconductor es el que absorbe energía radiante [Cassano et al (2000)].

En el sistema bifásico de reacción, se presentan tres fenómenos ópticos fundamentales: absorción, reflexión y dispersión. La reflexión de energía puede ser despreciable en comparación con los otros dos fenómenos. Se debe garantizar que la

fase fluida no absorba radiación sino que la disperse de modo tal que la energía re-distribuida en el medio sea aprovechada para la activación de partículas del catalizador. [Cassano et al (1995)].

Otro factor de mucha influencia es la turbidez del medio. A mayor turbidez se presenta mayor absorción de radiación por la fase fluida lo que hace necesario reducir este efecto por medio de dilución de la mezcla reactiva [Blanco et al (2001)].

La concentración inicial del sistema es un factor influyente debido a que se ha encontrado que a concentración inicial más baja, se obtienen velocidades de fotodegradación mucho más altas y eficiencias mayores lo que implica mejor desempeño del proceso [Mueses et al (2008); Blanco et al (2001)]. Lo anterior se asocia con los fenómenos superficiales, desempeño de duplas electrón-hueco y los rendimientos cuánticos de la reacción [Serpone (1997)].

1.3.2 Ácido dicloroacético como sustancia actinométrica

La actinometría es un método ampliamente utilizado para medir la luz total absorbida. El fundamento de este método es medir el cambio producido en una reacción fotoquímica bien conocida bajo condiciones experimentales idénticas. Esta reacción se llama actinómetro químico, debe ser simple, reproducible y presentar una respuesta conocida en un amplio intervalo de longitudes de onda.

[Avery (1982)].

El ácido dicloroacético se ha propuesto como una sustancia patrón en actinometría heterogénea, dado que cumple con propiedades físicas y químicas que permiten considerarlo como un actinómetro químico válido para reacciones de fotodegradación heterogénea con partículas sólidas suspendidas. [Mueses et al (2008)].

La fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) ha sido implementada recientemente para estudios cinéticos de sistemas fotocatalíticos heterogéneos con dióxido de titanio (TiO₂), debido a la simplicidad de la ecuación de estequiometría y fácil seguimiento experimental.

El ADCA tiene un pKa= 1.29 (pKa, se define como la fuerza que tienen las moléculas de disociarse), que ante pH mayor a 2 existe en forma iónica. La reacción de fotodegradación es una oxidación isotérmica simple que genera dióxido de carbono (O₂) y ácido clorhídrico (HCl). La ecuación de estequiometría neta para la reacción es:



La oxidación no presenta reacciones competitivas ni de fotólisis directa, debido a la longitud de onda de absorción del ADCA, $\lambda < 270$ nm, que resulta ser mucho menor a 785 nm que representa una condición límite para absorción de energía por sustancias actinométricas. [Mueses et al (2008)].

La degradación del ADCA se basa en el ataque directo del ión dicloroacetato (CCl₂ – COO⁻) por los huecos (h⁺) fotogenerados por la excitación del catalizador. El oxígeno por su parte es el aceptor de electrones (e⁻) fotogenerados, que mejora el proceso de fotodegradación por la formación de radicales super-óxido O₂ además de controlar la etapa de oxidación fotocatalítica y reducir la probabilidad de recombinación e⁻/h⁺. [Mueses et al (2008)].

1.3.3 El semiconductor (TiO₂)

El desempeño del catalizador se favorece con una mayor área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y

ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La estructura anatasa parece ser la forma cristalina del dióxido de titanio (TiO_2) con mejores propiedades fotocatalíticas. Esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de adsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas, y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón.

El dióxido de titanio es el más utilizado actualmente como catalizador debido a que tiene una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica, no poroso y un área superficial promedio de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, altamente estable térmica y químicamente, de bajo costo y sobre todo no tóxico. Es efectivo en la mineralización de una amplia gama de especies químicas [Blanco et al (2001)].

1.3.4 Fuente de emisión

Los procesos fotocatalíticos emplean fundamentalmente radiación artificial y radiación solar, como fuentes de emisión. La fuente de energía utilizada en esta investigación se basa en radiación ultravioleta (UV). Normalmente son lámparas tubulares UV de emisión superficial o volumétrica. Las superficiales son de tubos de vidrio con material fluorescente que recubre la pared interna y emiten un espectro continuo de radiación. Las volumétricas contienen gas de mercurio presurizado y cuyos espectros de radiación son discontinuos.

En los dos casos se considera que el medio existente entre la lámpara y la pared del reactor es diáctinico (no ocurre absorción, dispersión y emisión), lo cual es ventajoso puesto que no hay cambio de dirección de los flujos de radiación [Cassano et al (1995)].

1.3.5 Tipo de reactor

A diferencia de la cinética convencional, en cinética fotocatalítica el tipo de reactor tiene gran influencia en el desempeño del proceso. La configuración geométrica (tipo de fotorreactor), la disposición espacial del campo radiante y la escala del reactor son factores fundamentales en la evaluación de los procesos de fotodegradación heterogénea [Blanco et al (2001)].

Existen diferentes clases de reactores fotocatalíticos que son empleados a nivel experimental, a escala piloto e industrial. Entre ellos se encuentra el fotorreactor diferencial, el cual es un reactor isotérmico empleado para obtener datos cinéticos a escala experimental. Tiene un volumen lo suficientemente reducido para garantizar que la conversión por paso del reactor sea pequeña a fin de considerar la mezcla perfecta e isotrópica [Fogler (1998)].

Existen diversas geometrías para reactores diferenciales fotocatalíticos. Pueden ser cilíndricos, tubulares concéntricos (lámpara coaxial), axiales o paralelepípedicos.

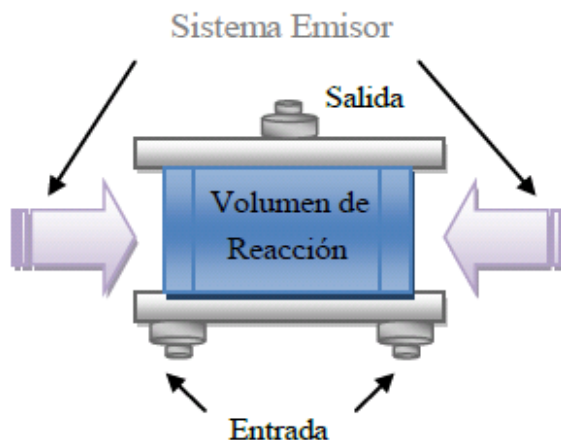


Figura 2. Esquema de fotorreactor diferencial experimental, con dos fuentes de radiación UV [Mueses et al (2008)].

1.4 Modelado de reactores fotocatalíticos

Su modelado depende del modelo cinético, de las variables típicas como concentraciones de reactivos y catalizador; además de la geometría y de la velocidad de absorción de energía radiante.

El mecanismo cinético depende del tipo de reacción y las condiciones del medio. A su vez está relacionado con la cantidad de energía radiante absorbida y el rendimiento cuántico. Estos dos últimos parámetros dependen estrictamente de la configuración geométrica, del medio de reacción y de la fuente de radiación. Se estiman a través de modelos de ajuste experimental además de actinometría homogénea, acoplada a la solución de la ecuación de transferencia radiativa. Los resultados obtenidos se adaptan a sistemas fotocatalíticos heterogéneos.

Las etapas de modelado de un reactor fotocatalítico pueden presentarse siguiendo una típica secuencia lógica para los reactores químicos, pero describiendo ciertas características intrínsecas que hacen imperioso el uso de herramientas diferentes de las que se emplean en el tratamiento de las reacciones puramente térmicas.

En un enfoque riguroso y en armonía con los principios de la ingeniería química, se debe formular:

- a) Un balance de cantidad de movimiento (campo de distribución de velocidades);
- b) Un balance de energía térmica (campo de distribución de temperaturas);
- c) Un balance de materia para cada especie de reactivos, intermediarios y productos (campo de distribución de concentraciones).

Los dos últimos balances exigen por una parte expresiones de velocidades de reacción que participan en ellos y por otra los valores de ciertos parámetros que

caracterizan fisicoquímicamente al sistema reaccionante (densidad, conductividad térmica, viscosidad, coeficiente de difusión o transferencia de masa, etc).

Las reacciones fotocatalíticas se inician cuando la partícula de catalizador absorbe un fotón capaz de generar portadores de carga en su interior. Por esta razón es indispensable cuantificar la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA), que necesariamente participa en la expresión de la velocidad de reacción por medio de la etapa de activación. El cálculo de los valores de la LVRPA requiere de dos tareas extras:

- d) Formulación y resolución del balance de fotones a partir de la ecuación de transferencia radiativa (RTE).
- e) Caracterización óptica del medio a partir de los parámetros inherentes, a saber: coeficientes de absorción y de dispersión, función fase, etc.

1.5 Velocidad volumétrica de absorción de fotones

La velocidad volumétrica de absorción de fotones (VRPA), es la cantidad de energía radiante por unidad de tiempo, que las partículas de catalizador y el fluido absorben del flujo total de energía incidente. Esta energía es aprovechada para la generación de duplas (e^-/h^+) y la inducción de reacciones de óxido-reducción [Cassano y Alfano (2000)]. La VRPA es el resultado de la absorción total del sólido y el líquido.

Se ha probado que en reactores fotocatalíticos con partículas sólidas suspendidas, sólo el catalizador en suspensión absorbe radiación, en tanto que la absorción del líquido es despreciable si el medio de transporte presenta bajas concentraciones de especies reactivas [Cassano et al (1995)].

Lo anterior es válido dado que el proceso en general es controlado por la velocidad superficial de reacción. Es decir, las reacciones de óxido-reducción se dan en la

superficie y proximidades al semiconductor, sin presencia de reacciones en fase líquida (reacciones homogéneas y de fotólisis directa) por efecto de la absorción nula de radiación en el líquido.

La VRPA es modelada a partir de la contribución de la energía incidente espectral G^{Rad} (Einstein s^{-1}) y el coeficiente volumétrico global de absorción k_v (cm^{-1}) [Cassano y Alfano (2000)]. La figura 3 representa la velocidad volumétrica de absorción de fotones.

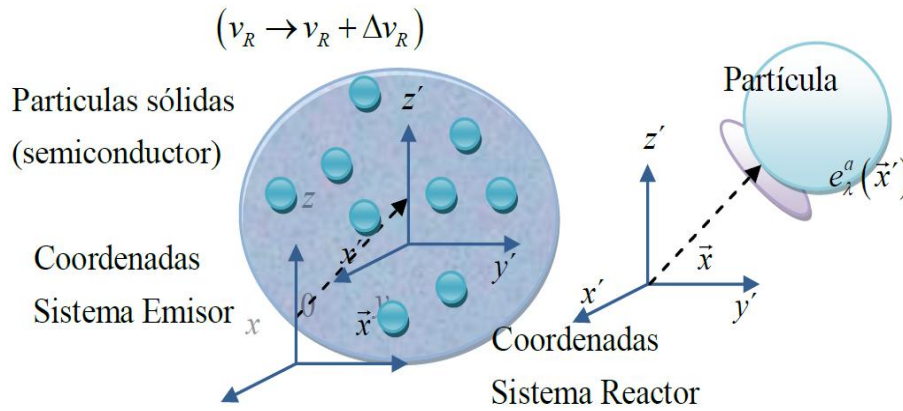


Figura 3. Velocidad volumétrica de absorción de fotones [Mueses (2009)].

1.6 Rendimiento cuántico

La parte esencial de un proceso fotocatalítico es el óptimo aprovechamiento de la energía radiante, es decir, que el sistema absorba la mayor cantidad de esta energía útil para la activación del catalizador.

Como solo una porción de fotones absorbidos genera efectivamente un par de portadores de carga electrón-hueco útiles entonces hay que considerar el rendimiento cuántico Φ_{λ}

El rendimiento cuántico se define como:

$$\phi_{\lambda} = \frac{\text{números de eventos}}{\text{número de fotones absorbidos por el catalizador}} \quad (2)$$

El rendimiento cuántico depende de la longitud de onda pero puede ser considerado constante en ciertos intervalos definidos de concentraciones y temperaturas. [Mesa (2010)].

La principal dificultad en la determinación de rendimientos cuánticos en medios que dispersan la radiación (sólidos o suspensiones de partículas de diámetro comparable o superior a la longitud de onda de irradiación) radica en la dificultad de medir con precisión el flujo de fotones absorbidos.

Por otra parte, cuando se diseña un sistema fotocatalítico es preciso tener en cuenta si la eficiencia del proceso puede verse afectada por la dispersión de luz (“scattering”) que determina si la penetración de la radiación incidente es o no escasa.

1.7 La ecuación de transferencia radiativa (RTE)

La ecuación de transferencia radiativa RTE (radiative transfer equation) es una forma especial de la ecuación general de la teoría de transporte de partículas a través de un medio material; ésta considera únicamente el efecto de absorción y emisión de luz. No obstante, existe un fenómeno de redistribución de energía radiante o “scattering” debido a la naturaleza del sistema fluido/partículas que no es considerado. [Mueses (2009)].

El scattering es un efecto combinado de fenómenos de reflexión, refracción y re-direccionamiento de propagación de rayos de luz en medios materiales. Éste fenómeno puede tratarse como un término de acumulación de energía dentro del sistema. [Cummins y Levanyuk (1983)].

Una forma generalizada de la ecuación de transporte radiativa en estado estable, a partir de la intensidad de la radiación caracterizada por su longitud de onda λ y una dirección de propagación Ω , dada por la ecuación 3 [Cassano et al (1995)] .

$$\frac{dI_{\lambda}(x, \Omega)}{ds} = -\kappa_{\lambda}(x)I_{\lambda}(x, \Omega) - \sigma_{\lambda}(x)I_{\lambda}(x, \Omega) + \frac{\sigma_{\lambda}(x)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \rho(\Omega' \rightarrow \Omega)I_{\lambda}(x, \Omega') d\Omega' \quad (3)$$

Donde s es la coordenada generalizada, I_{λ} la intensidad de radiación incidente, κ_v el coeficiente volumétrico de absorción (cm^{-1}), x es el vector de coordenadas y $\rho(\Omega' \rightarrow \Omega)$ es la función fase dispersión, λ es la longitud de onda, Ω es la dirección de propagación, σ_{λ} es el coeficiente volumétrico de dispersión.

$$\frac{dI_{\lambda}(x, \Omega)}{ds} = \text{Variación sobre la dirección } \Omega,$$

$$-\kappa_{\lambda}(x)I_{\lambda}(x, \Omega) = \text{pérdida por absorción del medio},$$

$$-\sigma_{\lambda}(x)I_{\lambda}(x, \Omega) = \text{pérdida por dispersión (distribución) en el medio},$$

$$\frac{\sigma_{\lambda}(x)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \rho(\Omega' \rightarrow \Omega)I_{\lambda}(x, \Omega') d\Omega' = \text{Ganancia por dispersión hacia el interior}$$

1.8 Modelo de Seis Flujos para el Campo Radiante

El modelo de seis flujos o SFM (Six Flux model) ha demostrado ser adecuado para describir campos radiantes en reactores fotocatalíticos heterogéneos ya que éste combinado con modelos de la cinética de reacción y de dinámica de fluidos (hidrodinámica) ofrece sencillez y precisión.

Este modelo se basa en el cálculo de parámetros adimensionales, considerando los efectos de dispersión y de absorción fotónica del medio, siendo la dispersión un

efecto combinado de fenómenos de reflexión, refracción y redireccionamiento de propagación de rayos de luz en medios materiales. La absorción es la energía que emitida por la luz mediante fotones hace excitar la superficie del catalizador.

Este enfoque está basado en establecer probabilidades de dispersión de fotones. Inicialmente, este modelo se aplicó para describir la transferencia de calor en espacios donde el fenómeno de la dispersión está involucrado.

El modelo supone que la radiación se disipa en seis direcciones tridimensionalmente después del choque con la partícula catalizador, como se muestra en la figura 4. Teniendo en cuenta parámetros probabilísticos de dispersión hacia adelante, atrás, arriba, abajo, izquierda y derecha.

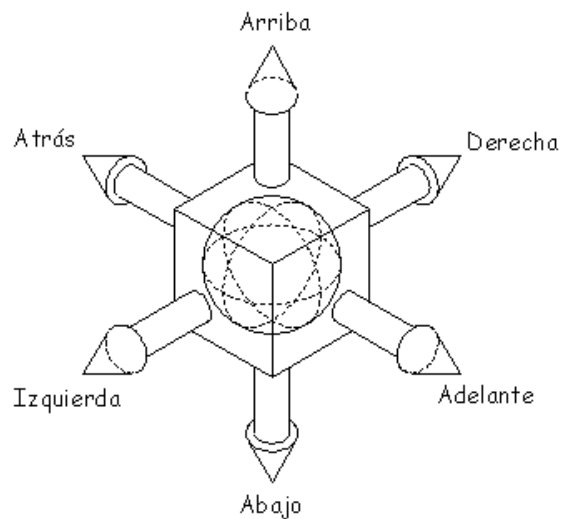


Figura 4. Las seis direcciones principales de la dispersión de fotones in el SFM y las probabilidades scattering [Otálvaro (2010)].

[Lipuma y Brucato (2007)] aplicaron el SFM para la descripción del campo radiante en reactores anulares y de placa plana. [Colina et al (2009)] trabajaron sobre reactores tubulares y CPC. A pesar de que el SFM se puede adaptar para calcular la LVRPA en otras geometrías, no ha sido reportado en la literatura científica.

La velocidad volumétrica de absorción de fotones se cuantifica a partir de la ecuación (4).

$$LVRPA = \frac{I_0}{\lambda_{wcorr} w_{corr} (1-\gamma)} \left[(w_{corr} - 1 + \sqrt{1 - w_{corr}^2}) e^{\frac{-r_p}{\lambda_{wcorr}}} + \gamma (w_{corr} - 1 - \sqrt{1 - w_{corr}^2}) e^{\frac{r_p}{\lambda_{wcorr}}} \right] \quad (4),$$

donde w_{corr} es el albedo de dispersión corregido, γ es un parámetro adimensional del modelo de seis flujos, λ_{corr} es la longitud de onda corregido, r_p es la dirección del flujo de fotones, I_0 corresponde a los componentes de la radiación solar incidente sobre las paredes del reactor, ya sea la radiación directa o difusa.

2. SELECCIÓN DEL SISTEMA DE ESTUDIO

El sistema de estudio que se escogió para esta investigación es la degradación del ácido dicloroacético (DCA) basado en el artículo " Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid " [Zalazar et al (2005)]. El DCA, posee gran estabilidad química y térmica y la reacción de fotodegradación es relativamente sencilla.

El reactor por lotes es parte de un sistema de recirculación que incluye: un intercambiador de calor para mantener la temperatura constante (con un baño termostático), un tanque de gran volumen (2000 cm³), una bomba de recirculación (micro bomba mod.81445), y medidores de temperatura. Debido a la intensa recirculación del líquido se logra una mezcla perfecta.

En la figura 5 se muestra el esquema del reactor y los equipos que intervienen en este ciclo son los siguientes:

1. Recipiente de reciclo con agitación magnética (medición de temperatura, burbujeo de oxígeno y toma de muestra).
2. Celda para medición del oxígeno disuelto.
3. Bomba magnética.
4. Reactor de teflón (ventanas en ambos costados de cuarzo esmerilado).
5. Lámparas HPA 1000 Philips Potencia 1000 W.
6. Intercambiador de calor ($T = 20^{\circ}\text{C}$)
7. Conexiones de mangueras de Norprene.
8. Caja de protección.

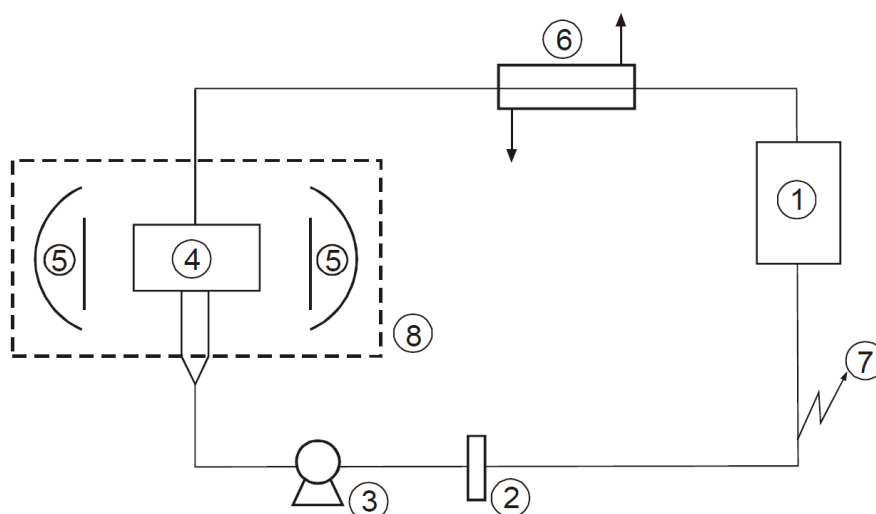


Figura5. Montaje experimental [Zalazar et al (2005)]

El reactor por lotes es un cilindro de teflón cuyo volumen es $V_R=110 \text{ cm}^3$ cerrado y provisto de dos ventanas circulares de cuarzo con calidad Suprasil. La longitud del reactor es de 5.2 cm y el diámetro interior de 5.2 cm. Las superficies externas de las placas de cuarzo están esmeriladas de modo que la radiación entra al reactor de forma difusa. La figura 6 muestra el reactor fotocatalítico.

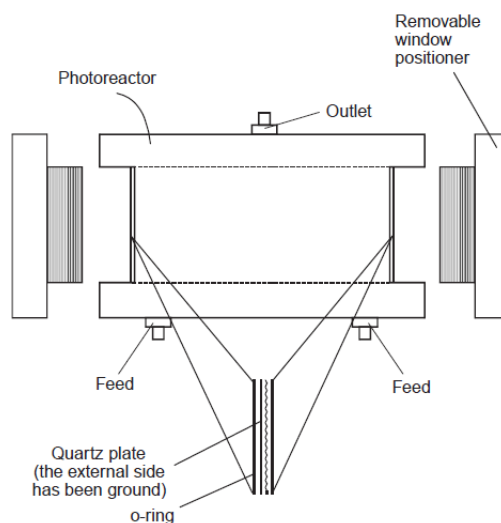


Figura 6. Reactor fotocatalítico para la degradación del ácido dicloroacético [Zalazar et al (2005)]

El reactor consta de un reflector parabólico que es construido de aluminio con tratamiento Alzac. En la tabla No.1 se resumen los parámetros del sistema de reacción.

Tabla 1. Resumen de los parámetros del sistema de reacción

Reactor	
Longitud	5.2 cm
Diámetro interior	5.2 cm
Espesor de la ventana	0.38 cm
Radio de la ventana	2.7 cm
Potencia entregada por la lámpara I_0	5×10^{-7} einstein $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
Propiedades del catalizador TiO_2 (Aldrich)	
Área superficial del catalizador, S_g	$9.6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$
Rango de longitud de onda absorbidas por el catalizador	275-385 nm
Propiedades del tanque de mezclado	
Volumen del tanque, V_{TK}	110 cm^3
Volumen del reservorio	2000 cm^3

La radiación se produce por dos lámparas tubulares Philips HPA 1000 (emisión volumétrica de halogenuros metálicos), 1kW de potencia a la entrada. Las emisiones significativas por las lámparas es entre 275 y 580 nm. Como se muestra en la figura 7.

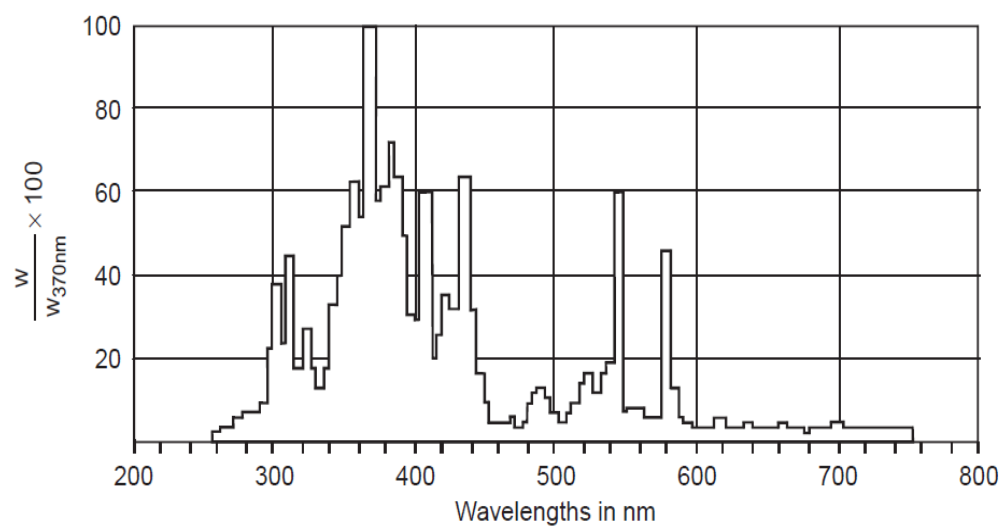


Figura 7. Distribución espectral relativa de la potencia de salida de la lámpara (Philips HPA 1000)

3. MODELADO MATEMÁTICO DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO DIFERENCIAL CON LÁMPARAS UV

3.1 Balance de masa

Se realiza un balance de masa bajo condiciones isotérmicas y asumiendo mezcla perfecta para las concentraciones y sin limitaciones de transporte de masa.

Por medio de la literatura se tiene por Zalazar y colaboradores el siguiente balance.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} + \nabla \cdot N(x,t) = R_{i,Hom}(x,t) \quad (5)$$

La homogeneidad de la reacción podría ser insignificante (porque DCA absorbe radiación significativa solo por debajo de 275 nm), pero debe ser tomada en cuenta después del experimento en la ausencia de catalizador.

Se supone que:

- a) El reactor debe estar bien mezclado (alto caudal de recirculación).
- b) Reactor de pequeño volumen con alta recirculación y baja velocidad de reacción.
- c) No hay límites para el transporte de masa.
- d) $V_T = V_{TK} + V_R \gg V_R$, siendo V_T el volumen total de reacción, V_{TK} el volumen del tanque y V_R el volumen del reactor.
- e) La retención de líquidos es muy cercano a uno (no hay mucha concentración de catalizador).

Además se tiene en cuenta que,

$$\frac{(A_{cat})_{TR}}{V_R} = a_v = C_{cat} \cdot S_g \quad (6)$$

$$a_v R_{i,het} = R_{i,pshom} \quad (7)$$

El balance de masa para el sistema de recirculación queda establecido de la siguiente manera [Zalazar et al (2005)].

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{i,Pshom}(x, t) \rangle_{V_R} + \frac{V_R}{V_T} \langle R_{i,Hom}(x, t) \rangle_{V_R} \quad (8)$$

3.2 Velocidad de reacción

Los modelos cinéticos para sistemas de fotocátalisis heterogénea se formulan en función de ambos mecanismos de reacción y la velocidad de absorción volumétrica de energía radiante.

Teniendo en cuenta que los parámetros: R_i es la velocidad de reacción del componente i , C_i es la concentración de los componentes, C_{cat} es la concentración de catalizador, e^a es la velocidad volumétrica de absorción de fotones, P_L potencia fotoquímica de radiación, λ es la longitud de onda de radiación, Φ es el rendimiento cuántico, T es la temperatura, pH el pH de la solución y n el tipo de catalizador.

$$R_i = f[(C_i, C_{cat}, \phi, e_\lambda^a, pH, T, Geom, n)] \quad (9)$$

La concentración de DCA se utilizó debido a su simple expresión cinética obtenida por Zalazar y colaboradores como se muestra en la ecuación 10. Donde C_{DCA^-} es la concentración del ión de ácido dicloroacético y C_{O_2} es la concentración de oxígeno y $K_{cinético}$ es la constante cinética de reacción.

$$R_{DCA^-} = - \frac{\phi_{\lambda,P} e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left[\frac{1}{4} + K_{cinético} \frac{1}{C_{cat}^2} \frac{\phi_{\lambda,P} e_\lambda^a}{2 C_{DCA^-} C_{O_2}} \right]^{1/2}} \quad (10)$$

3.3 Determinación de los parámetros de rendimiento cuántico y constante cinética.

Para el cálculo del rendimiento cuántico y la constante cinética es necesario elaborar un modelo que describa la cinética de la degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético. Se tiene un modelo para reactor cilíndrico descrito en la ecuación 11. [Zalazar et al (2005)].

$$\left. \frac{dC_{DCA}}{dt} \right|_{T_k} = - \left(\frac{V_R}{V_T} \right) \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\|\phi\| \Sigma e_{\lambda}^a}{\frac{1}{2} + \left[\frac{1}{4} + \frac{K \|\phi\| \Sigma e_{\lambda}^a}{C_{cat}^2 \cdot 2 C_{DCA} \cdot CO_2} \right]^{1/2}} dx \quad (11)$$

Donde V_R y V_T son el volumen del reactor y del tanque respectivamente. L_R representa la longitud del reactor y x la dirección axial. Es necesario asumir que $V_R \ll V_T$ para la obtención de la expresión anterior. Se asume que las partículas, energía y las concentraciones de reactivos están perfectamente distribuidos. Además, el pH y la temperatura, se consideran constantes.

Debido a que los parámetros cinéticos y las concentraciones son constantes por la geometría del reactor, la ecuación (11) no dependerá de la longitud del reactor, y se puede transformar en una ecuación lineal ordinaria. Esta expresión está en función de la concentración de DCA y el tiempo, la cual será resuelta por el método numérico de sustitución sucesiva.

Se tienen las siguientes condiciones de frontera [Zalazar et al (2005)].

$$t = 0; \quad C_{DCA^-} = C_{DCA_0^-} \quad (12)$$

$$t > 0; \quad C_{DCA^-} = C_{DCA_0^-}(t) \quad (13)$$

4. IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE SEIS FLUJOS

4.1 Parámetros usados para el cálculo de la LVRPA

Para la solución del modelo SFM es necesario conocer propiedades no direccionales, tales como los coeficientes de absorción y dispersión de radiación “scattering” del medio sólido-líquido.

El coeficiente de absorción volumétrico κ_λ representa la fracción de la radiación incidente que es absorbida por la materia por unidad de longitud a lo largo del camino del haz de radiación. [Blesa et al (2001)].

El fenómeno de extinción incluye la absorción y la dispersión de la radiación, por lo que la evaluación de este coeficiente puede efectuarse a través de mediciones espectrofotométricas convencionales.

Cabrera y colaboradores realizaron mediciones de tres marcas comerciales de dióxido de titanio: Degussa, Aldrich y Hombikat, en un intervalo de concentraciones de TiO_2 entre 0,1 y 1,0 g/L y en el rango de longitudes de onda entre 275 nm y 405 nm. [Cabrera et al (1996)].

En las figuras 8 y 9 se muestra para cada una de las tres marcas, los valores de los coeficientes específicos de absorción (κ^*) y de scattering (σ^*) en función de λ .

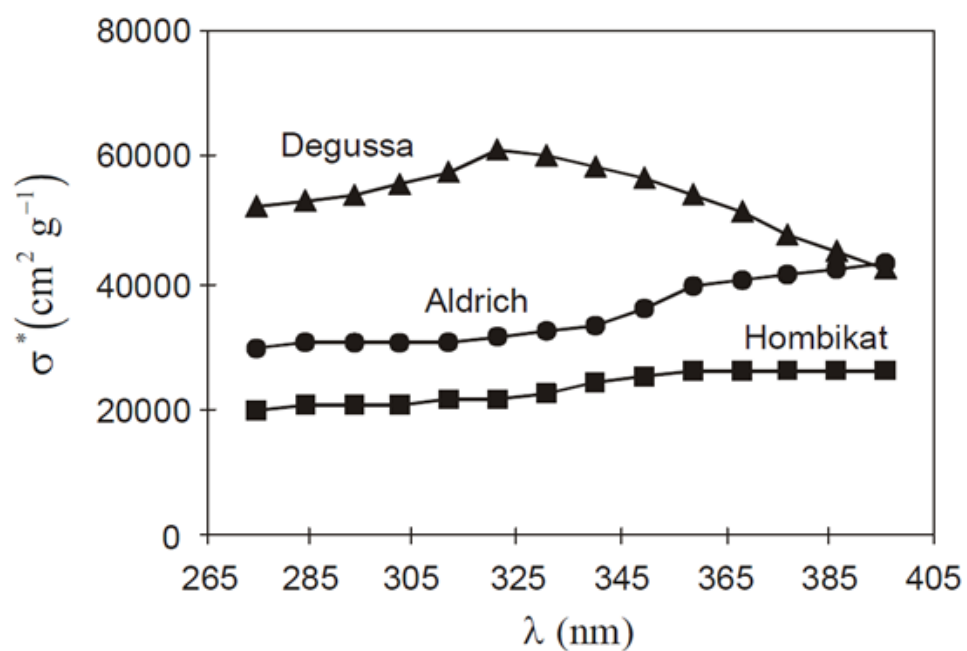


Figura 8. Dependencia espectral de coeficientes de dispersión para distintos tipos de catalizador TiO_2 [Blesa (2001)].

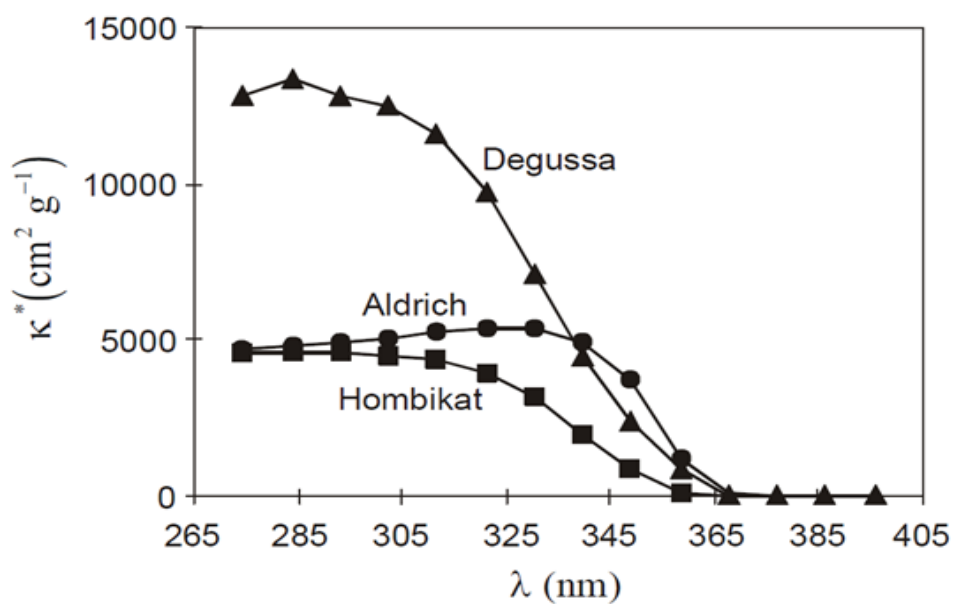


Figura 9. Dependencia espectral de coeficientes de absorción para distintos tipos de catalizador TiO_2 [Blesa (2001)].

4.2 Cálculo de la LVRPA por medio del SFM

A partir de la ecuación 4, se determina la velocidad volumétrica de absorción de fotones. Teniendo en cuenta, I_0 que es la energía entregada por las lámparas al sistema.

Los parámetros del SFM como la longitud de extinción corregido λ_{wcorr} , el albedo corregido de dispersión w_{corr} , y γ se calculan partiendo de las propiedades ópticas de la suspensión de TiO_2 . Pero el parámetro r_p es el valor de la coordenada en la trayectoria del flujo incidente de fotones.

La coordenada en la que se proyecta la luz (r_p), es aquella transversal al flujo que para este sistema es:

$$r_p = x \quad (14)$$

Para el cálculo de la LVRPA con el SFM se toman en consideración las siguientes suposiciones:

- La distribución de las partículas fotocatalíticas es uniforme.
- Se desprecia la absorción de energía por el fluido o los materiales del reactor.
- Se consideran solo los fotones UV pertenecientes al rango de absorción del catalizador (275-385nm).

Teniendo los rangos de longitud de onda de los fotones emitidos por las lámparas y la absorción del catalizador se determina el $\lambda_{\min}$ y el $\lambda_{\max}$.

$$\lambda_{min} = 275nm \quad (15)$$

$$\lambda_{max} = 385nm \quad (16)$$

El albedo de dispersión depende de los parámetros ópticos relacionados con las características del catalizador:

$$\omega = \frac{\sigma}{\sigma + \kappa} \quad (17)$$

Los parámetros σ y κ son los coeficientes específicos de dispersión y absorción respectivamente. A la suma $\sigma + \kappa$ se le denomina coeficiente de extinción. Estas propiedades del catalizador dependen de la longitud de onda del espectro de luz, y se determinaron experimentalmente con un método reportado en la literatura.

$$\sigma = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \sigma_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{\lambda} d\lambda} \quad (18)$$

$$\kappa = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \kappa_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{\lambda} d\lambda} \quad (19)$$

El albedo de dispersión corregido se calcula partiendo de las probabilidades de dispersión hacia adelante p_f , hacia atrás p_b , y hacia los lados p_s . Tomados de Colina y colaboradores [Colina et al (2009)].

$$p_f = 0.11$$

$$p_b = 0.71$$

$$p_s = 0.045$$

$$a = 1 - \omega p_f - \frac{4\omega^2 p_s^2}{(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s)} \quad (20)$$

$$b = \omega p_b + \frac{4\omega^2 p_s^2}{(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s)} \quad (21)$$

$$\omega_{corr} = \frac{b}{a} \quad (22)$$

Los otros parámetros ópticos del SFM son el espesor óptico (τ), espesor óptico aparente (τ_{app}), longitud de extinción (λ_{wcorr}) y parámetro adimensional (γ) .

$$\tau = (\sigma + \kappa) C_{cat} \delta \quad (23)$$

δ es el espesor estimado del reactor en la dirección del flujo de fotones incidentes que entran en la pared y se toma como:

$$\delta = l/2 \quad (24)$$

$$\tau_{app} = a\tau\sqrt{1 - \omega_{corr}^2} \quad (25)$$

$$\lambda_{wcorr} = \frac{1}{a(\sigma + \kappa) C_{cat} \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} \quad (26)$$

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} e^{-2\tau_{app}} \quad (27)$$

5. SIMULACIÓN DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ÁCIDO DICLOROACÉTICO

5.1 Desarrollo de la ecuación final

La ecuación 11 corresponde a la solución final del modelo que se encuentra en el capítulo 4. Su desarrollo es bastante complejo para calcular los parámetros cinéticos; debido a esto se implementó la función de error con el fin de calcular una ecuación generalizada.

$$F = \left[\left(\frac{dC_{DCA}}{dt} \right)_{exp} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_{\lambda}^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k \phi e_{\lambda}^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA} \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right]^2 \quad (28)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_k = 0 \quad y \quad \left. \frac{\partial F}{\partial k} \right|_{\phi} = 0 \quad (29)$$

Teniendo los datos de simulación y experimentales suministrados por Zalazar y colaboradores. Se calculan las derivadas a partir de la ecuación 28 y se desarrollan a partir de la condición de frontera ecuación 12.

Se tiene dos ecuaciones con dos incógnitas respectivamente como se muestra a continuación.

En la ecuación 30, se muestra la derivada de la función de error con respecto al rendimiento cuántico y con constante cinética constante.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_k = 2 \left[\frac{dC_{DCA}}{dt} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right] \cdot \left\{ \left(\frac{V_R}{V_T \cdot L_R} \right) \cdot \int_0^{L_R} \frac{e_\lambda^a \cdot \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right] - \phi e_\lambda^a \cdot \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{-1/2} \left(\frac{ke_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right]^2} dx \right\} = 0 \quad (30)$$

La ecuación 31, es la derivada de la función de error con respecto a la constante cinética y con rendimiento constante.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial k} \right|_\phi = 2 \left[\frac{dC_{DCA}}{dt} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right] \cdot \left\{ \left(\frac{V_R}{V_T \cdot L_R} \right) \cdot \int_0^{L_R} \frac{-\phi e_\lambda^a \cdot \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{-1/2} \left(\frac{\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right]^2} dx \right\} = 0 \quad (31)$$

5.2 Comprobación de las derivadas a partir del límite

Las expresiones anteriores son altamente no lineales; por tanto para garantizar la validez de las expresiones, fue necesario evaluar el límite de las derivadas cuando su solución cumple con la restricción impuesta por el método de minimización al aplicar la derivada a cero.

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_k = \lim_{\Delta \phi \rightarrow 0} \frac{\left[\left(\frac{dC_{DCA}}{dt} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{(\phi + \Delta \phi) e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k(\phi + \Delta \phi) e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right)^2 - \left(\frac{dC_{DCA}}{dt} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right)^2 \right]}{\Delta \phi} \quad (32)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial k} \right|_\phi = \lim_{\Delta k \rightarrow 0} \frac{\left[\left(\frac{dC_{DCA}}{dt} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{\phi(k + \Delta k) e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right)^2 - \left(\frac{dC_{DCA}}{dt} + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \right)^2 \right]}{\Delta k} \quad (33)$$

5.3 Cálculo de los parámetros cinéticos

El sistema de ecuaciones obtenido es un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, para cuya solución se aplicó el método de sustitución sucesiva de dos variables.

A partir de la ecuación 31 se despeja el rendimiento cuántico, obteniendo la ecuación 34.

$$\phi = \left[\frac{\left(\frac{-dC_{DCA}}{dt} \right)}{\frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx} \right] \quad (34)$$

A partir de la ecuación 30 se despeja la constante cinética, obteniendo la ecuación 35.

$$k = \left\{ \frac{\left(\frac{dC_{DCA}}{dt} \int_0^{L_R} \frac{e_\lambda^a}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right]} dx + \frac{V_R}{V_T} \int_0^{L_R} \frac{1}{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2}} dx \cdot \left(\int_0^{L_R} \frac{e_\lambda^a}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right]} - \int_0^{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{-1/2} \left(\frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right]^2} dx \right)}{\frac{dC_{DCA}}{dt} \int_0^{L_R} \frac{\phi e_\lambda^a \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{-1/2} \left(\frac{e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right) \right]}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{k\phi e_\lambda^a}{C_{cat}^2 \cdot 2C_{DCA}^- \cdot CO_2} \right)^{1/2} \right]^2} dx} \right\} \quad (35)$$

6. SOLUCIÓN DEL MODELO

Paso 1. Definir las especificaciones del sistema catalizador (propiedades ópticas), fuente de radiación, concentración inicial de DCA y la geometría del sistema (reactor diferencial). Ver figura 10.

Paso 2. Al programa se introduce tolerancias, tamaño de paso de integración, condición de frontera, condición inicial y final.

Paso 3. Para el cálculo de la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) con el modelo de seis flujos, como prioridad se calcula los coeficientes de dispersión y absorción promedios, teniendo en cuenta el catalizador que se va usar (Aldrich) y el espectro de la lámpara Phillips HPA 1000.

Paso 3. Con el cálculo de los parámetros propios del modelo de seis flujos para el cálculo de la LVRPA se comprueba que tan cerca está de los datos de simulación de la RTE, teniendo en cuenta, cuál es el albedo de dispersión que aproxima los datos haciendo un barrido para éste.

Paso 4. Para la solución de las ecuaciones integro-diferenciales 34 y 35 se usa una aproximación polinomial a partir de los datos experimentales suministrados por la literatura para el desarrollo de la derivada y el método de Simpson para las integrales teniendo en cuenta el tamaño de paso de integración.

Paso 5. Se aplica el método numérico de sustitución sucesiva con el cual se piensa calcular los parámetros cinéticos Φ y κ con la condición de frontera de la ecuación 12. Ver figura 11

Paso 6. Teniendo los parámetros cinéticos promedios, se pasa a calcular las concentraciones de la fotodegradación de DCA, para así tener un punto de comparación con los datos reportados por Zalazar y colaboradores.

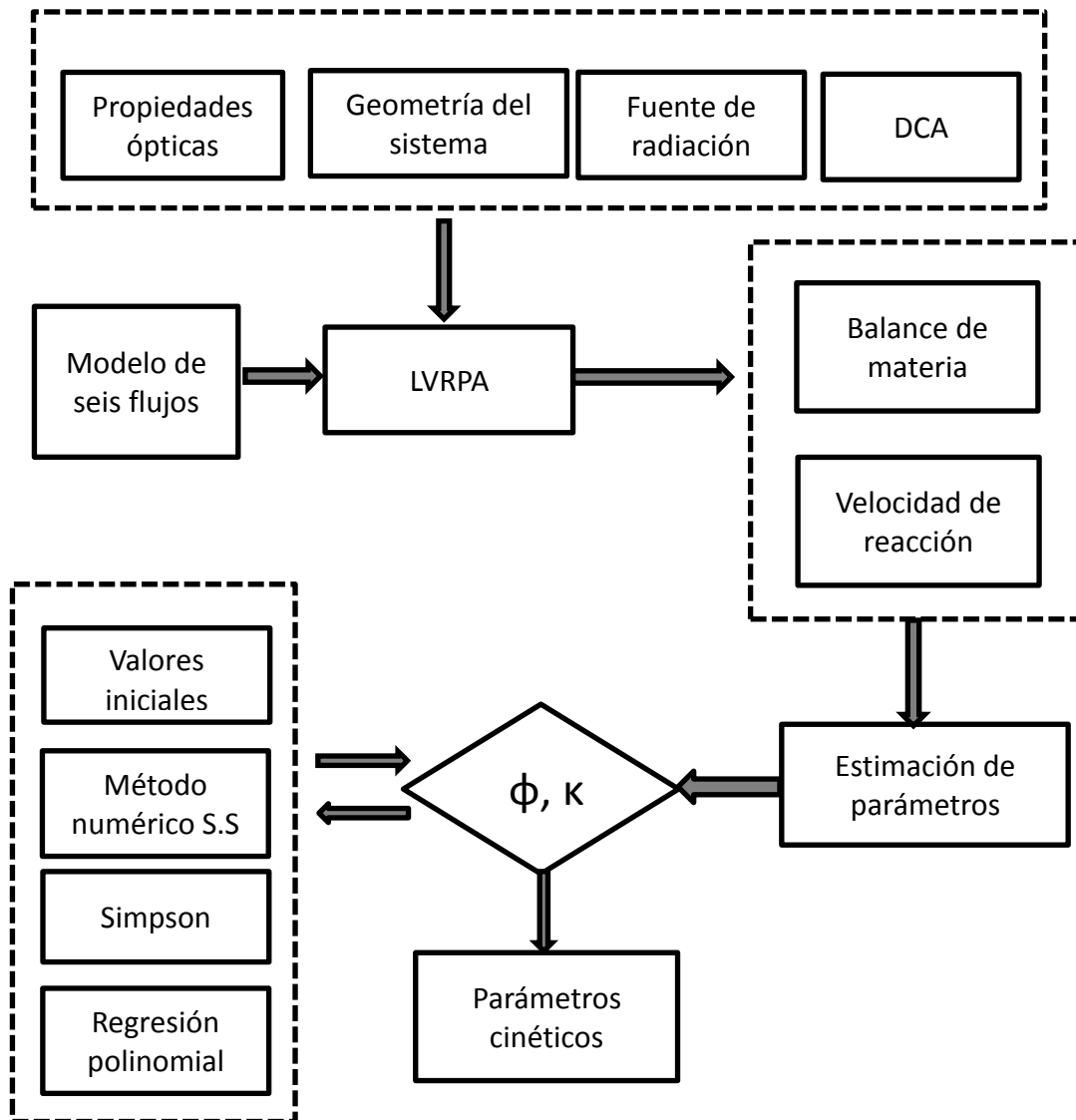


Figura 10. Diagrama de flujo para la solución del modelo matemático.

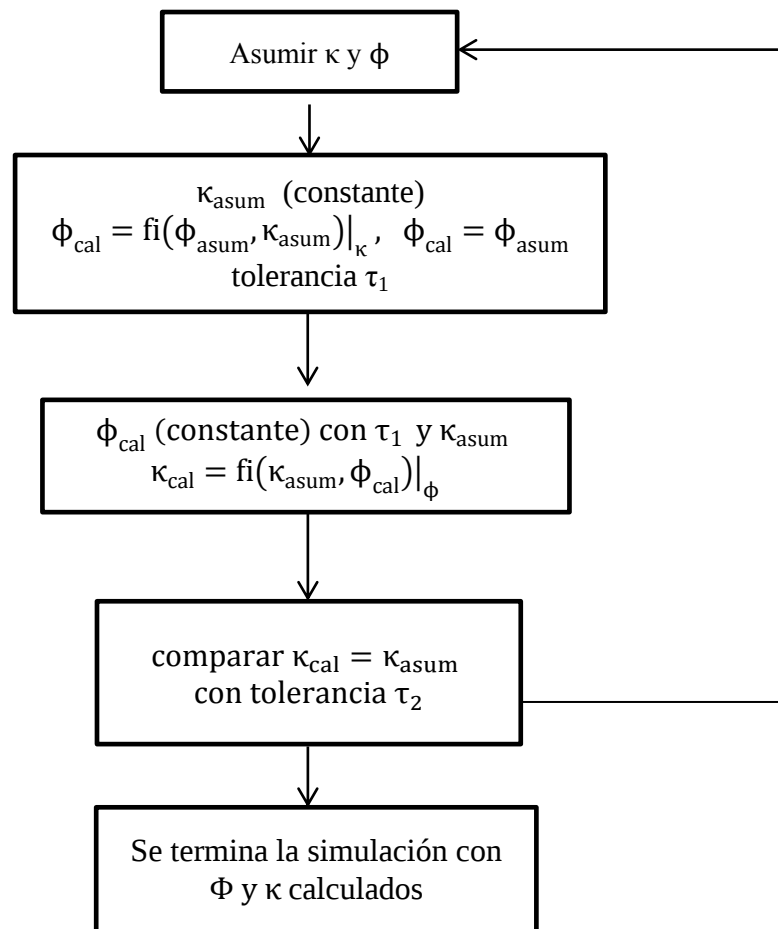


Figura 11. Diagrama de flujo del método numérico de sustitución sucesiva

7. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

7.1 Comprobación del Modelo “Six Flux”

El modelo de seis flujos ha sido ampliamente aplicado en sistemas a escala piloto; no obstante a escala laboratorio no se han encontrado aplicaciones importantes; debido a esto, se implementó el modelo que era usado con radiación solar para un reactor diferencial con lámparas ultravioleta, por lo cual se le hicieron una serie de modificaciones al modelo matemático.

La limitación del método del SFM está en la cuantificación de la condición inicial I_0 , en el caso de la radiación solar, ésta depende de la ubicación geográfica. Para el caso de lámparas ultravioleta, I_0 depende del tipo de lámparas y de la casa fabricante. Asumiendo que la intensidad de la lámpara en una ventana del reactor es la misma para la otra ventana, se hace un análisis de la velocidad de absorción de fotones solo con la mitad de éste.

A partir de esto, se programó el SFM para el cálculo de la velocidad local de absorción de fotones, pero esta simulación mostro una diferencia alta a los datos de simulación por la solución de la RTE suministrados por Zalazar y colaboradores.

Este hecho hizo necesario llevar a cabo comparaciones con otros reactores para corroborar que el modelo se encontraba bien programado, en donde se calcularon los parámetros del modelo, analizando a su vez con las respectivas gráficas. De esta manera se logró comprobar que el modelo matemático era correcto, pero que algunos factores influían en su cálculo.

A raíz de esto, se determinó que el espesor estimado del reactor en la dirección del flujo de fotones incidentes que entran en la pared (δ) tiene una gran influencia en el cálculo de la velocidad de absorción de fotones.

A menor espesor, mejor ajuste de los datos comparados con la solución de la RTE. Por ende el reactor de placa plana puede llegar a ser más eficiente para la aplicación del modelo de seis flujos.

Los valores de los parámetros ópticos para el SFM utilizados en el desarrollo de la investigación del reactor diferencial se muestran a en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros ópticos para el modelo de seis flujos

Parámetro	Unidades	Valor
Coeficiente de Absorción κ	cm^2/g	2473
Coeficiente de Dispersión σ	cm^2/g	36789
Coeficiente de Dispersión albedo ω	-----	0.94
Parámetro SFM a	-----	0.85
Parámetro SFM b	-----	0.71
Coeficiente de Dispersión albedo corregido ω_{corr}	-----	0.84

7.2 Simulación de modelo de seis flujos

Se graficó la velocidad local de absorción de fotones (LVRPA) en función de la coordenada en la que se proyecta la luz (R_p). Se observa que a concentraciones altas de TiO_2 , la LVRPA aumenta porque la dispersión de radiación dentro del reactor es mayor y por ende la probabilidad de activación del catalizador aumenta.

La figura 12, representa la velocidad de absorción de fotones a diferentes concentraciones de catalizador para el modelo de seis flujos implementado.

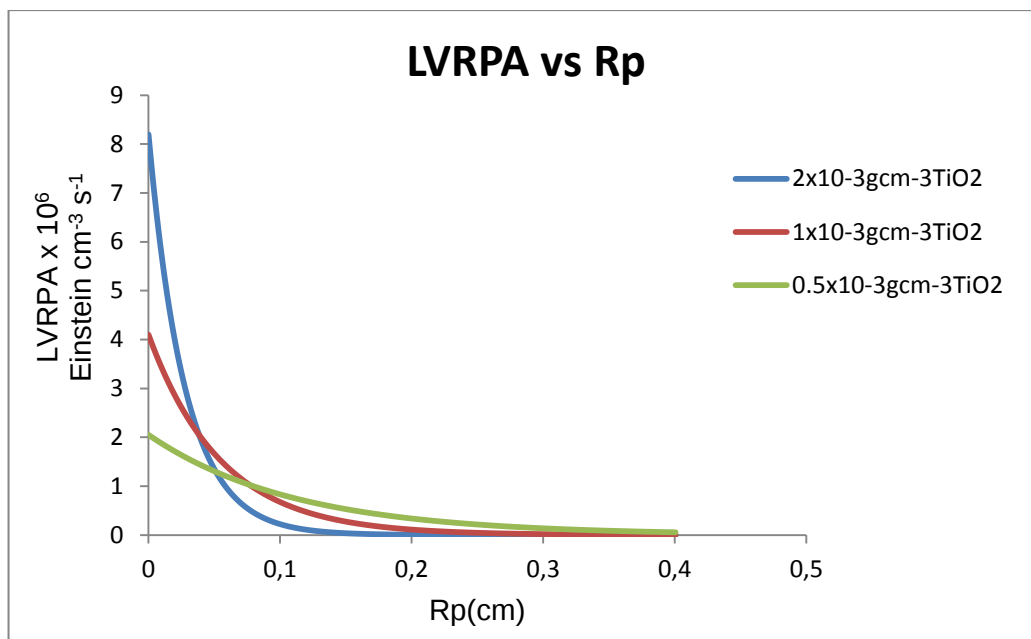


Figura 12. LVRPA para diferentes concentraciones de catalizador para el modelo de seis flujos.

Se puede observar que la absorción de la radiación es muy intensa en las cercanías de la ventana del reactor. Por lo tanto, se deben manejar muy buenas condiciones de mezcla que son necesarias para evitar limitaciones de transporte de masa y para garantizar la mezcla perfecta en el fotorreactor.

7.3 Comparación del modelo SFM con la RTE.

Al comparar el modelo de la solución de la RTE con el SFM, se encontraron varios datos dispersos. Lo que quiere decir que estaban alejados del modelo a diferentes concentraciones de catalizador, como se muestra en las siguientes figuras (13,14 y 15).

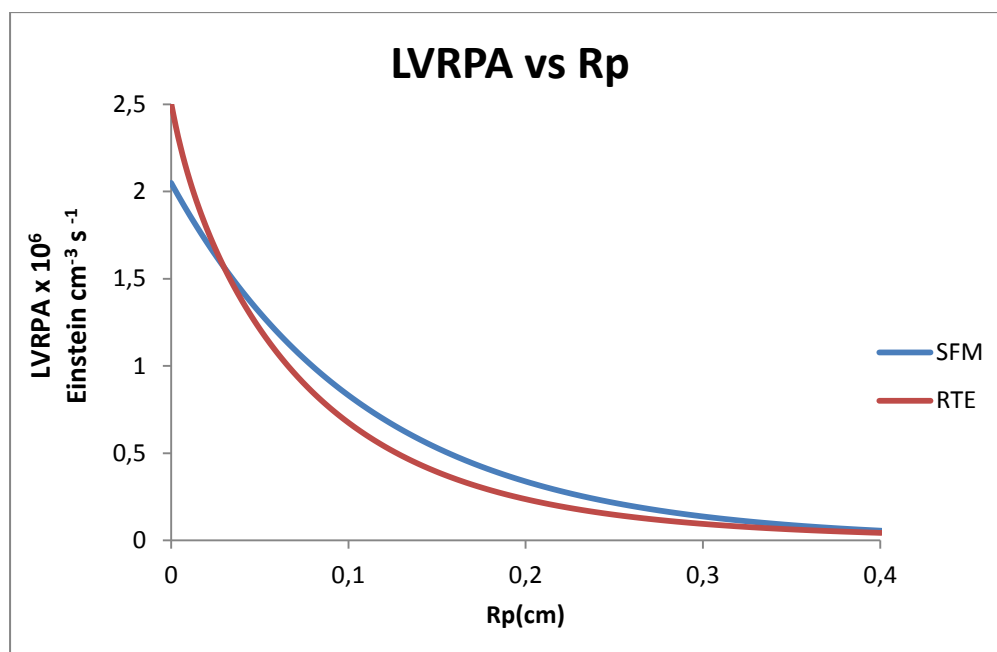


Figura13. Comparación de la LVRPA para los dos modelos matemáticos en una concentración de catalizador de 0,5 g/L

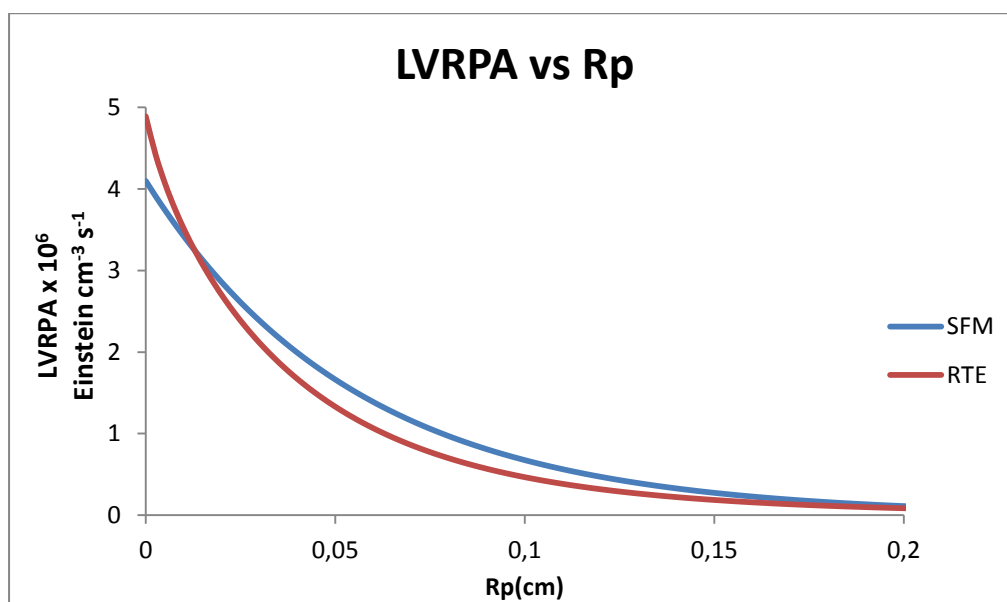


Figura 14. Comparación de la LVRPA para los dos modelos matemáticos en una concentración de catalizador de 1 g/L

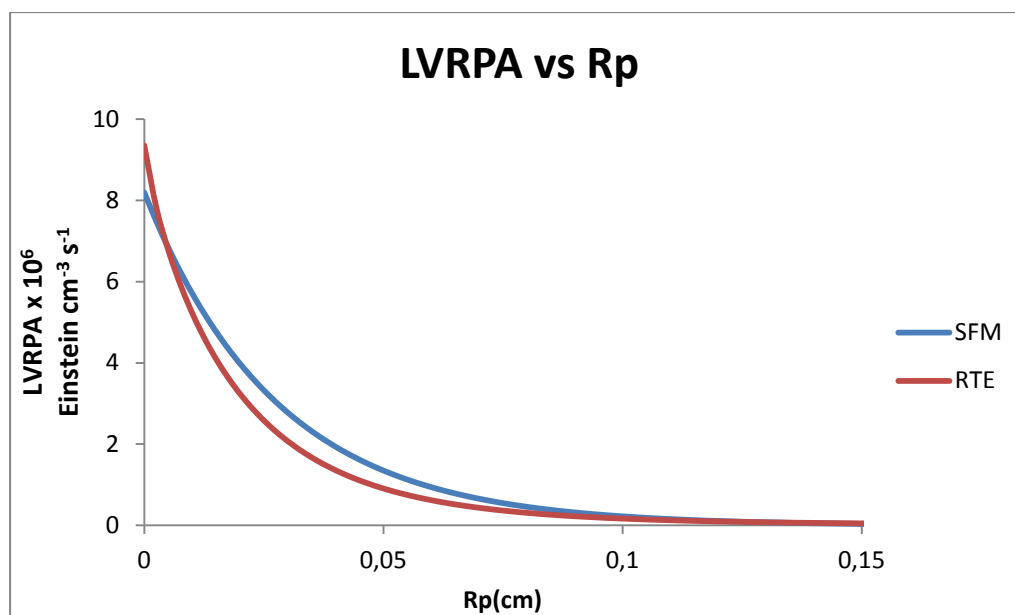


Figura 15. Comparación de la LVRPA para los dos modelos matemáticos en una concentración de catalizador de 2 g/L

Las figuras muestran que los datos de simulación del modelo de seis flujos son muy diferentes en comparación con los de la solución de la RTE. Se puede concluir que la dispersión de radiación tiene gran influencia en el modelo SFM.

A partir de esta información se hizo un cálculo más eficiente de la variación del albedo de dispersión, debido a que cuando éste se determina en términos de promedio se encontraba muy bajo para el comportamiento que tenía la RTE. Ésto generó un gran error en los datos de la LVRPA y por ende el modelo no generaba buenos resultados cuando se llevaban a cabo comparaciones.

Por esta razón fue necesario recalcular tres veces la dispersión por los métodos de Simpson 1/3, Simpson 3/8 y con intersecciones haciendo el cálculo de la integral línea por línea. El resultado final arrojaba en cada caso el mismo dato.

El estudio también se enfocó acerca de qué podría afectar este comportamiento y se encontraron algunas respuestas en el artículo [Lipuma y Brucato (2007)] en el cual desarrollaron simulaciones de modelos que han demostrado que para valores del albedo de dispersión $\omega < 0.3$ este efecto de dispersión de fotones puede ser ignorado. Sin embargo, en este caso no se cumplía con esta condición, debido a que el reactor

estudiado tiene un valor de $\omega=0.937$ lo cual indica que pueden ocurrir muchos errores en el cálculo de la LVRPA.

Por medio de esto, se concluye que la dispersión no puede ser un promedio sino que tiene que ser variable para que el modelo muestre un buen comportamiento en el caso del reactor diferencial. Además, el uso de lámparas con irregular emisión espectral y del promedio de la dispersión puede provocar errores en el cálculo de la LVRPA.

Con la implementación de un barrido de datos, variando la dispersión para llegar a una aproximación más cercana a la RTE pudo comprobarse que a mayor dispersión la curva se aproximaba a los datos en comparación. Razón por la cual se decidió variar el albedo de dispersión. A continuación se muestran las gráficas para establecer el cambio que se tuvo a diferentes concentraciones de catalizador y en qué proporciones fue variando el albedo de dispersión.

Las figuras 16 a 18 muestran que al variar la dispersión de albedo se produce un mejor ajuste a los resultados de simulación obtenidos por Zalazar y colaboradores.

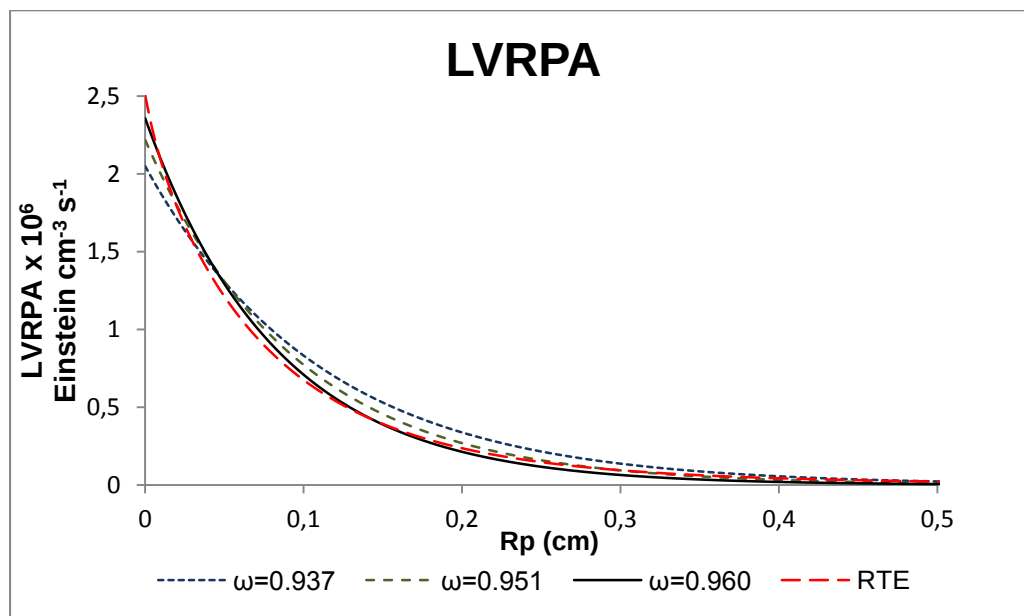


Figura 16. Variación del albedo de dispersión para la concentración de catalizador de 0,5 g/L

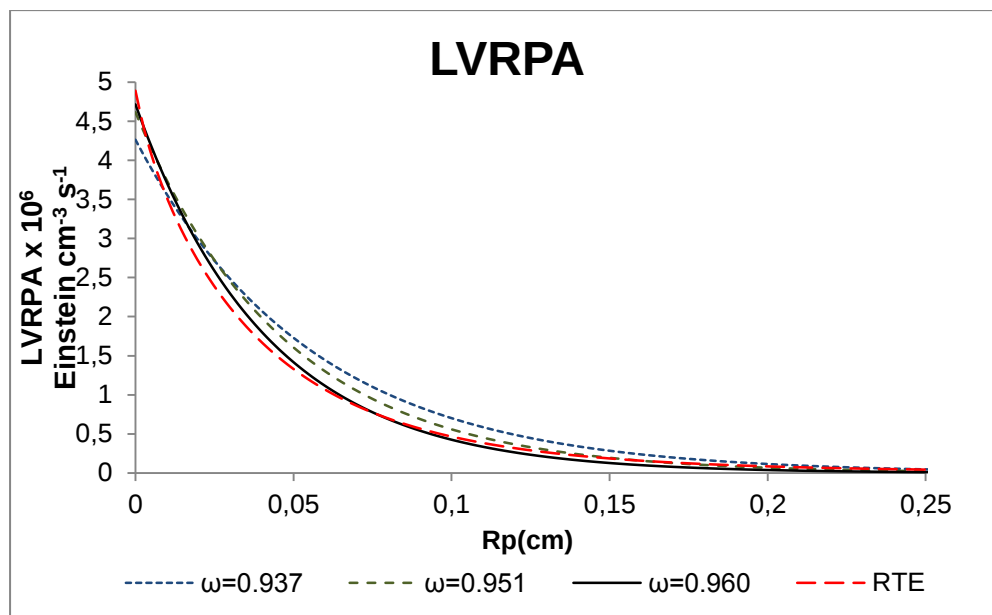


Figura 17. Variación del albedo de dispersión para la concentración de catalizador de 1 g/L

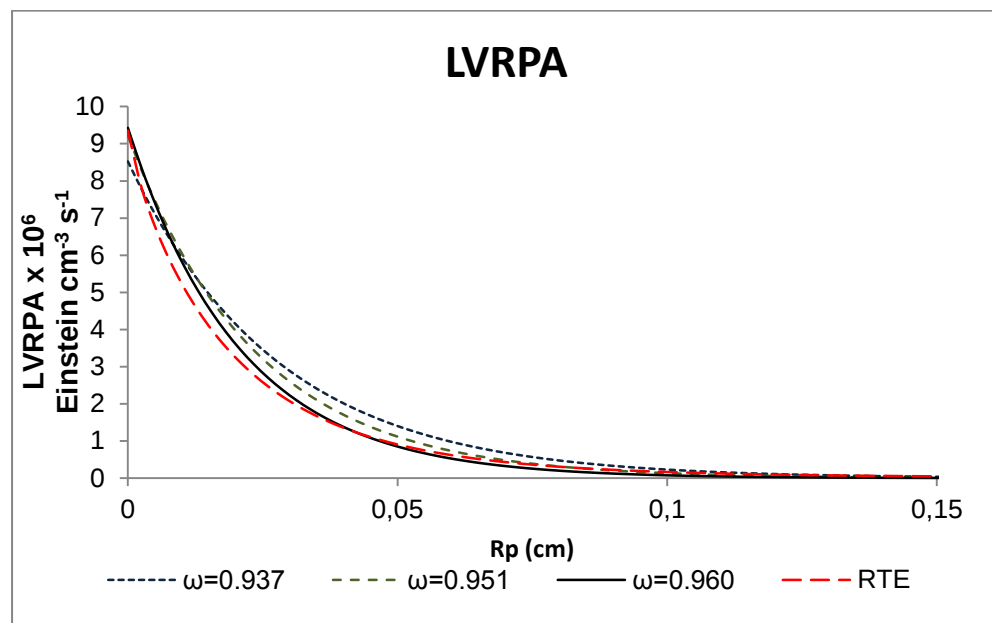


Figura 18. Variación del albedo de dispersión para la concentración de catalizador de 2 g/L

Se observó que a medida que aumenta el scattering albedo, disminuye la velocidad local de absorción de fotones. Teniendo en cuenta como un resultado lógico debido a que el scattering albedo aumenta a medida que la dispersión de fotones se incrementa.

El SFM cuenta con una muy buena aproximación en los datos de la RTE pero en la zona donde no hay radiación (zona oscura) ocurren algunas diferencias.

Calculando el mejor scattering albedo que se aproxima a los valores de simulación, se prosigue a calcular los parámetros cinéticos teniendo en cuenta las propiedades del catalizador empleado y el espectro de la lámpara. Para los cálculos computacionales, los datos de simulación fueron suministrados por [Salazar et al (2005)].

Se determinaron los parámetros ópticos ϕ (rendimiento cuántico) y κ (la constante cinética), este último es más grandes a mayores concentraciones iniciales de DCA , se muestra en la tabla (3).

Tabla 3. Parámetros cinéticos calculados

Ensayos	$K_{\text{cinético}}$	Φ
	($\times 10^{-9} \text{ mol g}^2 \text{ s cm}^{-9}$)	Mol einstein^{-1}
I	3.9416	0.4821
II	3.6702	0.5002
III	4.8345	0.5813
IV	5.1965	0.5174
V	4.6852	0.4634
VI	4.5210	0.4560
Promedio	4.43 $\pm$ 0,6	0.52 $\pm$ 0,05

Se realizaron un total de seis pruebas para la simulación. Se tiene como resultados las siguientes figuras.

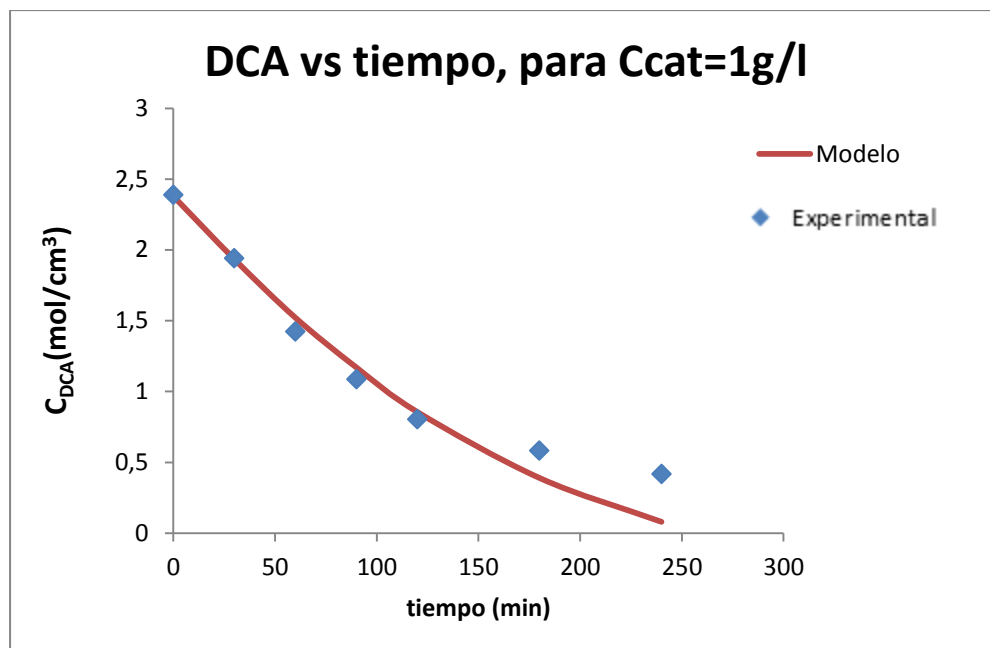


Figura 19. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación

DCA = 30,8ppm; O₂= 36ppm y TiO₂=0.001g/cm³

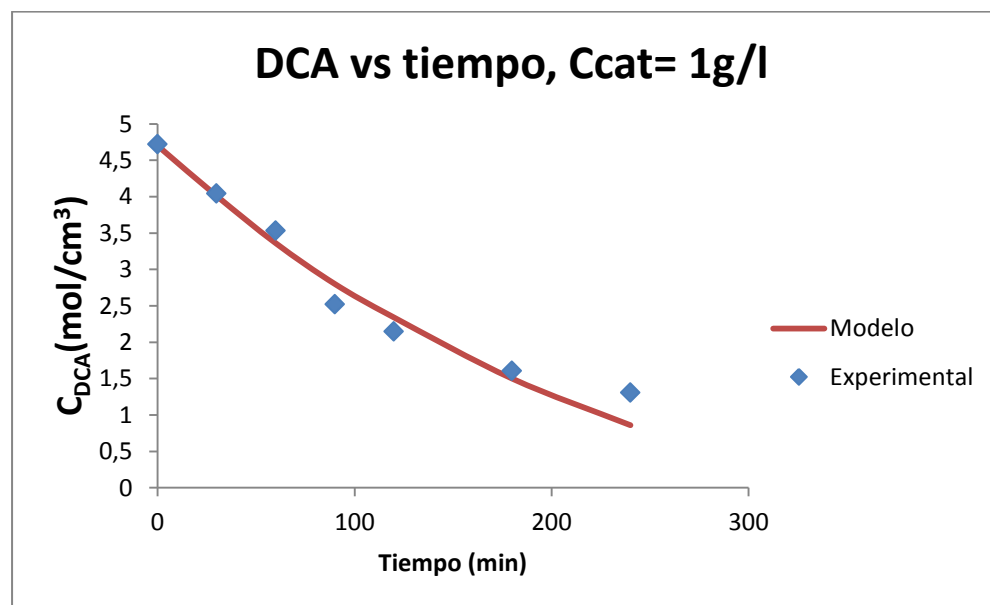


Figura 20. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación

DCA = 60,83ppm; O₂= 36ppm y TiO₂=0.001g/cm³

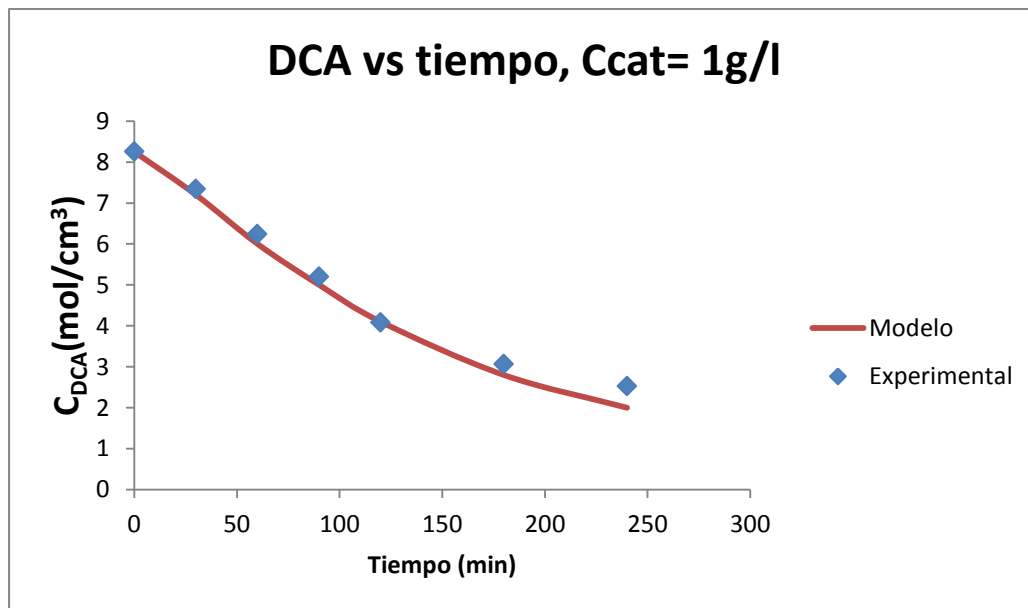


Figura 21. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación

DCA = 106,5ppm; O₂= 36ppm y TiO₂=0.001g/cm³

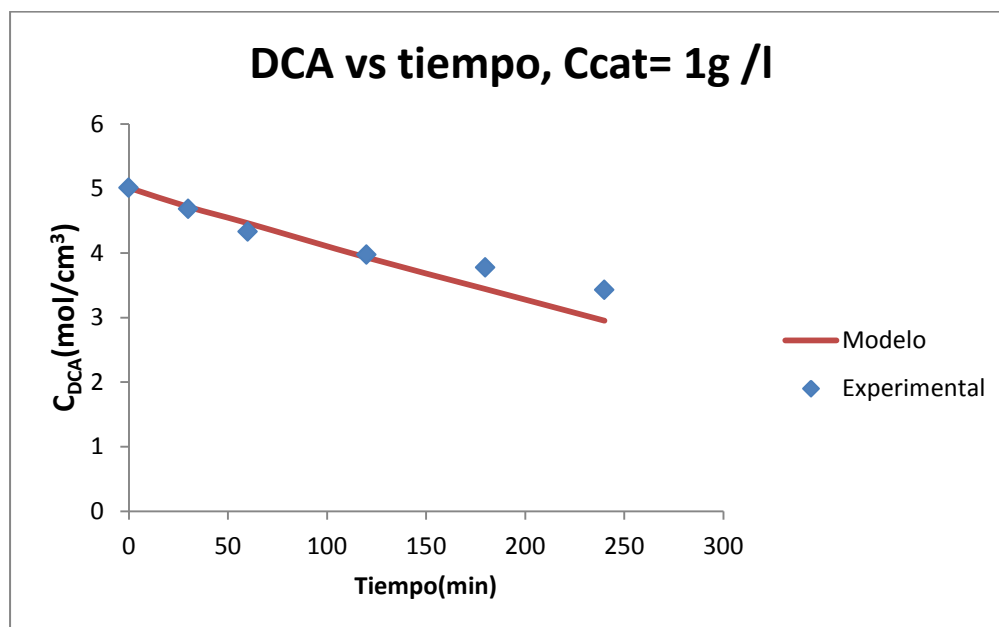


Figura 22. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación

DCA = 64,58 ppm; O₂= 36ppm y TiO₂=0.001g/cm³

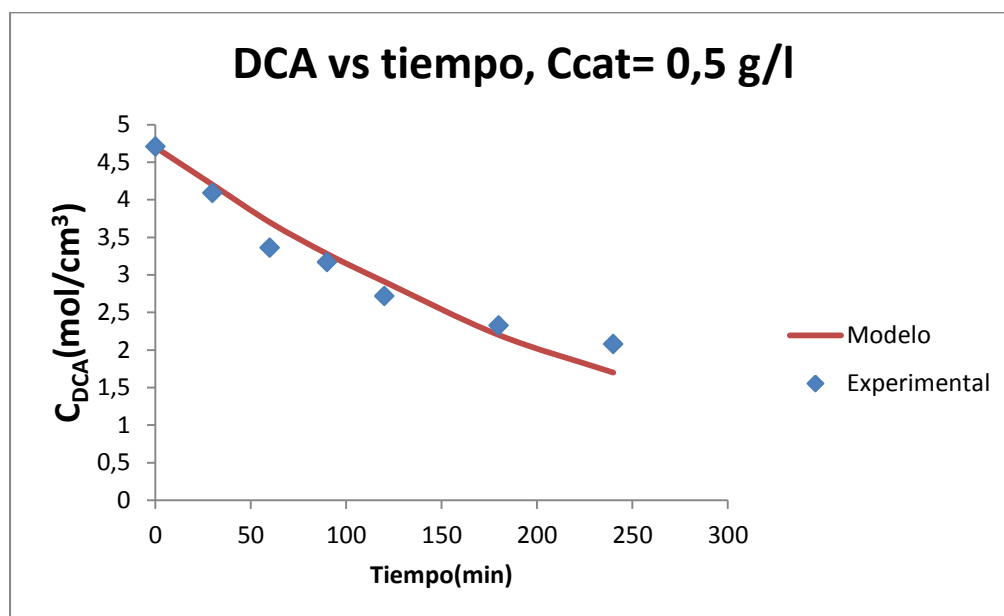


Figura 23. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación
DCA = 60,66ppm; O₂= 36ppm y TiO₂=0.0005g/cm³

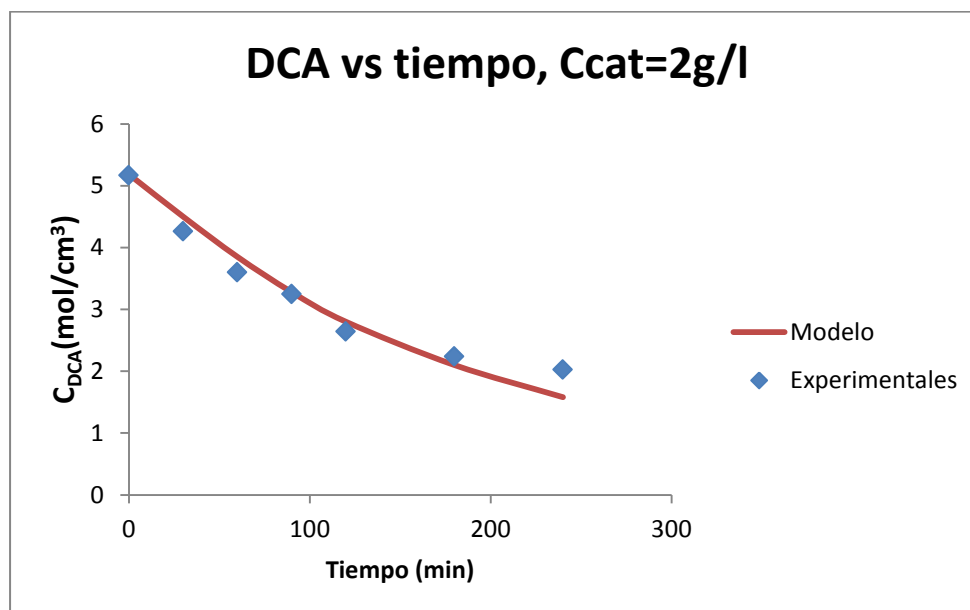


Figura 24. Datos calculados y experimentales para la fotodegradación
DCA = 66,6 ppm; O₂= 36ppm y TiO₂=0.002g/cm³

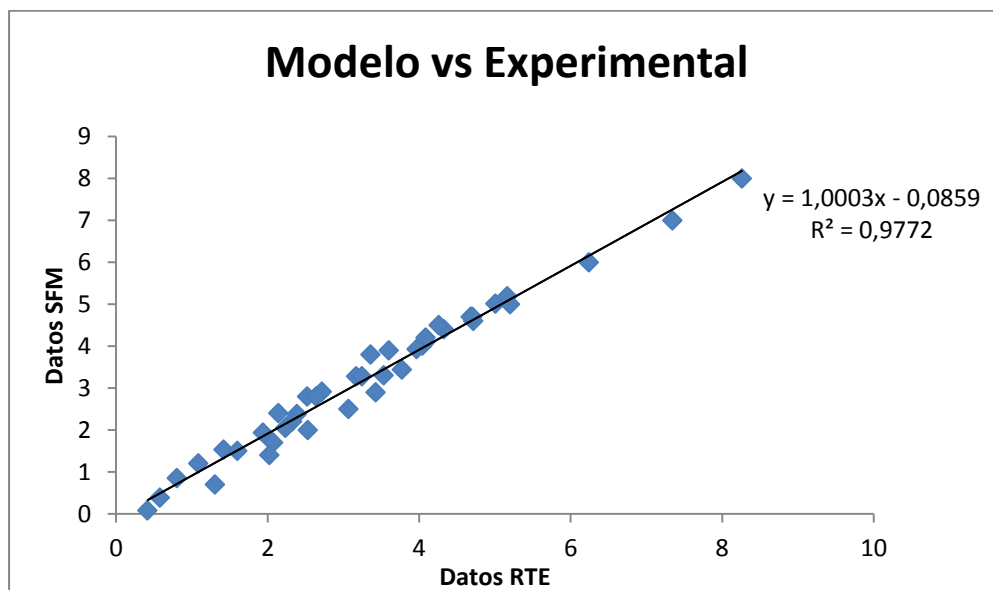


Figura 25. Comparación de datos calculados mediante el modelo de seis flujos y los valores experimentales.

En la figura 25, se muestra que los valores calculados tienen un buen acercamiento con los datos experimentales con un $R^2 = 0,978$ aproximadamente, esto quiere decir que al SFM haciéndole algunas modificaciones en cuanto al albedo de dispersión puede mejorar en gran medida su precisión, y así lograr una muy buena comparación con el modelo riguroso de la RTE.

8. CONCLUSIONES

La comparación con los datos de simulación suministrados por Zalazar y colaboradores permitieron establecer que tan bueno es el modelo de seis flujos para un reactor diferencial.

La dispersión de fotones tiene gran influencia a la hora del cálculo de la velocidad de absorción de fotones debido a que no se obtiene un buen ajuste y por ende se debe escoger un modelo según las especificaciones del sistema.

Las simulaciones de los modelos han demostrado que cuando el albedo de dispersión $\omega < 0.3$, en la práctica el efecto de dispersión de radiación puede ser ignorado. En este caso, el reactor estudiado tiene un valor de $\omega = 0.9$ lo cual indica que pueden ocurrir muchos errores en el cálculo de la LVRPA.

La comparación de los datos experimentales con los de simulación ayudaron a demostrar que tiene un buen ajuste con un $R^2 = 0.9772$ y este comparándolo a su vez con el artículo de [Zalazar et al (2005)] demuestra que tiene un comportamiento similar teniendo este un valor de $R^2 = 0.9780$.

Los parámetros ópticos como el rendimiento cuántico y la constante cinética, calculados a través del SFM estuvieron en el mismo intervalo con el que se determinó por el modelo de la RTE. Al solucionar numéricamente el modelo, mostró un buen comportamiento que se mantuvo en el rango que predijo Zalazar y colaboradores, siendo este $\Phi(\text{rendimiento cuántico}) = 0.53 \pm 0.08 \text{ mole Einstein}^{-1}$, $K_{\text{obs}} = (4.43 \pm 0.80) \times 10^{-9} \text{ moles g}^2 \text{cm}^{-9}$.

El modelo de seis flujos tiene la ventaja que maneja un sistema de ecuaciones algebraicas y la solución es relativamente más sencilla que la solución de la RTE.

Los resultados muestran que la dispersión de fotones no se debe tomar como un promedio sino variable para el análisis de reactores fotocatalíticos.

Se validó la aplicación del modelo de seis flujos para la descripción de campo radiante en un reactor diferencial con lámpara ultravioleta.

En este trabajo se demostró que el modelo de seis flujos usado en la degradación fotocatalítica del ácido dicloroacético predice con un grado razonable de precisión y podría llegar a ser usado para escalas mayores.

REFERENCIAS

Avery, H.E," Cinética química básica y mecanismos de reacción ", primera edición, Revertè. (1982).

Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., Leal, T., "Diseño de reactores para fotocátalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones" en Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Ed. Miguel A. Blesa, La Plata-Argentina (2001) 243 – 266. ISBN 987-43-3809-1.

Blesa, M., "Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea", Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Uso de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas, Buenos Aires-Argentina (2001).

Brandi, J.; Rintoul, R.; Alfano, O.; Cassano, A., "Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor". Chemical Engineering Science. 51(1996). 3169-3174.

Brandi, J.; Alfano, O.; Cassano, A., "Rigurous model and experimental verification of the radiation field in a solar collector simulator employed for photocatalytic reactions". Chemical Engineering Science.54 (1999). 2817-2827.

Brucato, A.; Cassano, A.; Grisati, F.; Montante, G.; Rizzuti, L.; Vella, G., "Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six flux model". AIChE Journal. 52 (2006). 3882-3890.

Cabrera, M.; Alfano, O.; Cassano, A., "Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water", J. Phys. Chem., 100(1996). 20043-20050.

Cassano, A., Martín, C., Brandi, R.; Alfano, O., "Photoreactor analysis and design: Fundamentals and applications", Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 2155-2201.

Cassano, A., Alfano, O., "Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors", Catal. Today, 58 (2000) 167-197.

Colina J.; Machuca F.; Li Puma G., "Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor: photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field". Environ. Sci. Technol.vol. 12(2009) 93-99.

Cummins, H., Levanyuk, A., "Light scattering near phase transitions", Ed. North-Holland Publishing Company, Netherlands (1983) 38.

Doménech, X., Jardim, W., Litter, M., "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", Cap. 1, parte de CYTED "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea" Ed. Miguel A. Blesa, La Plata – Argentina (2001). ISBN 987-43-3809-1.

Elyasi, S., Taghipour, F., Simulation of UV photoreactor for water disinfection in Eulerian framework", Chemical Engineering Science, 61 (2006) 4741 – 4749.

Fogler, H., "Elementos de ingeniería de las reacciones químicas", tercera edición, Pearson Education. (1998).

Giménez, J., Curcó, D., “Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalíticos”, en Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea , Ed. Miguel A. Blesa, La Plata-Argentina (2001), 189 – 199. ISBN 987-43-3809-1.

Li Puma, G.; Po Lock, Y.. "A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation ". Chemical Engineering Science. 56 (2001). 2733-2744.

Li Puma, G.; Po Lock, Y;..."Modelling and design of thin- film slurry photocatalytic reactors for water purification ". Chemical Engineering Science. 58 (2003). 2269-2281.

Li Puma, G.; Khor, J.; Brucato, A., "Modeling of an annular photocatalytic reactor for water purification: Oxidation of pesticides". Environmental Science Technology. 38 (2004). 3737-3745.

Li Puma, G.; Brucato, A., "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models". Catalysis Today, 122 (2007), 78-90.

Mesa, J., "Efecto de la dispersión de radiación en la cinética de degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético", Trabajo de grado en Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia (2010).

Mueses, M., "Modelo de Rendimiento Cuántico y Campo de Radiación para la determinación de cinética de Reacciones Fotocatalíticas Heterogéneas", Tesis de Maestría en Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia (2007).

Mueses, M., Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F., “Degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético al aplicar un campo de radiación de baja energía”, Ingeniería & Desarrollo, No. 24 (2008) 34 – 47.

Mueses, M., "Modelo de Rendimiento Cuántico de Simples y Mezclas Multicomponentes Aplicado en Escalamiento y Simulación de Reactores Fotocatalíticos Heterogéneos", Propuesta de Tesis Doctoral, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia (2009).

Otálvaro, L.; “Comparación entre un modelo matemático y un modelo estadístico en la predicción de una reacción fotocatalítica”, Trabajo de grado en Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia (2010).

Serpone, N., “Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 104 (1997) 1 – 12.

Zalazar, C., Romero, R., Martin, C., Cassano, A., “Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid”, Chem. Eng. Sci., 60 (2005) 5240-5254.