

Degradación de diclofenaco mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 suspendido en un reactor tubular con variación del espesor de la capa acuosa

Santiago Delgado-Andrade, José Lara-Ramos, Fiderman Machuca-Martínez

Resumen: El presente estudio evaluó el proceso de fotocátalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador y diclofenaco sódico (DCF) como contaminante, en un reactor tubular escala piloto, con variación de diámetro y bajo radiación UV artificial. Se analizaron los efectos de 3 factores operacionales como la concentración de catalizador (0.1, 0.3, 0.5 y 1 g/L), espesor de la capa acuosa (Asociado al diámetro del reactor) y fuente de luz UV. Se emplearon dos fuentes de luz, una lámpara A con un espectro de emisión de 30% UVA y 5% UVB, y lámpara B, la cual solo abarca el espectro de emisión UVB. El sistema fue evaluado en función de la cantidad de dosis fotónica absorbida por el medio, hacia el ambiente, permitiendo identificar configuraciones más eficientes en el aprovechamiento de la radiación. Mediante espectroscopia UV-Vis se confirmó una degradación eficaz del 72% del DCF en una de las configuraciones de las pruebas. Los resultados obtenidos indicaron una estabilidad de la emisión de luz al ambiente a lo largo de las pruebas, con una menor cantidad pérdida al aumentar factores como la concentración y el diámetro. Los análisis estadísticos (ANOVA y RSM) evidenciaron una alta significancia tanto de los factores individuales como de sus interacciones.

Palabras clave: Fotocátalisis heterogénea, energía pérdida, reactor tubular escala piloto, radiación UV artificial, análisis estadístico

1. Introducción

En los últimos años, las empresas se enfrentan a una problemática ambiental, relacionada directamente por la generación de efluentes contaminados por compuestos resultantes de procesos industriales, debido a que la contaminación de cuerpos de agua tiene un impacto negativo tanto en

la salud de las personas, como en el bienestar de la población mundial [1,6]. Los efluentes generados suelen contener componentes orgánicos, microorganismos, nutrientes y en algunos casos compuestos recalcitrantes. Los compuestos de origen farmacéutico se han catalogado como contaminantes emergentes en las aguas superficiales, donde su presencia a pequeñas concentraciones puede dañar la fauna de microorganismos del cuerpo acuoso [2].

Dentro del grupo de contaminantes de origen farmacéutico, los medicamentos antiinflamatorios destacan por su amplio uso en el tratamiento de diversas patologías, debido a su capacidad de reducir inflamación, dolor y fiebre. Entre ellos, el diclofenaco (DCF), se posiciona como uno de los más empleados y el que posee el mayor nivel de toxicidad aguda [3]. Este medicamento es producido en grandes cantidades, siendo uno de los productos farmacéuticos más prescritos a nivel mundial, con una producción aproximada de 940 toneladas/año [4]. Su alta presencia en medios acuáticos ha llevado a que sea catalogado como un contaminante muy perjudicial para el medio ambiente, donde sus principales efectos perjudiciales es la alteración del sistema endocrino en especies silvestres, afectando su fisiología y reproducción [5,6]. Se ha detectado concentraciones de DCF en aguas residuales y superficiales, con una media de $0.81 \mu\text{g L}^{-1}$ hasta un máximo de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, siendo incluido en la lista de contaminantes prioritarios, según la directiva 2013/39/EU [3,7].

La fotocatálisis heterogénea, se ha propuesto como un proceso de oxidación avanzada capaz de degradar este tipo de contaminantes emergentes [8], donde el uso de compuestos como el dióxido de titanio (TiO_2) se ha vuelto muy popular ya que se cree y se ha observado que es un material de perspectiva para procesos fotocatalíticos bajo irradiación UV, además de que es un compuesto razonablemente inofensivo, con alta estabilidad química y térmica, además de no ser altamente costoso [9,10]. Sus primeras aplicaciones surgieron en la década de los 70 por el estudio de

Fujishima y Honda, al realizar una fotocátalisis electroquímica del agua usando TiO_2 como electrodo, reaccionando al espectro visible de una lámpara LED, obteniendo la separación exitosa del hidrogeno y oxigeno [11]. El reactor dentro del proceso de fotocátalisis es un componente crucial. Los reactores tubulares son opciones viables para procesos de fotocátalisis con radiación UV, debido a su capacidad de concentrar la radiación y permitir una activación del catalizador; Además, su diseño compacto y fácil monitoreo, permite que este tipo de reactores puedan escalarse sin mucha dificultad [12].

Los tratamientos de efluentes residuales poseen un alto consumo de energía por la operación de los sistemas de bombeo, aireación, entre otros [1]. Aunque la fotocátalisis heterogénea ha demostrado ser una opción viable en términos de eficiencia de degradación del contaminante [13], su alto consumo energético, adicional al requerimiento de radiación lumínica, ha impedido que este proceso pueda aplicarse en grandes escalas.

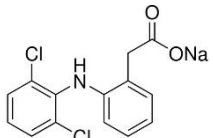
El presente estudio, tiene como objetivo evaluar el impacto de variables clave en el proceso de fotocátalisis, tales como variaciones en el espesor de la capa acuosa, la concentración de catalizador y tipo de fuente de radiación UV, tomando como parámetro de referencia la cantidad de energía pérdida del sistema en forma de luz. Este enfoque permite analizar como las condiciones operacionales pueden tener un impacto en la eficiencia de degradación del DCF, proporcionando una comprensión más profunda de la dinámica del proceso fotocatalítico. Los resultados obtenidos en este estudio puedan constituir una base sólida para la evaluación de otro tipo de contaminantes emergentes o para el desarrollo de estrategias de optimización del proceso, con el fin de mejorar su desempeño en términos de eficiencia energética y degradación.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Para el proceso de fotocatalisis se empleó diclofenaco sódico (DCF) como modelo de contaminante emergente, de grado analítico con una pureza del 98%. En el caso del catalizador se utilizó dióxido de titanio (TiO₂) comercial Aeroxide® P-25, con una composición bifásica de 80% anatasa y 20% rutilo, otorgándole mayor eficiencia en la generación de radicales hidroxilos.

Tabla 1. Propiedades del diclofenaco y dióxido de titanio.

Compuesto	CAS	Estructura química	λ_{max} (nm)	Peso molecular (g/mol)
Diclofenaco	15307-79-6		276	318.13
Dióxido de titanio	13463-67-7	O=Ti=O	380	79.87

2.2. Fotoreactor

El proceso de fotocatalisis heterogénea se llevó a cabo en un reactor tubular vertical, fabricado en vidrio completamente translucido para permitir el paso de la luz UV. El reactor incluye un orificio donde se ubica la lámpara UV para la activación del catalizador. El reactor consta de 4 variaciones de diámetro a lo largo, desde el diámetro 1 (D1) hasta el diámetro 4 (D4), donde D1 corresponde al menor espesor y D4 al mayor, evaluando la influencia geométrica en la eficiencia del proceso. El reactor fue dispuesto en posición vertical, sujetado por una estructura metálica. La solución fluye de manera ascendente a través del reactor, impulsado por una bomba que permite su recirculación hasta un tanque de almacenamiento plástico con una capacidad de 2 L. El esquema general del montaje puede observarse en la Figura 1.

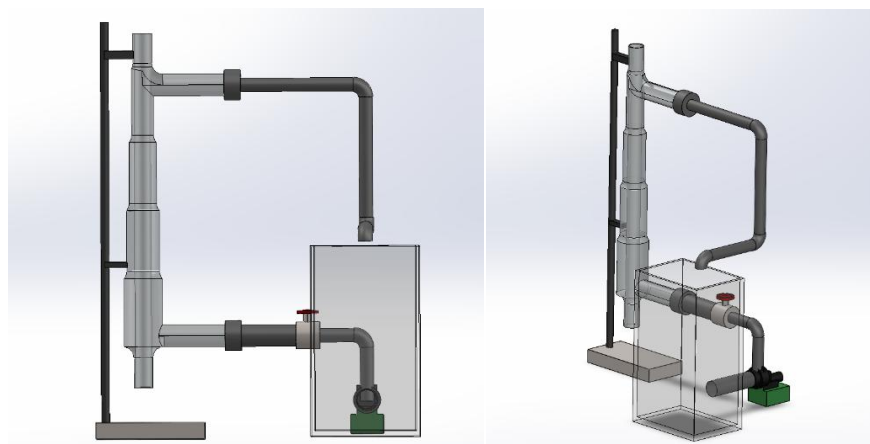


Figura 1. Esquema del reactor tubular con variación de diámetro, entrada de luz UV y sistema de recirculación.

2.3. Instrumentación y equipos de medición

En el sistema experimental se emplearon dos lámparas ultravioletas (UV) de 20W, marca Repti Glo. La lámpara A presenta un espectro de emisión compuesto por un 30% de radiación UVA (315 – 400 nm) y un 5% de radiación UVB (280 – 315 nm). La lámpara B posee un espectro que abarca únicamente la radiación de luz UVB.

Para el monitoreo y recolección de datos durante el proceso de fotocatalisis, se utilizó un fotoradiómetro marca DeltaOHM HD 2102.2, equipado con un sensor de luz LP 471 UVA, permitiendo obtener los valores de irradiancia de luz en W/m^2 . Para obtener los valores de temperatura a lo largo de la degradación y los cambios de pH del sistema, se empleó un multiparámetro portátil HI-9814 GroLine de Hanna Instruments.

2.4. Planteamiento del modelo estadístico

Con el objetivo de evaluar la influencia de la concentración de catalizador, en conjunto a las variaciones de espesor de la capa acuosa en la dosis fotónica absorbida por el sistema, se planteó un diseño factorial parcialmente replicado con 3 factores, el tipo de lámpara A y B, las 4

concentraciones de TiO_2 como catalizador 0.1, 0.3, 0.4 y 1 g/L y los 4 diámetros de la capa acuosa. Se realizaron 2 réplicas para la concentración de 0.5 g/L de TiO_2 para cada lámpara respectivamente, con la finalidad de evaluar el comportamiento del sistema a las mejores condiciones de degradación tomando como base la eficiencia y la dosis suministrada reportada en la literatura. Los resultados obtenidos se evaluaron mediante un análisis de varianza (ANOVA), identificando el efecto de cada factor como el tipo de lámpara, diámetro de la capa acuosa y concentración de catalizador en la dosis fotónica absorbida del sistema. Para plantear este modelo, se define una hipótesis nula (H_0), en la que las variables (Lámpara, concentración y diámetro) no poseen un efecto significativo en la cantidad de energía pérdida en el sistema, alternativamente, se plantea una hipótesis alternativa (H_1) en la que las variables y las interacciones entre ellas, tienen un efecto significativo en la variable de respuesta.

2.5. Curva de calibración.

Se elaboro una curva de calibración del contaminante DCF a partir de una solución madre con una concentración de 100 mg/L, mediante la disolución exacta en agua desionizada. A partir de esta, se prepararon 5 soluciones patrón con concentraciones de 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L. Las absorbancias de cada solución fueron medidas por espectroscopia UV-Vis a una longitud de onda de 276 nm, correspondiente al valor máximo de absorbancia del DCF. Se evaluó la linealidad mediante el coeficiente de correlación R^2 buscando un valor superior a 0.990, el cual garantiza un ajuste adecuado del modelo lineal, asegurando la confiabilidad en la cuantificación de las muestras de degradación.

2.6. Condiciones de operación

Con el objetivo de definir las condiciones de operación del sistema, se llevaron a cabo pruebas preliminares que permitieron observar el comportamiento general del sistema y recopilar datos

clave. Entre ellos, se registró del caudal de operación de la bomba, obteniendo un valor de $3.039 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Adicionalmente, se realizaron pruebas de control sin adicionar la solución de DCF con TiO_2 , evaluando la estabilidad del sistema. Esta prueba determinó que no existía algún cambio en la cantidad de energía suministrada por la lámpara a lo largo del tiempo y posible varianza de los datos en las pruebas. Por último, se realizó una prueba adicional utilizando únicamente agua desionizada sin adicionar el contaminante y el catalizador, con el fin de descartar errores en la lectura de energía lumínica por la hidráulica dentro del reactor. Las mediciones del equipo confirmaron que la señal no se veía afectada por la circulación del fluido.

2.6.1. Tiempo de residencia

Para calcular el tiempo de residencia de la solución dentro del reactor en el reactor, se requirió conocer el caudal de operación de la bomba con un valor de $Q = 3.039 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$. Dado que el volumen total del reactor es de 500 mL, se obtuvo un tiempo de residencia de 1.645 segundos, lo que representa el tiempo total que permanece la solución en suspensión frente a la luz UV por cada ciclo de recirculación.

2.7. Degradación fotocatalítica

El reactor fue cargado con 2 L de agua desionizada en el tanque de almacenamiento, a la cual se adicionó una concentración de $20 \pm 0.3 \text{ mg/L}$ de DCF, la solución fue recirculada durante 15 minutos para asegurar su completa homogeneización. Posteriormente, se añadió la concentración correspondiente de TiO_2 y se mantuvo en recirculación durante 30 minutos adicionales. Finalizado este periodo, se activó la fuente de luz UV para dar inicio al registro de datos. La irradiancia fue tomada en los mismos 4 puntos para cada diámetro empleando el fotoradiómetro, con un registro de datos cada 5 minutos. A través del multiparámetro se observó que la temperatura presentó una variación progresiva desde un promedio de 27 hasta 33.5°C al llegar a los 90 min de operación.

Para el caso del pH se obtuvieron valores cercanos a 7 para la mayoría de las concentraciones, indicando un medio neutro. Sin embargo, para el valor de 1 g/L de TiO_2 , se registró un pH de 5.7 ± 0.01 , lo cual corresponde a un medio ligeramente ácido. El oxígeno disuelto en el sistema se registró en intervalos de tiempo de 10 minutos en la totalidad de las pruebas, los resultados indicaron una saturación de oxígeno disuelto alrededor del 85%, con porcentajes ligeramente más bajos para concentraciones menores de catalizador. Todas las pruebas fueron realizadas bajo el mismo procedimiento con el objetivo de minimizar errores a lo largo de la experimentación. Los resultados obtenidos para cada prueba se encuentran tabulados en la información anexada (Anexo 1).

2.8. Métodos analíticos

Para las pruebas en las que se empleó la concentración de 0.5 g/L de TiO_2 , se evaluó de forma independiente el efecto de cada lámpara. Durante la experimentación, se tomaron muestras de la solución con intervalos de tiempo de 10 minutos entre muestras. Estas fueron almacenadas en envases de vidrio ámbar para evitar posible degradación del contaminante por exposición a la luz. Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopia UV-Vis, empleando una longitud de onda de 276 nm con el objetivo de evidenciar la degradación del contaminante conforme este era expuesto a mayor tiempo a la luz UV. Los resultados de absorbancia obtenidos indican un comportamiento decreciente para cada lámpara, en base al ajuste lineal realizado por medio de la curva de calibración del DCF.

2.9. Evaluación complementaria de la degradación de DCF

Además del reactor principal con las variaciones de diámetro, se empleó un segundo reactor tubular complementario sin variaciones de diámetro a lo largo de su geometría, con el objetivo de contrastar la degradación del diclofenaco bajo las condiciones en las que se trabajó. En estas

pruebas, no fueron replicadas todas las condiciones experimentales del sistema principal; en su lugar, se seleccionaron los puntos mínimos y máximos de la concentración de TiO_2 (0.1 y 1 g/L respectivamente). El segundo sistema fue trabajado bajo el mismo caudal, concentración de DCF, tipo de lámpara empleada y tiempo de exposición.

Las muestras fueron recolectadas con intervalos de 10 minutos y posteriormente fueron analizadas por espectroscopia UV-Vis a una longitud de onda de 276 nm. Esta evaluación permitió determinar la capacidad del sistema en la degradación del DCF bajo una geometría distinta, sin implicar una comparación cuantitativa directa con el reactor principal.

2.10. Modelado del proceso fotocatalítico

2.10.1. Activación del TiO_2

El TiO_2 al ser un semiconductor, se activa al someterse a una radiación lumínica UV ($\lambda \leq 400\text{nm}$), absorbiendo fotones y generando un par electrón-hueco (Ec. (1)). El hueco generado (h^+) actúa como un agente oxidante, el cual genera radicales hidroxilos ($\text{HO}\cdot$) mediante la oxidación de iones hidroxilo (OH^-) o moléculas de agua [8,14]. La reacción 2 y 3 corresponden a la generación de radicales.



2.10.2. Generación radicales superóxidos

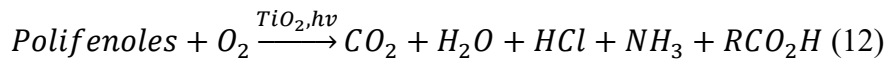
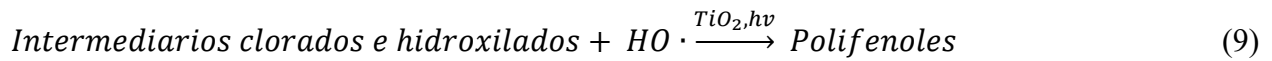
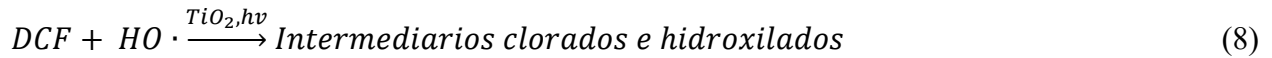
Los electrones libres de la banda de conducción (e^-), generados por la activación del catalizador, reducen el oxígeno disuelto en el medio acuoso, produciendo radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Este proceso (Ec. (4)), ocurre de manera simultánea con la generación de radicales hidroxilos. Los radicales pueden reaccionar con los protones para producir moléculas de peróxido de hidrogeno

(H₂O₂), el cual puede foto-disociarse para generar más radicales [15]. El par de huecos generados en el catalizador desencadena una serie de reacciones en el medio, con especies altamente reactivas, las cuales permiten una oxidación avanzada del DCF (Ec. (5), (6) y (7)).



2.10.3. Degradación del DCF

El diclofenaco, es rápidamente degradado las especies reactivas generadas por la activación del TiO₂, produciendo diversos intermediarios. El proceso puede generar intermediarios clorados e hidroxilados, los cuales pueden evolucionar hacia estructuras polihidroxiladas como el catecol, hidroquinona y pirogalol, con una velocidad de reacción elevada (Ec. (8) y (9)). De manera paralela, el DCF se puede transformar en compuestos recalcitrantes como el ácido 2-hidroxifenilacético, cuya degradación ocurre a través de un proceso multietapa con una velocidad de reacción lenta, generando eventualmente compuestos polihidroxilados (Ec. (10) y (11)). Finalmente se produce un proceso de mineralización del DCF (Ec. (12)), generando productos finales como dióxido de carbono, agua, ácido clorhídrico, amoníaco y ácidos carboxílicos [16].



2.11. Parámetros ópticos del TiO₂

Para modelar de manera adecuada la interacción entre la fuente de radiación UV y la suspensión de catalizador, se establece una estimación del coeficiente de extinción espectral del catalizador de $\mu_e \approx 130 \text{ m}^{-1} \cdot \text{C (g/L)}$ a una longitud de onda de 365 nm, propuesta por [Bickey et al., 1999]. Esta relación permite describir la atenuación de la luz UV por el efecto de la dispersión y absorción de los fotones de luz, por el TiO₂ en un medio acuoso [35]. También se consideran los parámetros:

- Índice de refracción complejo $n + i\kappa$: $n \approx 2,6$, $\kappa \approx 0,18$ @ 365 nm.
- Asimetría de dispersión $g \approx 0,85$.
- Distribución de tamaño $D_{50} \approx 21 \text{ nm}$; área BET $\approx 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Estudios previos han evaluado en detalle las propiedades ópticas del TiO₂ en suspensiones acuosas, para una longitud de onda $\lambda = 365 \text{ nm}$, la cual es común dentro de los procesos fotocatalíticos. Se han reportado valores para sus coeficientes de absorción, dispersión y extinción, como se muestra en la tabla 2 [37, 38].

Tabla 2. Coeficientes ópticos del TiO₂ P25.

Concentración de TiO ₂ (g/L)	Coef. de absorción μ_a (cm ⁻¹)	Coef. de dispersión μ_s (cm ⁻¹)	Coef. de extinción $\mu_e = \mu_a + \mu_s$ (cm ⁻¹)	g (factor anisotropía)
0.1	2	20.5	22.5	0.85
0.3	6.1	61.3	67.4	0.85
0.5	10.2	102.2	112.4	0.85
1	20.3	203.1	223.4	0.85

2.12. Modelado VRPA

Por medio del software Python (Anexo 2), se desarrolló un script el cual permite la estimación analítica del volumen radial promedio absorbente (VRPA), mediante el modelo Beer-Lambert sobre las trayectorias radiales dentro de un reactor cilíndrico. La estimación cuantifica con precisión la dosis fotónica absorbida por el cuerpo acuoso, asumiendo condiciones de

homogeneidad óptica en el medio. El modelo planteado incluye un módulo opcional de validación por el método de Monte Carlo, que permite simular trayectorias aleatorias de los fotones en el medio, permitiendo generar un contraste con los resultados obtenidos por el modelo Beer-Lambert.

Los argumentos principales son:

- I_0 — irradiancia incidente (W m^{-2}).
- μ_e — coeficiente de extinción (m^{-1}) dependiente de la concentración.
- d — diámetro interno del reactor (mm).

La ley de Beer-Lambert, indica que, en medios diluidos la probabilidad de que partículas de luz interactúen es proporcional a la cantidad de partículas en el volumen del medio, por lo cual cumple una relación lineal directa (Ec. (13)). En la tabla 3 se realiza una comprobación de la linealidad entre el coeficiente de extinción y la concentración de TiO_2 , tomando los valores ópticos de la literatura, en la cual se obtienen valores prácticamente constantes.

$$\mu_e = \epsilon_{eff} * C \quad (13)$$

Tabla 3. Comprobación de la linealidad $\mu_e \propto C$

Concentración (g/L)	μ_e (cm^{-1})	μ_e / C ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)
0.1	22.5	225
0.3	67.4	224.7
0.5	112.4	224.8
1	223.4	223.4

3. Resultados y discusión

3.1. Efecto de las variables en la energía pérdida

La figura 2 presenta el comportamiento del sistema en términos de la cantidad de energía pérdida en forma de radiación lumínica, por cada uno de los diámetros del reactor evaluados durante la

experimentación con la lámpara A. Cada gráfica corresponde a la dosis de catalizador que fue añadida, desde C1 (0.1 g/L) hasta C4 (1 g/L).

A menores concentraciones de catalizador, el sistema presenta una mejor homogenización, generando una solución más traslúcida. Conforme la concentración de catalizador es mayor, la solución adquiere una apariencia más opaca, incrementando la cantidad de luz absorbida del sistema. Esto ocasiona una menor pérdida global de energía, ya que una mayor parte de la radiación lumínica es absorbida por la suspensión.

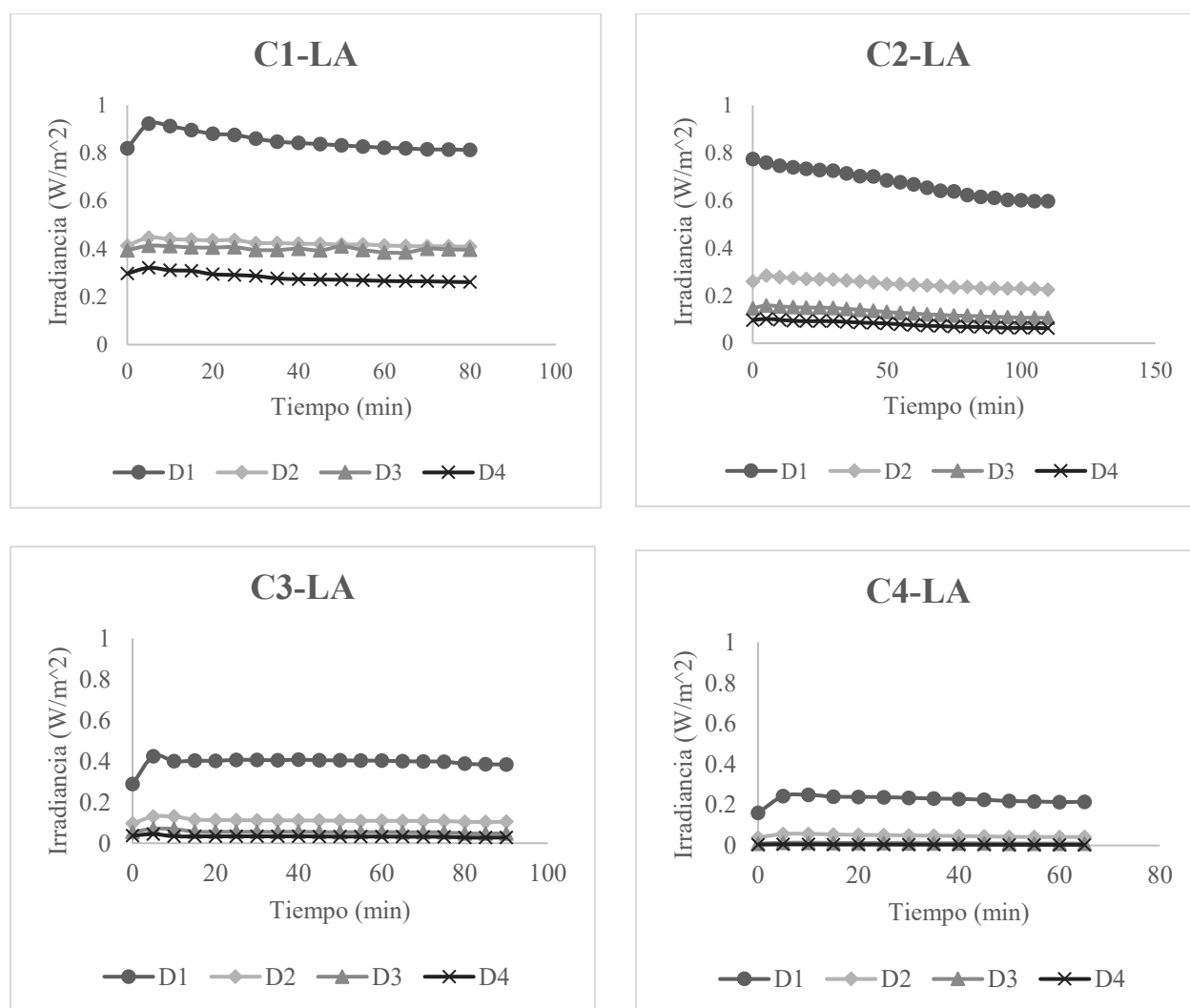


Figura 2. Pérdida de energía del sistema para lámpara A. [DCF] = 20 mg/L. C1) [TiO₂] = 0.1 g/L, C2) [TiO₂] = 0.3 g/L, C3) [TiO₂] = 0.5 g/L, C4) [TiO₂] = 1 g/L.

La figura 3 presenta los valores de energía pérdida durante la prueba con la lámpara B a distintas concentraciones de TiO_2 . Los resultados obtenidos durante estas pruebas poseen valores relativamente menores en comparación a los obtenidos en la lámpara A bajo las mismas condiciones de operación, sugiriendo una mayor absorción de radiación por parte del sistema al emplear esta lámpara.

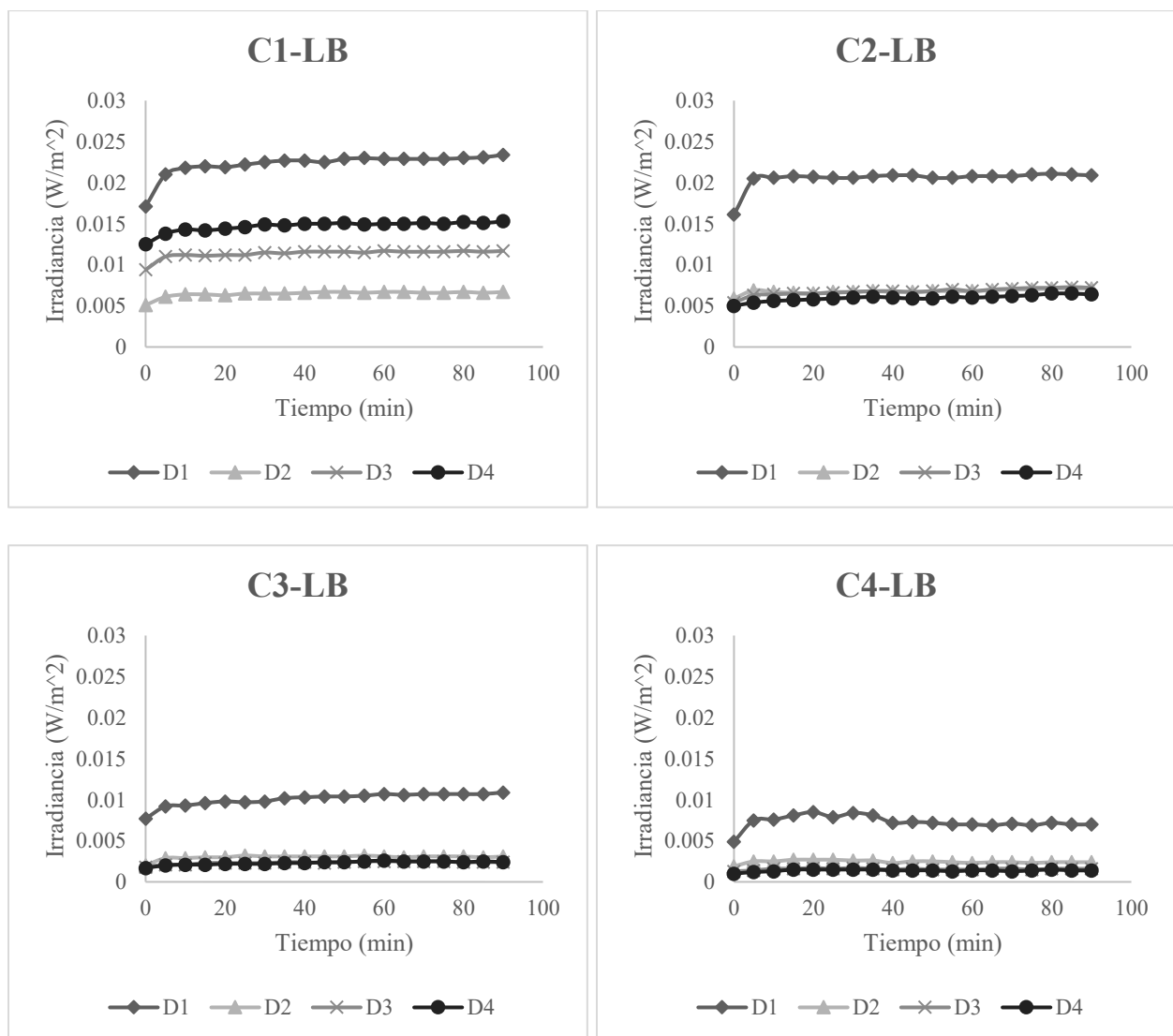
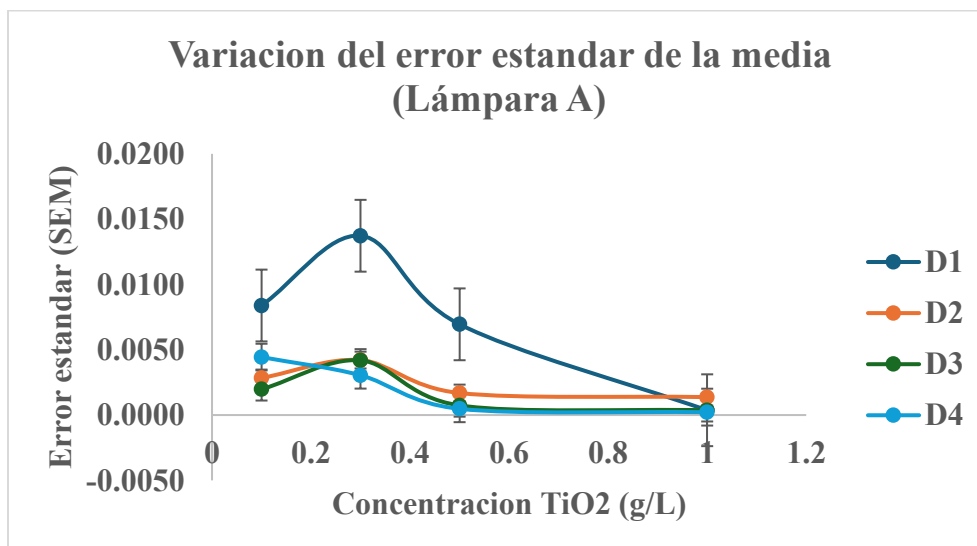


Figura 3. Pérdida de energía del sistema para lámpara B. [DCF] = 20 mg/L. C1) [TiO₂] = 0.1 g/L, C2) [TiO₂] = 0.3 g/L, C3) [TiO₂] = 0.5 g/L, C4) [TiO₂] = 1 g/L.

El diseño planteado para analizar la varianza de luz emitida por la lámpara se replicó para cada uno de los ensayos realizados, con el objetivo de garantizar la estabilidad del sistema a lo largo del tiempo. Los resultados obtenidos indican que la cantidad de energía lumínica que se transfiere al ambiente a través de la capa acuosa con suspensión de TiO₂, se mantiene dentro un margen constante con una mínima varianza entre sí, donde la transmisión de fotones es constante y no limitante, lo cual indica que no existe ninguna inestabilidad en la transmisión de energía durante el proceso fotocatalítico.

El comportamiento del proceso muestra una notable estabilidad como se indica en la figura 4, evidenciada por la baja varianza de energía entre las medidas, lo que sugiere que el sistema puede estar operando en un estado de saturación con respecto a la intensidad de luz. A altas intensidades, la posibilidad de activación de fotones en la superficie del catalizador aumenta, favoreciendo la actividad fotocatalítica. Sin embargo, el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador permanece constante, por lo cual el sistema se vuelve independiente de la intensidad de luz [17].



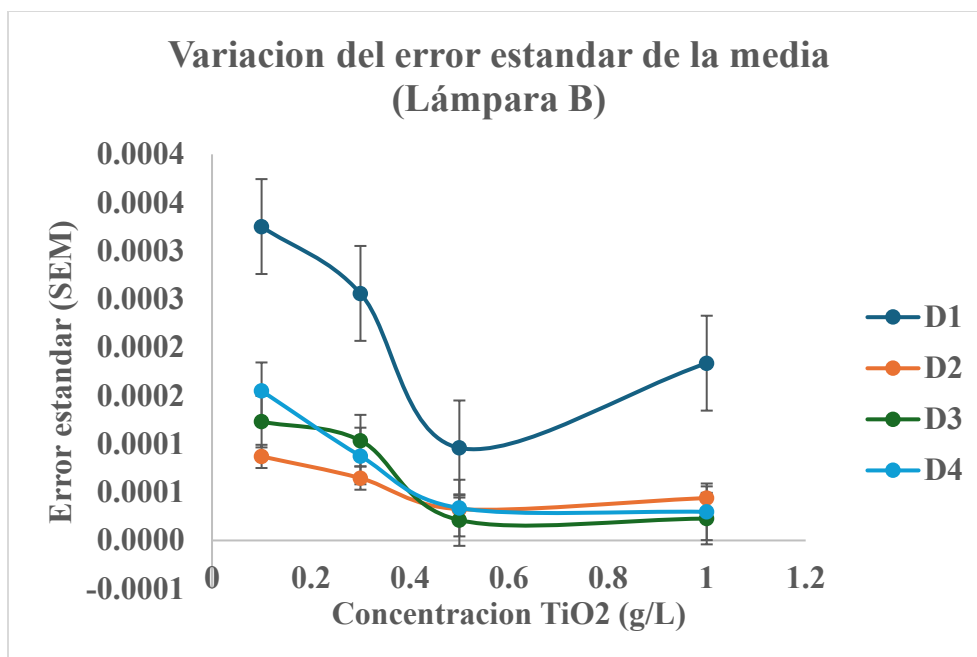


Figura 4. Variacion del error de irradiancia para ambas lámparas.

El tiempo de residencia en el proceso actúa como una variable interviniente, ya que influye en la activación del catalizador. Durante este periodo de tiempo, la solución permanece expuesta a la radiación UV, activando la superficie del catalizador, por consiguiente, la generación de especies reactivas. Sin embargo, el tiempo de residencia fue un parámetro no modificado experimentalmente, considerándose una variable independiente y constante en el estudio. Dado que el sistema de recirculación permite periodos de tiempo cortos donde la solución no es irradiada por la fuente de luz UV, el sistema se encuentra en casi la totalidad del tiempo dentro del reactor, favoreciendo la producción de radicales, encargados de efectuar una degradación eficaz del DCF. [14].

Estudios previos encontraron que en procesos de degradación, la irradiación UV es mucho más efectiva que la irradiación solar, ya que la fuente de luz UV posee la energía necesaria para la excitación de la banda de electrones del catalizador, a diferencia de la luz solar que solo posee un

5% de energía óptima para este proceso. La optimización del proceso mediante el uso fuentes de luz solar es fundamental, ya que representa una fuente de energía abundante, renovable y no peligrosa. El aprovechamiento de esta fuente de energía contribuye a la sostenibilidad del proceso fotocatalítico, además de reducir posibles costos operativos asociados al consumo energético de las lámparas. En este sentido, la luz solar se plantea como una alternativa viable frente a fuentes artificiales, para aplicaciones a gran escala en tratamientos de aguas residuales [18].

3.2. Degradación del DCF

Para evidenciar la degradación del contaminante en el sistema a lo largo del proceso, se empleó la curva de calibración previamente construida con soluciones patrón. La figura 5 presenta la curva obtenida, indicando una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de DCF a una longitud de onda de 276 nm. El ajuste lineal presentó un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9962$, lo cual presenta una buena correlación y permite una cuantificación confiable.

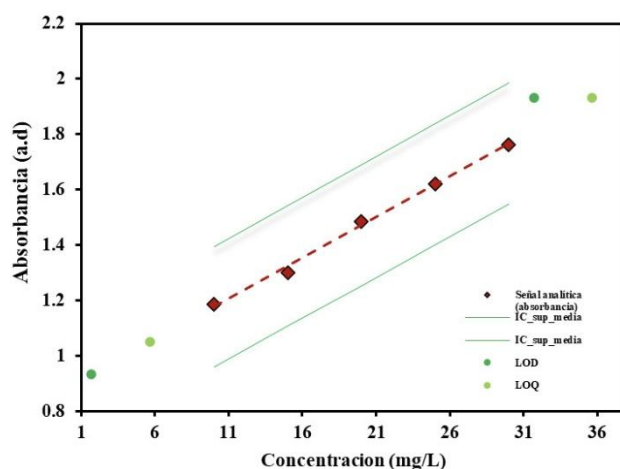


Figura 5. Curva de calibración del DCF.

Para evaluar la degradación, se realizaron muestreos únicamente utilizando una concentración de 0.5 g/L de TiO_2 . Se tomó esta decisión debido a que los estudios realizados por [Díaz-Angulo et

al., 2020] en reactores a escala laboratorio, reportaron una eficiencia de degradación de hasta 93% del DCF [8]. Este valor presenta un punto óptimo al considerar la relación entre el porcentaje de degradación y la cantidad de catalizador empleado. Cabe resaltar que a concentraciones superiores como 1 g/L, el porcentaje de degradación no presenta un cambio significativo el cual justifique el aumento en la dosis del catalizador. En la figura 6 se observan los perfiles degradación del contaminante a lo largo de tiempo, según el tipo de lámpara utilizada. Se observa que la eficiencia del sistema varía de forma significativa en función del tipo de lámpara, alcanzando una degradación final de 59% de DCF a los 90 minutos para la lámpara A, y del 72% para la lámpara B.

La degradación del contaminante se ve directamente afectada por la activación del TiO_2 , la cual depende directamente de la fuente de luz, el mecanismo utilizado y la distribución del catalizador. La fuente de luz para los procesos de oxidación avanzada ha sido estudiada con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso, se ha encontrado que diodos emisores de luz UV son la mejor alternativa para el aprovechamiento de toda la energía lumínica, con una varianza del ancho de banda de tan solo 10 nm en comparación a otras fuentes de luz que suelen ser mayores [19,20]. El uso de lámparas UV para la activación del catalizador posee diversas desventajas en comparación a otros métodos de irradiación, ya que estas poseen un mayor consumo energético por su baja eficiencia en la conversión de luz eléctrica, además de la vida útil de una lámpara UV que ronda las miles de horas [21]. La activación del catalizador por luz solar puede reducir de manera significativa los costos de energía del proceso, sin embargo, la luz emitida por la fuente solar, solo un 4-5% se encuentra en el rango ultravioleta (300-400) nm, por lo cual ampliar su rango de activación para la optimización de procesos es un área de investigación relevante [22].

Estudios previos de oxidación avanzada, como el de [Permana et al., 2024], observo que la degradación del contaminante y la activación del sistema se ven fuertemente influidos por la irradiación de luz a la que se somete el sistema. En este caso, se evaluó la degradación de naranja de metilo (MO), encontrando que a una irradiación de luz $\lambda \geq 420$, obtuvo una degradación de 64% en un tiempo total de 120 minutos. Conforme se empleaban fuentes de luz con longitudes de onda menores, la degradación de MO aumentaba y con menores tiempos de operación. Esto permite confirmar que la actividad fotocatalítica aumenta al emplear longitudes de luz mucho más cortas, ocasionando una mayor separación de e^- y h^+ [1,23,24].

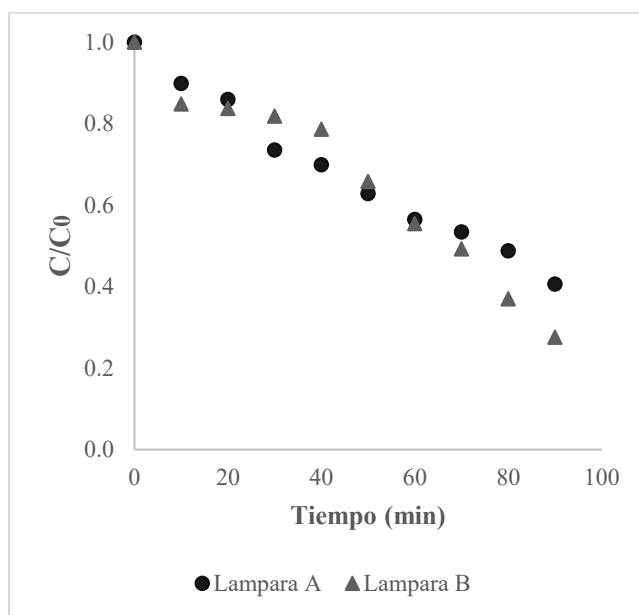


Figura 6. Degradación del DCF en reactor con múltiples Diámetros $[TiO_2] = 0.5$ g/L.

3.3. Contraste de la degradación de DCF

El uso de un segundo reactor sin variaciones de Diámetro permitió evaluar como las condiciones del sistema y el tipo de fuente de radiación influyen en la degradación del contaminante. En la figura 7 se presenta los perfiles de degradación del sistema con ambas lámparas, empleando concentraciones de TiO_2 de 0.1 g/L y 1 g/L, respectivamente. En el caso de la lámpara A, se logró

una degradación de hasta el 67% con la menor concentración de catalizador, mientras que para la concentración de 1 g/L se obtuvo un valor de 43%.

Al emplear la lámpara B, se obtuvieron valores de degradación considerablemente menores en comparación con la lámpara A. La degradación máxima alcanzada fue de 31% del DCF, empleando la menor concentración de catalizador, mientras que para la mayor concentración solo se llegó a un valor de 12%. Se logra evidenciar como la concentración de catalizador y el tipo de fuente de radiación lumínica influyen un papel crucial en la degradación y en la eficiencia del sistema, indicando como una mayor carga de concentración no garantiza un aumento significativo en la degradación si no existe un aprovechamiento adecuado de la energía en forma lumínica en el sistema.

Cuando el sistema se somete a una longitud de onda combinada, como es el caso de la lámpara A, la cual abarca la región UVA y UVB del espectro, se evidencia una degradación más eficiente del DCF en comparación de la lámpara B la cual opera en una región más limitada. Aunque a mayor longitud de onda es posible inducir la fotoactivación del catalizador, las tasas de reacción tienden a disminuir, limitando la eficiencia global del proceso. Este comportamiento puede estar asociado a múltiples factores como defectos del catalizador como tal, o por la limitada penetración y dispersión de la luz en el medio, especialmente al haber concentraciones mayores de catalizador [25].

Una dosis mayor de catalizador puede aumentar la cantidad de fotones absorbidos y favorecer la degradación del contaminante [26], sin embargo, el aumento de concentración de catalizador puede inducir un efecto adverso relacionado con la opacidad de la solución. A mayores concentraciones, la solución tiende a volverse más turbia y opaca, lo cual disminuye la capacidad de penetración de los fotones. Este efecto no le permite a la luz abarcar todo el volumen del reactor, provocando una

distribución no homogénea de la energía lumínica. Esta limitación en la activación del TiO_2 repercute directamente con la degradación del DCF [27]. Aunque la teoría indica que a mayores concentraciones se aumenta la disponibilidad de sitios activos, en la práctica se observó un efecto contrario cuando se excede el umbral, delimitando la absorción de luz.

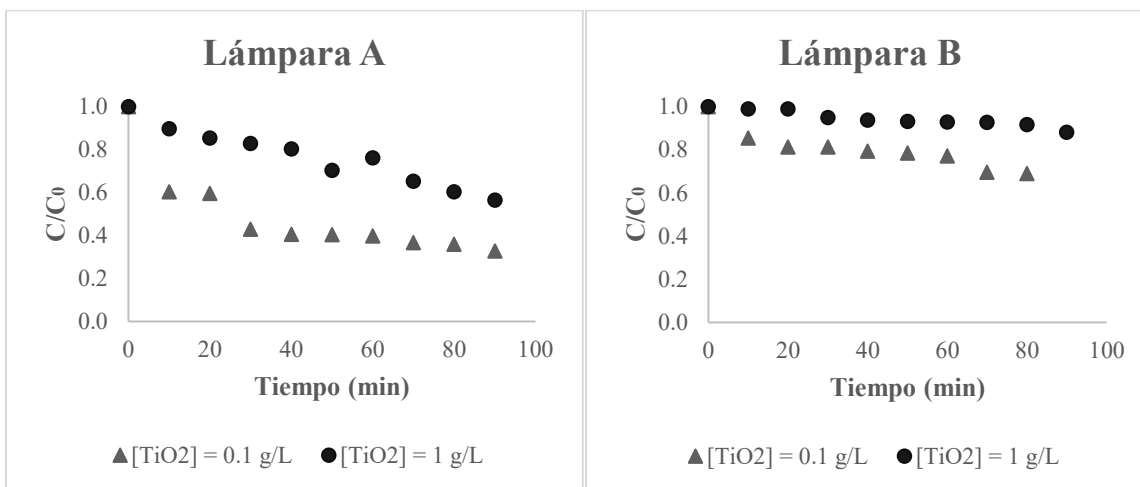


Figura 7. Degradación del DCF para el reactor sin variación de Diámetro.

3.4. Análisis estadístico

3.4.1. Análisis Anova

A partir de los resultados obtenidos en la energía pérdida para cada Diámetro (Anexo 1), se obtuvo un promedio de la energía durante la operación y se realizó un ANOVA empleando cada corrida y las replicas realizadas. En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos por el software.

Tabla 4. Análisis ANOVA.

Variables	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
Lámpara	1	0.4667	0.4667	556,045	7.45E-14
Concentración	3	0.2778	0.0926	110,310	6.69E-11
Diámetro	3	0.2741	0.0914	108,855	7.40E-11
Lámpara:Concentración	3	0.2518	0.0839	100,004	1.41E-10
Lámpara:Diámetro	3	0.2464	0.0821	97,863	1.66E-10
Concentración:Diámetro	3	0.0716	0.008	9,477	6.67E-05
Lámpara:Concentración:Diámetro	9	0.0682	0.0076	9,022	9.06E-05

Residuals	16	0.0134	0.0008
-----------	----	--------	--------

Mediante la suma de cuadrados se permite observar la significancia de las variables estudiadas, sobre la energía pérdida del sistema. El factor con mayor influencia en el sistema fue el tipo de lámpara empleada, con un valor de $F = 556.045$ y una suma de cuadrados de 0.4667, evidenciando como es el factor predominante en la energía pérdida del sistema. Por su parte, la concentración y el Diámetro tienen un valor de 110.31 y 108.86, respectivamente, siendo altamente significantes y relevantes, pero con un efecto ligeramente menor que la lámpara. Las interacciones entre las variables Lámpara:Concentración y Lámpara:Diámetro, por sus valores de $F = 100$ y 97.86, son de alta significancia, por lo cual el efecto de la lámpara cambia según la concentración y el Diámetro empleado. Sin embargo, al analizar la interacción entre Concentración:Diámetro, su valor de $F = 9.48$ y su suma de cuadrados de 0.0716, implican un efecto significativo en la energía pérdida, pero con menor impacto que las demás interacciones. El conjunto de variables Lámpara:Concentración:Diámetro poseen la menor suma de cuadrados y F de todas las interacciones, 0.0682 y 9.02. La interacción de los 3 factores es significativa con efectos combinados que deben ser considerados.

El comportamiento del sistema permite rechazar la hipótesis nula (H_0), donde los factores individuales afectaron de manera significativa la variable de respuesta. Esto implica que los efectos poseen una influencia real sobre la energía pérdida en el sistema [28]. En la figura 8 se observa un gráfico de interacción entre las variables la cual permite visualizar los efectos de estas. Para ambas lámparas, la energía pérdida del sistema es menor si la concentración de catalizador es mayor y el espesor de la capa acuosa aumenta. La prueba estadística respalda la afirmación de que los efectos principales y las interacciones consideradas son relevantes en la dinámica del proceso, y el modelo

planteado describe de manera adecuada el comportamiento observado, proporcionando una base sólida para posibles futuras optimizaciones del proceso [29,30].

3.4.2. Gráficas de interacción

Se realizaron gráficas de interacción, como se muestra en la figura 8, en las cuales se analiza la varianza de energía pérdida en función de los cambios de concentración y de Diámetro del reactor. Estos nos permiten evidenciar de manera visual como los factores, influyen en la variable de respuesta de manera individual como en su posible interacción; Además, los valores obtenidos de significancia estadística $p < 0.05$, confirman que sus efectos son altamente significativos, por lo tanto, las gráficas refuerzan el análisis ANOVA realizado y una validación visual del modelo planteado [31].

Principalmente, en el caso de la concentración de TiO_2 , se observa como a medida que esta aumenta, la energía pérdida tiende a disminuir para ambas lámparas, llegando a su valor más bajo en $\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/L}$. Por otra parte, para evaluar el efecto del Diámetro del reactor en la energía pérdida, se identifica un mayor umbral de diferencia entre el D1 y D2. Sin embargo, el umbral de diferencia entre los Diámetros D2, D3 y D4, son menos marcadas y en algunos casos resultan similares, indicando que esta variación de Diámetro afecta la energía pérdida, pero no de manera tan significativa como la concentración.

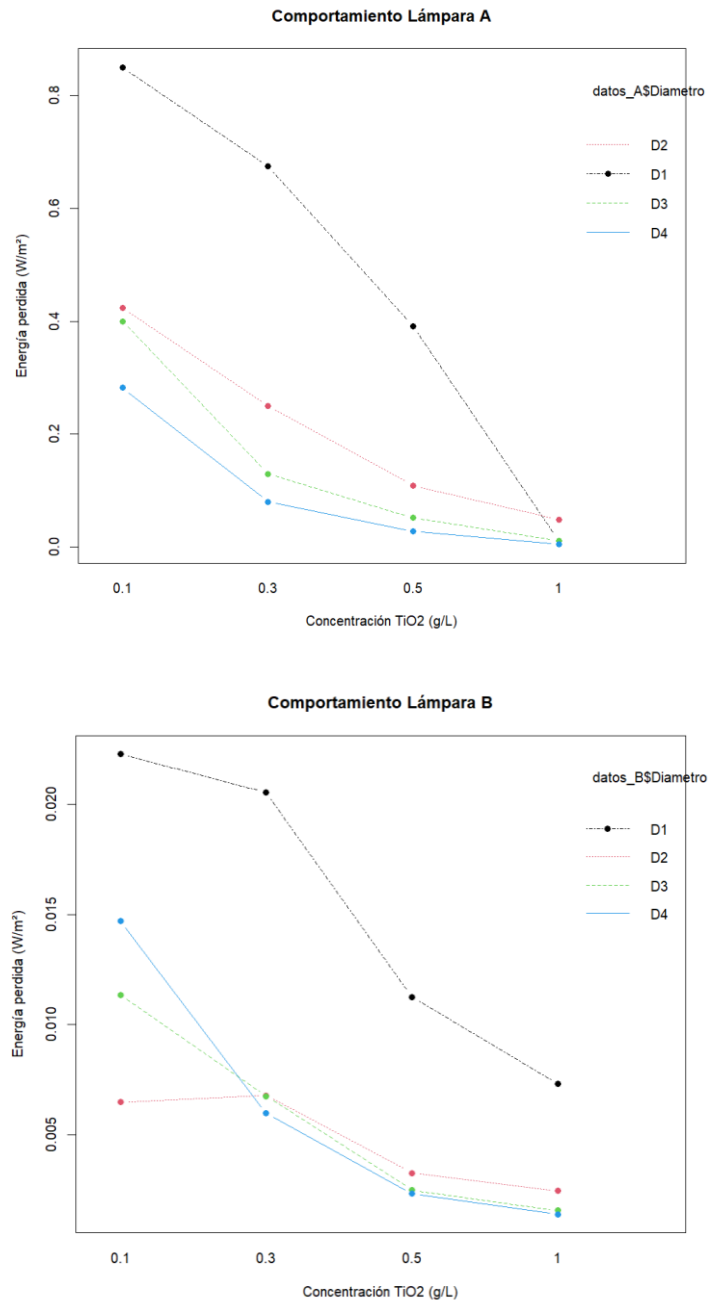


Figura 8. Gráficas de interacción ANOVA.

3.4.3. Gráficas Post Hoc

Los resultados obtenidos mediante el análisis ANOVA indica que los factores evaluados son significativos sobre la energía pérdida. Con base a los resultados, se realizaron gráficas de

comparación múltiple (Post Hoc), como se muestra en la figura 9, los cuales permiten identificar qué factores difieren significativamente entre sí y cuales tienen un mayor impacto en la variable de respuesta [28].

El efecto de la concentración bajo la lámpara A indica una diferencia marcada entre sus niveles, donde a valores mayores de concentración, la energía pérdida disminuye significativamente, y a la menor concentración la energía pérdida es mayor [25]. Este comportamiento se evidencia en las gráficas, donde las barras no se superponen, lo cual sugiere que las diferencias estadísticas entre los niveles son significativas. Para el caso de la lámpara B, el sistema se comporta con una tendencia similar, sin embargo, las diferencias entre los niveles de concentración son menos pronunciadas. Adicionalmente, sus barras presentan una mayor superposición, por lo cual no se puede establecer diferencias significativas claras. Esto puede estar relacionado con el hecho de que las medidas de energía tomadas para la lámpara B fueron considerablemente más bajas en comparación con la lámpara A, lo que aumenta el margen de error relativo.

El diámetro también presenta un efecto sobre la energía pérdida en ambos casos, mostrando una < difiere significativamente respecto a los demás diámetros, evidenciando una pérdida de energía mayor. Por el contrario, los diámetros D2, D3 y D4 presentan superposiciones y diferencias no muy claras, dificultando establecer diferencias estadísticas claras [32]. Este patrón se acentúa al analizar los resultados de la lámpara A, donde la sensibilidad del sistema permite distinguir con mayor precisión los efectos del diámetro. En el caso de la lámpara B estas diferencias son menores y no se aprecian con total claridad, las diferencias entre los diámetros se superponen, limitando su interpretación estadística. Dado que las mediciones obtenidas para la lámpara B presentan valores más bajos en comparación con la lámpara A, es posible que estén sujetas a un margen de error relativo, atribuible a la variabilidad experimental o error estadístico. Equipos de medición como

el fotoradiometro empleado pueden poseer márgenes de error típicos cercanos al 0.5%, y aunque efectos como la temperatura pueden influir en las mediciones, en este sistema dicha variable puede descartarse como posible fuente de error, ya que la temperatura máxima alcanzada es pequeña y tuvo el mismo comportamiento para la totalidad de las pruebas [33]. Por lo cual se considera que las posibles discrepancias observadas en los datos y el análisis estadístico se deben a limitaciones instrumentales, en base a ello se toma como referencia principal el comportamiento obtenido por la lámpara A, al ofrecer un mayor contraste en la evaluación de este factor.

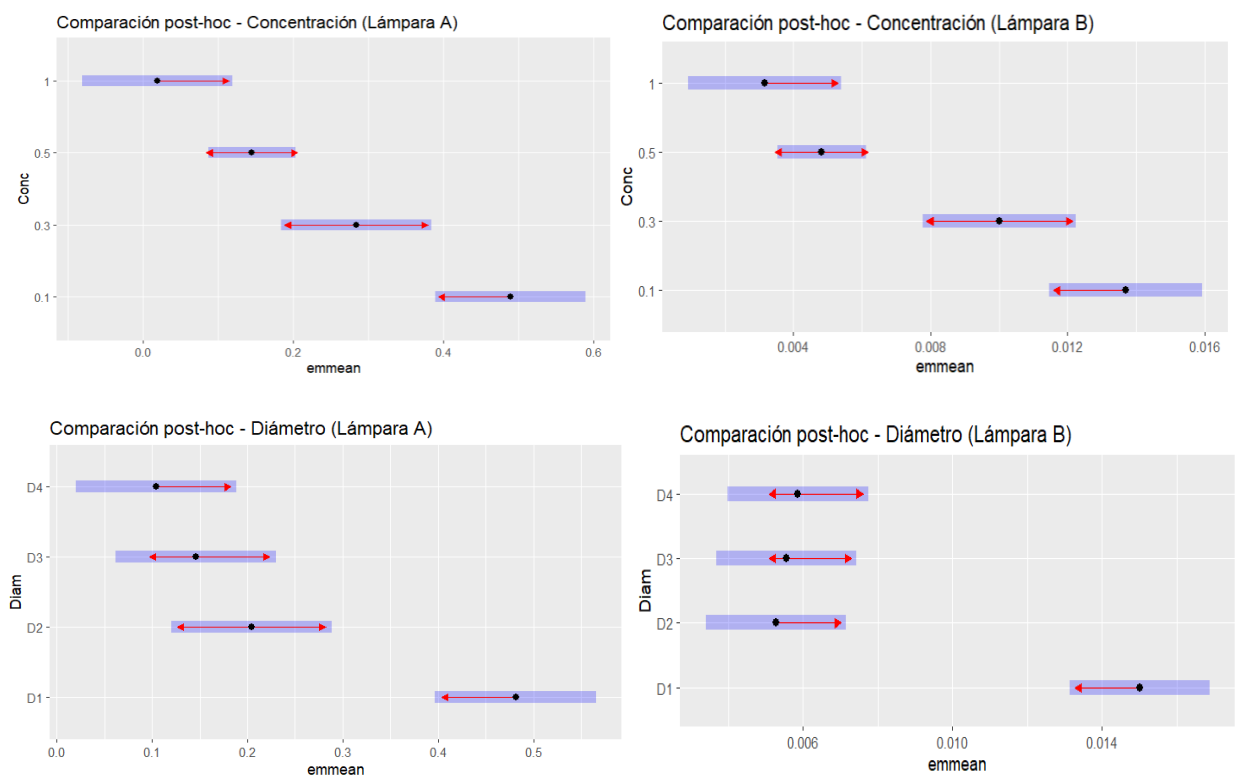


Figura 9. Graficas Post-Hoc en funcion de la dosis fotonica absorbida.

3.4.4. Análisis de superficie de respuesta RSM

El análisis de superficie de respuesta (RSM), es una técnica estadística la cual permite obtener una visualización de las relaciones entre las variables predictoras y la variable de respuesta, en un

entorno tridimensional [34]. En este sistema, se poseen dos variables predictoras como el Diámetro y la concentración de TiO_2 , teniendo la energía pérdida como la variable de respuesta. En la tabla 5 y 6 se muestran los resultados obtenidos por el análisis RSM para cada lámpara independientemente.

Tabla 5. RSM para lámpara A.

Variable	Estimate Std.	Error	t value	Pr(> t)	Signif.
Intercepto	0.1668839	0.146169	11.4172	1.12E-09	***
Concentración	-0.380794	0.082068	-4.64	0.0002036	***
Diámetro	-0.560358	0.079971	-7.007	1.53E-06	***
Concentración:Diámetro	0.054852	0.01337	4.1027	0.0006683	***
Concentración^2	0.017903	0.015066	1.1883	0.2501586	
Diámetro^2	0.059029	0.014093	4.1885	0.0005522	***
Cod. Signif: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1					
Multiple R-squared	0.9287				
Ajusted R-squared	0.9088				
F-statistic	46.86 on 5 and 18 DF				
p-value	1.07E-09				

Variables	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
FO(Conc, Diam)	2	0.94617	0.47308	99.2464	1.90E-10
TWI(Conc, Diam)	1	0.08023	0.08023	16.8318	0.0006683
PQ(Conc, Diam)	2	0.09036	0.04518	9.4777	0.0015429
Residuals	18	0.0858	0.00477		
Lack of fit	10	0.07238	0.00724	4.314	0.0246845
Pure error	8	0.01342	0.00168		

Tabla 6. RSM para lámpara B.

Variable	Estimate Std.	Error	t value	Pr(> t)	Signif.
Intercepto	0.04071891	0.00530112	7.6812	4.35E-07	***
Concentración	0.00750458	0.00297637	-2.5214	0.021337	*
Diámetro	0.01558792	0.00290033	-5.3745	4.16E-05	***

Concentración:Diámetro	0.00012286	0.00048489	0.2534	0.802845	
Concentración^2	0.00068978	0.00054641	1.2624	0.222919	
Diámetro^2	0.00250927	0.00051112	4.9094	0.000113	***

Cod. Signif: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Multiple R-squared	0.8605
Ajusted R-squared	0.8218
F-statistic	22.21 on 5 and 18 DF
p-value	4.03E-07

Variables	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
FO(Conc, Diam)	2	0.00053468	2.67E-04	42.6398	1.48E-07
TWI(Conc, Diam)	1	0.0000004	4.03E-07	0.0642	0.8028451
PQ(Conc, Diam)	2	0.00016111	8.06E-05	12.8479	0.0003416
Residuals	18	0.00011286	6.27E-06		
Lack of fit	10	0.00010457	1.05E-05	10.0991	0.0015966
Pure error	8	0.00000828	1.04E-06		

En el caso de la lámpara A, el modelo de regresión ajustado presenta un alto valor de $R^2 = 0.9088$, indicando que la variabilidad de energía puede ser explicada por los factores del modelo. Adicionalmente, su valor de F global y su valor de p indican que el modelo completo es altamente significativo. Dentro de este análisis, los términos lineales, cuadráticos y de interacción entre las variables, poseen un valor de $p < 0.01$, siendo estadísticamente significativos.

La regresión realizada para la lámpara B tiene un valor menor de $R^2 = 0.8218$, sin embargo, sigue indicando una alta capacidad explicativa del modelo. A diferencia de lo obtenido con la lámpara A, en este modelo se identificó que la interacción Concentración:Diámetro no es significativa, como lo indica su valor de $p = 0.8463$. Por otro lado, sus términos lineales y cuadráticos son significativos, pero no presentan un impacto en la interacción entre ellos.

En la figura 10 se observa un gráfico de superficie de respuesta de contorno y tridimensional para la lámpara A. El gráfico de contorno indica la cantidad de energía pérdida siendo el color rojo un valor mayor, y el color verde una menor cantidad de energía. Las líneas de nivel son curvas,

indicando interacción entre las variables Concentración:Diámetro, donde a medida que estas variables aumentan, la energía pérdida del sistema disminuye. Aunque el gráfico puede indicar un punto óptimo de operación en términos de optimizar la cantidad de energía pérdida, la degradación del DCF a estas condiciones, no reporta resultados favorables [25]. El gráfico tridimensional presenta una superficie no lineal, si no en su lugar con una curvatura, la cual disminuye a medida que aumenta la concentración y el diámetro, sugiriendo que no existen múltiples mínimos [34]. El gráfico muestra una superficie sin fluctuaciones aparentes, además, su resultado es coherente con el análisis estadístico y la gráfica de contorno.

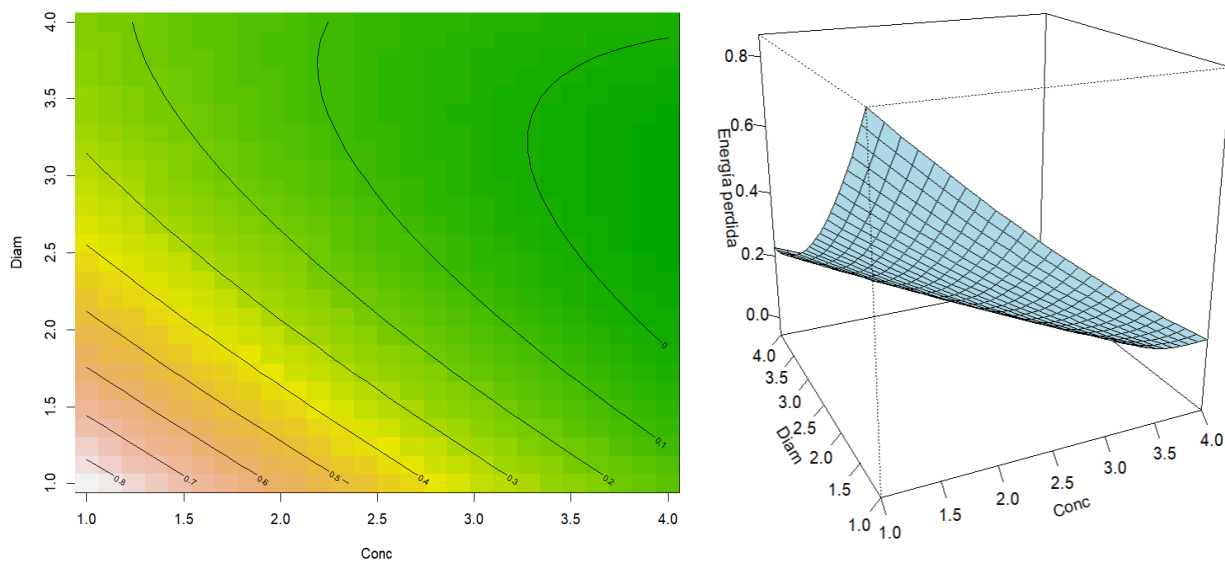


Figura 10. Superficie de respuesta para lámpara A.

Para el caso de la lámpara B, como se observa en la figura 11, las líneas de contorno en el gráfico bidimensional son paralelas y curvas con respecto al diámetro, con un punto óptimo de optimización de energía a niveles altos de concentración y diámetro. De manera adicional, el

gráfico sugiere una leve interacción visual entre las variables, aunque no es estadísticamente concluyente, posee ligera importancia en la interpretación operativa del proceso.

La gráfica tridimensional posee una superficie de respuesta continua, sin irregularidades ni ruidos aparentes, con una curvatura notoria dominada por el diámetro, coherente con la regresión realizada. De igual manera, presenta consistencias con el modelo estadístico y posee mínimos visuales iguales que la lámpara A.

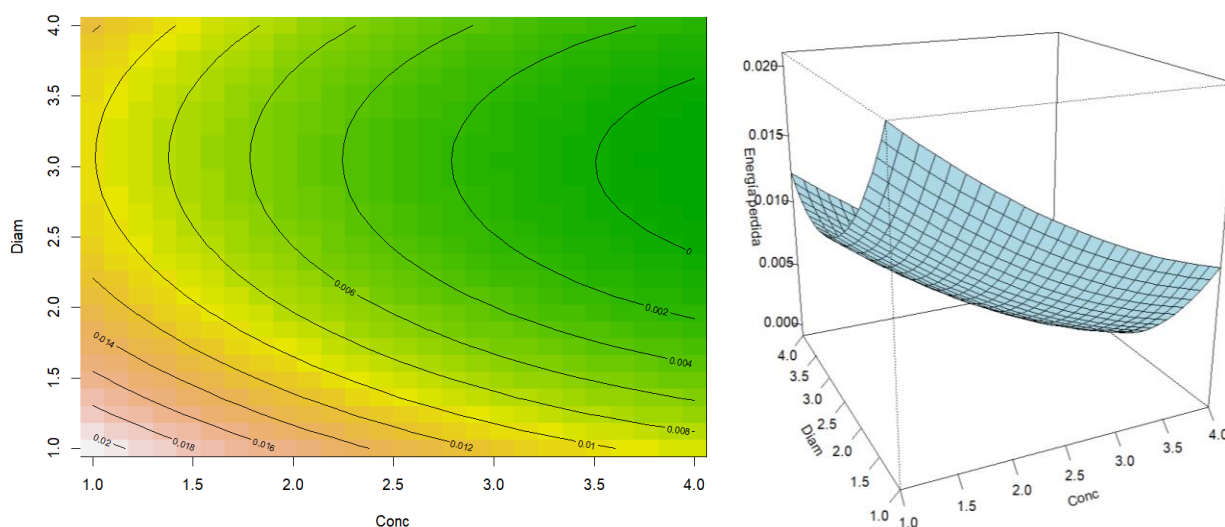


Figura 11. Superficie de respuesta para lámpara B.

Las regresiones desarrolladas para ambas fuentes de luz se enfocan exclusivamente en encontrar puntos óptimos de pérdidas de energía en forma lumínica, sin considerar la eficiencia del proceso en términos de degradación. Si bien el análisis permite establecer el efecto de las variables sobre la energía perdida, no garantiza que las condiciones óptimas desde el punto de vista energético coincidan con aquellas que puedan maximizar la eliminación del contaminante. En algunos casos, se ha observado que a concentraciones menores se obtiene degradaciones similares que al duplicar la dosis de TiO_2 [8], o de manera contraria, al aumentar la concentración puede llegar a ser

contraproducente y reduce la tasa efectiva de degradación [25,26,27]. Es fundamental considerar que una menor pérdida de energía no implica necesariamente un mejor desempeño del sistema en términos de degradación del contaminante, en su lugar, el sistema requiere de un balance entre las diferentes variables para encontrar un punto óptimo de operación en base al enfoque que sea requerido.

3.5. Análisis VRPA

La implementación del modelo permitió obtener los resultados para la VRPA como se muestran en la tabla 7. En la figura 12 se observa el comportamiento del modelo para las 4 concentraciones de TiO_2 , en función del diámetro del cuerpo acuoso y la VRPA. Se evidencia un comportamiento creciente del valor de VRPA conforme se incrementa el espesor de la capa líquida, lo que sugiere que una mayor dosis fotónica es absorbida cuando el medio posee un mayor espesor óptico.

El resultado es consistente con el principio de atenuación de la ley de Beer-Lambert, donde la probabilidad de absorción de los fotones aumenta en medida de la distancia recorrida en un medio dispersivo. Esto se confirma en el diseño donde a un mayor diámetro, la captura de fotones es mayor [25,35]. Sin embargo, a medida que el diámetro aumenta, la pendiente de las curvas disminuye, indicando una tendencia a un valor más constante, esto se evidencia de manera más clara en la curva de la concentración de 1 g/L. Esta tendencia a un valor constante se incrementa a medida que la concentración de catalizador siga aumentando, ya que aunque las partículas de TiO_2 absorban y dispersen de manera intensa cerca de la fuente de luz, estas poseen un valor máximo de cantidad de energía en forma de fotones que pueden absorber, donde su cantidad de sitios activos permanecerá constante [17]. Además, este comportamiento puede atribuirse al efecto denominado sombreado interno o efecto de pantalla, el cual se encuentra presente en sistemas que

contienen partículas en suspensión con una alta capacidad de absorción de fotones como el TiO_2 . Este fenómeno provoca que, a medida que aumenta la concentración de catalizador o el espesor del medio, los fotones incidentes sean absorbidos en su mayoría en las capas externas, reduciendo la cantidad de fotones que penetran el volumen del medio. En consecuencia, el VRPA no incrementa de manera proporcional al incremento de diámetro y concentración de catalizador, lo que sugiere que existe un valor óptimo del grosor óptico, el cual varía con la carga de TiO_2 [36,37].

Tabla 7. Simulación para VRPA a diferentes concentraciones de TiO_2 .

Concentración TiO_2 (g/L)	Diámetro (mm)	μ_e (m^{-1})	VRPA (W m^{-3})
0.1	20	13	157.544
0.1	30	13	225.629
0.1	45	13	316.314
0.1	60	13	395.012
0.3	20	39	395.012
0.3	30	39	522.969
0.3	45	39	659.976
0.3	60	39	752.259
0.5	20	65	558.371
0.5	30	65	694.784
0.5	45	65	815.474
0.5	60	65	881.55
1	20	130	783.25
1	30	130	881.55
1	45	130	942.712
1	60	130	967.245

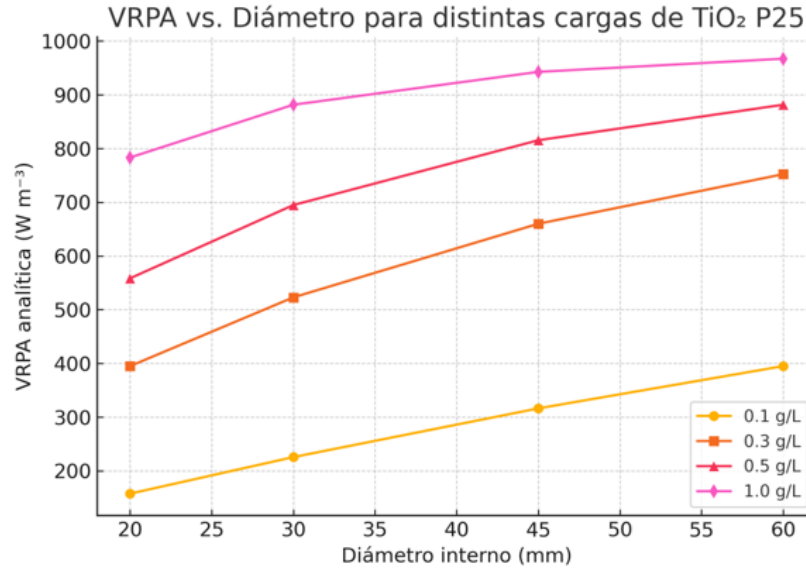


Figura 12. VRPA contra variación de diámetro a diferentes cargas de TiO₂.

3.6. Análisis energético EEO

Mediante el indicador EEO (Electrical Energy per Order), se llevó a cabo un análisis energético del proceso fotocatalítico, evaluando su eficiencia en el consumo energético en relación con la degradación del contaminante. Este indicador (Ec. (14)), se calculó mediante parámetros operativos del sistema como la potencia eléctrica consumida por la bomba, lámparas UV (A y B), así como el tiempo de operación y concentraciones iniciales y finales del contaminante, permitiendo cuantificar la viabilidad energética del proceso [39].

$$EEO [kWh m^{-3} orden^{-1}] = \frac{P [kW] t [h]}{V [m^3] \log_{10} \left(\frac{C_0}{C_f} \right)} \quad (14)$$

Para la bomba, se tomó una potencia hidráulica de 3 W con una eficiencia aproximada del 30%. Se emplearon las concentraciones de degradación del diclofenaco para ambas lámparas, presentes en la figura 5. Los resultados del indicador EEO para ambas lámparas A y B, se indican en las ecuaciones 15 y 16 respectivamente. Estudios previos han reportado valores del indicador EEO mucho más bajos para tratamientos fotocatalíticos, con valores aproximados entre 1-50 kWh m⁻³

orden⁻¹ [39,40]. Ambas lámparas obtuvieron un valor de EEO relativamente alto en comparación al encontrado en procesos similares. Sin embargo, se encuentra dentro de un margen aceptable, el cual sugiere que el sistema puede ser sometido a una optimización para un mayor aprovechamiento de la energía lumínica, disipación del calor y eficiencia en la degradación. Cabe resaltar, que el sistema con la lámpara B posee una eficiencia de degradación mejor que la lámpara A, por lo que se le atribuye una mejor eficiencia energética y de degradación del DCF.

$$EEO_A = 57.4 [kWh\ m^{-3}orden^{-1}] \quad (15)$$

$$EEO_B = 42.06 [kWh\ m^{-3}orden^{-1}] \quad (16)$$

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran la estabilidad de la fuente de luz durante todo el periodo de operación de las pruebas, manteniendo la intensidad de energía lumínica emitida al ambiente dentro de un rango constante con una varianza mínima entre la toma de datos donde durante los 90 minutos de operación. Adicionalmente, se evidencia que factores como el aumento de la concentración de TiO₂ o el espesor de la solución en suspensión, afectan directamente reduciendo la cantidad de energía pérdida.

Las pruebas de espectroscopia UV-Vis confirmaron la capacidad del sistema para degradar eficientemente el DCF, donde a las condiciones de operación establecidas, se logró obtener una degradación eficaz de hasta el 72% del contaminante, empleando la lámpara B. Sin embargo, las pruebas realizadas en el reactor de contraste evidenciaron una degradación mucho más baja para ambas lámparas, especialmente para la lámpara B, este comportamiento puede atribuirse al espectro reducido de emisión de esta fuente de luz y el espesor de la capa del reactor de contraste,

afectando de manera significativa la degradación del sistema. No se evidencia que, frente a una menor dosis fotónica absorbida, la degradación del contaminante se vea favorecida.

Los análisis estadísticos evidenciaron un efecto directo de los factores sobre la variable de respuesta, con un modelo que se ajusta de manera adecuada y permite analizar el sistema con precisión. El tipo de lámpara empleado posee el mayor efecto sobre la dosis fotónica absorbida del sistema; la concentración de catalizador y el espesor de las capas también poseen un efecto significativo. Además, las interacciones entre factores fueron altamente significativas, indicando que, para una posible optimización del proceso en términos de eficiencia energética por la fuente de luz, se deben tener en cuenta factores destacables como la dosis de catalizador, espesor de la capa acuosa y el tipo de fuente de luz empleado. La simulación de VRPA refuerza el comportamiento del TiO_2 frente a un aumento de opacidad del medio en la cantidad de fotones absorbidos por la suspensión.

Referencias

1. Nawaz, R., Hanafiah, M., Sakawi, Z., Baki, Z., Abidin, S., Anjum, M., Ismail, A., Arshad, U. (2025). A review of the defective TiO₂ materials-based photocatalysis for environmental remediation: exploring the nexus between light wavelength and energy consumption. *Applied Energy*, 393. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2025.126143>
2. Priya, A.K., Gnanasekaran, L., Rajendran, S., Qin, J., Vaseeghian, Y. (2022). Occurrences and removal of pharmaceutical and personal care products from aquatic systems using advanced treatment. *Environmental Research*, 204. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112298>
3. Alvares, S., Ribeiro, R.S., Gomes, H.T., Sotelo, J.L., Garcia, J. (2015). Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. *Chemical Engineering Research and Design*, 95. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.11.001>
4. Kumar, A., Patra, C., Rajendran, H.K., Narayanasamy, S. (2022). Activated carbon-chitosan based adsorbent for the efficient removal of the emerging contaminant diclofenac: Synthesis, characterization and phytotoxicity studies. *Chemosphere*, 307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135806>
5. Zawieja, I., Lobos, E., Bajkacz, S., Dacewicz, E., Wilk, J. (2025). Determination of the effect of active exposure to low-frequency ultrasonic field for the removal of pharmaceutical residues from sewage sludge using liquid chromatography. *Desalination and Water Treatment*, 322. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101068>
6. Almomani, F., Bhosale, R., Khraisheh, M., Kumar, A., Kennes, C. (2018). Mineralization of dichloromethane using solar-oxidation and activated TiO₂: Pilot scale study. *Solar Energy*, 172, 116-127. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.042>

7. Bhadra, B., Seo, P., Jhung, S. (2016). Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. Chemical Engineering Journal, 301, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.143>
8. Diaz-Angulo, J., Lara-Ramos, J., Mueses, M., Hernández-Ramirez, A., Puma, G.L., Machuca-Martínez, F. (2020). Enhancement of the oxidative removal of diclofenac and of the TiO₂ rate of photon absorption in dye-sensitized solar pilot scale CPC photocatalytic reactors. Chemical Engineering Journal, 381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122520>
9. Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. Surface Science Reports, 66, 185-297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
10. Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. Water Research, 79, 128-146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
11. Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature, 238, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
12. Cabrera, A., Martínez, A., Bertakis, Y., Xekoukoulotakis, N., Agüera, A., Sánchez, J. (2019). TiO₂ photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. Water Research, 166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115037>
13. Rapto, I., Kosma, C., Albanis, T., Konstantinou, I. (2023). Solar photocatalytic degradation of inherent pharmaceutical residues in real hospital WWTP effluents using titanium dioxide on a CPC pilot scale reactor. Catalysis Today, 423. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.026>

14. Vinu, R., Polisetti, S., Madras, G. (2010). Dye sensitized visible light degradation of phenolic compounds. Chemical Engineering Journal, 165, 784-797.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.018>
15. Pourkodee, D., Sailatha, E., Deves, D.R. (2024). Augmented photocatalytic degradation of diclofenac by a novel TiO₂-Chitosan-Bocalanine-Ni hybrid material under illumination of various light sources. Inorganic Chemistry Communications, 165.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112519>
16. Moctezuma, E., Leyva, E., Lara-Pérez, C., Noriega, S., Martínez-Richa, A. (2020). TiO₂ Photocatalytic Degradation of Diclofenac: Intermediates and Total Reaction Mechanism. Top Catal 63, 601–615. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01262-7>
17. Reza, K.M., Kurny, A. & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. Appl Water Sci 7, 1569–1578.
<https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
18. Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V. (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. Journal of Hazardous Materials, 89, 303-317. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00329-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6)
19. Da Costa Filho, M., Vilar, J.P. (2020). Strategies for the intensification of photocatalytic oxidation processes towards air streams decontamination: A review. Chemical Engineering Journal, 391. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123531>
20. Yusuf, A., Garlisi, C., Palmisiano, G. (2018). Overview on microfluidic reactors in photocatalysis: Applications of graphene derivatives. Catalysis Today, 315, 79-92.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.041>

21. Da Costa Filho, M., Araujo, L.P., Padrão, P., Boaventura A.R., Dias, M., Lopes, L, Vilar, J.P. (2019). Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a mili-photoreactor for n-decane oxidation at gas pase. Chemical Engineering Journal, 366, 560-568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.122>
22. Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A. (2007). A review of intensification of photocatalytic processes. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 46, 781-789. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.012>
23. Permana, M., Takei, T., Khatun, A., Eddy, D., Saito, N., Kumada, N. (2024). Effect of wavelength in light irradiation for Fe²⁺/Fe³⁺ redox cycle of Fe₃O₄/g-C₃N₄ in photocatalysis and photo-Fenton systems. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 457. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115876>
24. Eddy, D., Nurcyamsiah, D., Permana, M., Solihudin, A., Noyivanti, I. (2022). Green production of zero-valent iron (ZVI) using tea-leaf extracts for fenton degradation of mixed rhodamine B and methyl orange dyes. Materials, 15, 322. <https://doi.org/10.3390/ma15010332>
25. Mikhaylov, R., Lavrik, P., Kuznetsov, V., Glazkova, N. (2022). Spectral dependence of UV light penetration into powder TiO₂ anatase. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 430. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113954>
26. Muruganandham, M., Shobana, N., Swaminathan, M. (2006). Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.09.052>
27. Reza, K.M., Kurny, A., Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. Appl Water Sci 7, 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>

28. Mark, H., Workman, J. (2018). Chapter 9 - Experimental Designs, Part 2: One-Way ANOVA[☆]. *Chemometrics in Spectroscopy* (Second Edition), 63-68. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805309-6.00009-X>
29. Ramachandran, P., Surve, A., Patel, S., Bavishi, M., Joshi, A. (2025). A Synergistic Approach to Analysis of Variance (ANOVA) Problem-Solving Using Machine Learning. In: Iglesias, A., Shin, J., Patel, B., Joshi, A. (eds) *Information Systems for Intelligent Systems*. ISBM 2024. Lecture Notes in Networks and Systems, vol 1255. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-96-1747-0_35
30. Eltaweel, M., Heggy, A.H., Yaseen, Z.M., Alawi, O.A., Falah, M.W., Hussein, O.A., Ahmed, W., Homod, R.Z., Abdelrazek, A.H. (2022). Application of the ANOVA method in the optimization of a thermoelectric cooler-based dehumidification system. *Energy Reports* 8:10533–10545. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.08.193>
31. Garofalo S., Giovagnoli S., Orsoni M., Starita F., Benassi M. (2022). Interaction effect: Are you doing the right thing?. *PLOS ONE* 17(7): e0271668. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0271668>
32. Juarros-Basterretxea, Joel & Aonso-Diego, Gema & Postigo, Álvaro & Montes-Álvarez, Pelayo & Aller, Álvaro & García-Cueto, Eduardo. (2024). Post-hoc tests in one-way ANOVA: The case for normal distribution. *Methodology European Journal of Research Methods for the Behavioral and Social Sciences*. 20. 84-99. <https://doi.org/10.5964/meth.11721>
33. Balenzategui, J. L., Molero, M., Silva, J. P., Fabero, F., Cuenca, J., Mejuto, E., & De Lucas, J. (2022). Uncertainty in the Calibration Transfer of Solar Irradiance Scale: From Absolute Cavity Radiometers to Standard Pyrheliometers. *Solar*, 2(2), 158-185. <https://doi.org/10.3390/solar2020010>

34. Rodrigues, A. C.. (2021). Response Surface Analysis: A Tutorial for Examining Linear and Curvilinear Effects. *Revista De Administração Contemporânea*, 25(6), e200293. <https://doi.org/10.1590/1982-7849rac2021200293.en>
35. Aguado, M.A., Anderson, M.A., Hill, C.G. (1994). Influence of light intensity and membrane properties on the photocatalytic degradation of formic acid over TiO₂ ceramic membranas. *Journal of Molecular Catalysis*, 89, 165-178. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)E0282-L](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)E0282-L)
36. Salaices, M & Serrano, Benito & de Lasa, Hugo. (2002). Experimental evaluation of photon absorption in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Chemical Engineering Journal*. 90. 219-229. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00037-2)
37. Moreira, J., Benito, S., Ortiz, A., Lasa, H. (2010). Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor Using Monte Carlo Simulations and Macroscopic Balance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49. <https://doi.org/10.1021/ie100374f>
38. Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Alfano, O.M. (2005). Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44. <https://doi.org/10.1021/ie050365y>
39. Keen, O., Bolton, J., Litter, M., Bircher, K., Oppenländer, T. (2018). Standard reporting of Electrical Energy per Order (E_{EO}) for UV/H₂O₂ reactors (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 90. 1487-1499. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0603>
40. Mehling, S., Schnabel, T., & Londong, J. (2022). Investigation on Energetic Efficiency of Reactor Systems for Oxidation of Micro-Pollutants by Immobilized Active Titanium Dioxide Photocatalysis. *Water*, 14(17), 2681. <https://doi.org/10.3390/w14172681>