



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**Diseño, construcción y puesta en marcha de una
planta solar de degradación fotocatalítica
de aguas contaminadas**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA – SOLAR FOTO TÉRMICA

P R E S E N T A:

El M. en Ing. Iván Salgado Tránsito

Tutor de Tesis:

Dr. Antonio E. Jiménez González.

Temixco, Morelos, Agosto 2011



Centro de Investigación en Energía
UNAM

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Claudio Alejandro Estrada Gasca.

Secretario: Dr. Antonio Esteban Jiménez González.

1^{er.} Vocal: Dra. María Teresa Orta Ledesma.

2^{do.} Vocal: Camilo Alberto Arancibia Bulnes.

3^{er.} Vocal: Dr. Erick Roberto Bandala González.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA, TEMIXCO MORELOS.

TUTOR DE TESIS:

ANTONIO E. JIMÉNEZ GONZÁLEZ



FIRMA

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Investigación en Energía, por la oportunidad de recibir una educación de excelencia

Agradezco de manera especial al Dr. Antonio E. Jiménez González por el apoyo brindado durante todo este trabajo. Por su dirección y consejos como tutor de la tesis.

Al Dr. Claudio A. Estrada Gasca porque sin su gran visión, esfuerzo y capacidad de gestión, este proyecto no tendría los alcances que ahora tiene.

Al Dr. Camilo A. Arancibia Bulnes por resolver mis dudas; apoyar, orientar y corregir mi labor de investigación.

A la Dra. María Teresa Orta Ledesma y al Dr. Erick R. Bandala González por revisar y comentar mi trabajo de Tesis.

Al Ing. Rogelio Moran Elvira por su apoyo técnico en la manufactura de los reactores fotocatalíticos; al Ing. Jesús Quiñones Aguilar por su apoyo técnico en plataforma solar y medición de radiación UV; al Ing. Alfredo Quiroz Ruiz por su apoyo en el mantenimiento y reparación de los equipos informáticos y al Dr. Carlos A. Pérez Rábago por su asesoría en LabView.

Al Ing. Francisco Payan por su enorme esfuerzo en el desarrollo del catalizador inmovilizado. A los Ing. Erick Aranda e Isaac Santana por su ayuda durante la fabricación del reactor fotocatalítico FH-CPC-2x. A los Ing. Cesar Pérez y Eduardo Irragori por su trabajo con el reactor fotocatalítico CADOX. Al Dr. Carlos Pineda por su trabajo en la reactivación del fotocatalizador así como por sus consejos y comentarios al proyecto de tesis.

A los Ing. Tenoch González, Emanuel Hernández y Sergio Velázquez por su apoyo en momentos cruciales cuando el trabajo requería de manos extras. A la M. C. Ma. L. Ramón García por el análisis de XRD.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la asignación de la Beca de Doctorado **165713** y por el financiamiento a la investigación a través de los proyectos CONACYT 49895-Y, Red de Fuentes de Energía 125163 y “Laboratorios Nacionales de Concentración Solar y Química Solar 56918 Etapa II”. Así mismo mi reconocimiento a la DGAPA-UNAM por su apoyo a través del proyecto PAPIIT IN112011.

DEDICATORIA.

A Dios Todopoderoso a quien debo la vida y todo lo bueno que hay en mí.

A mi Padre Saúl Salgado Cortes, quien me dio lo mejor, cariño, y justo ahora lucha por recuperar su salud.

A mi Madre Enedina Transito Alejo por cuidar, alimentar y proteger de mi; siempre has estado para apoyarme en los momentos más difíciles.

A mis Hermanos Jorge Arturo, Luis y Roció, por ayudarme siempre y crecer conmigo.

A mi esposa Lucero Paredes Trejo, quien durante este doctorado ha enfrentado valerosamente 3 operaciones, te quiero.

A mis hijos Katheryne, Juan Daniel, y al bebe que viene en camino, son un especial tesoro.

A todos los Salgados y Transitada, en especial a mis abuelos.

A todos aquellos que me han ayudado de mil formas, gracias!!!

RESUMEN

En México, únicamente el 35 % de las aguas municipales y el 18% de aguas industriales residuales reciben algún tipo de tratamiento, generalmente de tipo biológico [CONAGUA, 2010]. En contraste, la cantidad de contaminantes persistentes a los métodos convencionales de tratamiento van en aumento. Esto obliga al desarrollo de nuevas técnicas de tratamiento para combatir el problema creciente de la contaminación del agua. Una novedosa alternativa para el tratamiento de contaminantes orgánicos en el agua lo constituye la fotocatalisis. La fotocatalisis se entiende como la aceleración de una reacción química por la presencia de un catalizador fotosensible (fotocatalizador). Esta técnica de tratamiento de agua pertenece al grupo de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA) que se caracterizan por la producción de especies de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet), los cuales son fuertes agentes oxidantes capaces de atacar la materia orgánica y degradarla.

Durante este proyecto de tesis se presenta el desarrollo de una Planta Solar Fotocatalítica para el Tratamiento de Aguas Residuales (PSFTAR), la cual es parte del proyecto de Laboratorios Nacionales de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar (LNSCSyQS) financiado por el CONACYT y la UNAM. El desarrollo de la planta involucra tanto el diseño, fabricación y puesta en marcha de 3 reactores para fotocatalisis heterogénea con TiO_2 manufacturados en el CIE-UNAM, como la implementación de 3 equipos comerciales adquiridos a la empresa española Ecosystem. De los dispositivos construidos en el Taller Mecánico del CIE, 2 son prototipos de 1m^2 integrados por colectores solares CPC de 1 y 2 soles de concentración y un tercer reactor de 7.68m^2 integrado por 32 colectores solares CPC de 2 soles de concentración y un sistema de sensores para medición en tiempo real de pH, Oxígeno disuelto (OD), Temperatura (T), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y de flujo. De los 3 equipos comerciales, 2 son para reacciones de Foto-Fenton y 1 para fotocatalisis con TiO_2 ; en este momento solo se encuentra en operación la planta piloto de procesos foto-Fenton acoplado a un reactor biológico (4m^2).

Con el propósito de evaluar el desempeño de cada uno de los reactores fotocatalíticos, se realizaron procesos de degradación fotocatalítica tanto en fase homogénea (foto-Fenton) como en fase heterogénea con TiO_2 para lo cual en ambos casos se utilizó el plaguicida carbarilo como contaminante modelo. En el caso específico de fotocatalisis con TiO_2 , se trabajó en la inmovilización del fotocatalizador por la técnica de depósito químico sol-gel sobre tubos de vidrio pyrex, el cual seguidamente se utilizó en los reactores fotocatalíticos anteriormente mencionados. Para la fotocatalisis por medio de procesos foto-Fenton se utilizó sulfato de hierro como reactivo de Fenton. Para el estudio analítico de los procesos de degradación fotocatalítica se evaluaron parámetros experimentales tales como contaminante remanente en la solución por medio de espectrofotometría UV-VIS y carbono orgánico total (COT), y adicionalmente se determinaron demanda química de oxígeno (DQO), OD, pH, y temperatura de la solución.

Para completar los estudios de caracterización, se llevó a cabo un estudio de la cinética de degradación por medio del cual se analizó el comportamiento de velocidad de la degradación fotocatalítica del carbarilo en función del tiempo de exposición, concentración solar en el intervalo de 1 a 2 soles de concentración y energía acumulada. Punto de partida de este estudio fue el modelo de Langmuir-Hinshelwood y la aproximación de una cinética de pseudo-primer

orden. Por medio de esta aproximación se calcularon las constantes cinéticas de pseudo-primer orden k_0 (min^{-1}) y la constante aparente de primer orden k' ($\text{kJ}^{-1} \text{L}$)^{1/2}.

Los resultados obtenidos con los reactores fotocatalíticos, tanto construidos como adquiridos, permiten predecir un buen desempeño tanto a nivel prototipo, como a nivel de planta fotocatalítica. A nivel prototipo, mediante fotocátalisis con TiO_2 fue posible degradar el 100 % de 35 mg/l de carbarilo en 215 minutos manejando un volumen de 30 litros; mientras que por foto-Fenton se degradó el 100% de 35 mg/l de carbarilo en 30 minutos operando con un volumen de 60 litros. A nivel de planta, al integrar los diferentes reactores fotocatalíticos con los que se cuenta, en este momento se dispone de una capacidad de área de captación de 32 m² y de volumen a degradar de 240 l en un período de exposición a la radiación solar menor a 3.5 horas.

Contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción.	1
1.2 Plantas solares fotocatalíticas para tratamiento de agua.	2
1.3 Reactores fotocatalíticos que usan radiación solar.	6
1.3.1 Reactores fotocatalíticos con concentración solar	6
1.3.2 Reactores fotocatalíticos sin concentración solar.	7
1.3.3 Concentrador Parabólico Compuesto.	8
1.3.4 Antecedentes en el CIE-UNAM	10
1.4 Fotocatálisis con TiO ₂	11
1.5 Proceso Foto-Fenton.	12
1.6 Objetivos y metas del proyecto.	13
1.6.1 Objetivo general.	13
1.6.2 Objetivos específicos.	13
1.6.3 Metas.	13
1.7 Hipótesis.	14
1.8 Justificación.	14
CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS TEÓRICOS.	17
2.1 Reactores fotocatalíticos integrados con colectores Cilindro Parabólico Compuesto (CPC).	17
2.2 Diseño de plantas solares fotocatalíticas.	21
2.3 Reacción fotocatalítica con TiO ₂	24
2.3.1 Excitación del fotocatalizador de TiO ₂ y generación de radicales hidroxilo OH [*]	24
2.4 Procesos de Fenton y Foto-Fenton	28
2.4.1 Reacciones de Fenton	28
2.4.2 Reacciones foto-Fenton	29
2.5 Estudio cinético de la reacción fotocatalítica de TiO ₂	30
2.5.1 Modelos cinéticos de una reacción fotocatalítica de TiO ₂	30
2.5.2 Parámetros que influyen en la cinética y el mecanismo de reacción de un proceso fotocatalítico.	36
2.6 El plaguicida Carbarilo.	42
CAPÍTULO 3. SECCIÓN EXPERIMENTAL.	47
3.1 Descripción del equipo analítico.	47
3.1.1 Analizador de Carbono Orgánico Total.	47
3.1.2 Sensor de DQO y COT.	47
3.1.3 Sensor de pH y Temperatura.	47
3.1.4 Sensor de Oxígeno Disuelto.	48
3.1.5 Espectrofotómetro Shimadzu 1601 UV-VIS.	48
3.1.6 Radiómetro UV.	48
3.2 Preparación del fotocatalizador.	49
3.2.1 Preparación de la solución precursora.	49
3.2.2 Inmovilización del fotocatalizador de TiO ₂ sobre tubos de vidrio.	49
3.3 Metodología utilizada para evaluar el proceso de degradación fotocatalítica de carbarilo.	51

3.3.1	Reactivos.....	51
3.3.2	Pruebas de degradación fotocatalítica de carbarilo a nivel prototipo.	52
CAPÍTULO 4. DISEÑO Y FABRICACIÓN DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS A NIVEL PROTOTIPO.		
		53
4.1	Diseño de herramientas para fabricar colectores CPC	53
4.2	Prototipos de Reactores Fotocatalíticos.	54
4.2.1	Colector CPCM para fotocatálisis con TiO ₂	54
4.2.2	Reactores prototipo con CPC de 1 y 2 soles de concentración y 1 m ² de área de apertura.....	55
4.3	Reactor fotocatalítico a nivel prototipo con colectores CPC de 2 soles y 7.68 m ² de área de captación.	57
4.3.1	Base e inclinación del reactor fotocatalítico	58
4.3.2	Fabricación de módulos para captación de la radiación solar.....	60
4.3.3	Diseño hidráulico del reactor fotocatalítico.....	63
4.3.4	Instrumentación del reactor fotocatalítico integrado con CPC de 2 soles	66
4.3.5	Ensamblaje del reactor fotocatalítico FH - CPC-2X a nivel prototipo	67
4.4	Reactores fotocatalíticos comerciales	70
4.4.1	Reactor fotocatalítico para fotocatálisis con TiO ₂ a nivel piloto	70
4.4.2	Colector solar para proceso foto-Fenton a nivel piloto.....	70
4.4.3	Reactor fotocatalítico para proceso foto-Fenton acoplado a reactor biológico	71
CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL DISEÑO DE LA PLANTA SOLAR FOTOCATALÍTICA		
		73
5.1	Resultados de diseño de la planta solar fotocatalítica para el tratamiento de aguas residuales.....	73
5.2	Instrumentación y sistema de sensores en línea en la PSFTAR.....	77
5.3	Perspectiva de la PSFTAR en el CIE UNAM.....	78
5.4	Propuesta de una planta fotocatalítica de mayor tamaño.	79
CAPÍTULO 6. RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL PLAGUICIDA CARBARILO.		
		83
6.1	Estudios de fotodegradación a nivel prototipo.....	83
6.1.1	Efecto de la concentración del contaminante y concentración solar.	83
6.1.2	Efecto de la concentración solar.	85
6.1.3	Determinación de la cinética de degradación fotocatalítica en función de la concentración solar.....	86
6.2	Estudio de degradación a nivel de planta piloto utilizando el reactor fotocatalítico con CPC de 2 soles.	91
6.3	Estudio a nivel de planta piloto: Reactor foto-Fenton CADOX.	96
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....		
		99
7.1	Conclusiones.	99
7.2	Perspectivas.....	101
REFERENCIAS.....		
		103

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Primeras Plantas fotocatalíticas, a) Planta de Cilindro-Parabolica en USA, b) Planta tipo DSSR en Alemania, c) Planta tipo TFFBR en Túnez, d) Planta tipo CPC en España.	3
Figura 1.2. Plantas comerciales para tratamiento de agua basadas en el proceso foto-Fenton.	4
Figura 1.3. Reactores fotocatalíticos con concentración del tipo a) CP -1 eje, b) CP-2 ejes.	6
Figura 1.4. Reactores solares a) Placa plana hueca, b) reactor tubular, c) placa plana recubierta.	7
Figura 1.5. Reactores solares a) Placa plana, b) Lecho fijo c) lecho fijo cascada.	8
Figura 1.6. Reactor solar fotocatalítico tipo CPC.	9
Figura 1.7. Reactores fotocatalíticos DICEF 1 y 2 construidos en el CIE-UNAM.	10
Figura 2.1. a) Ilustración de una razón de concentración solar de 100 soles b) Esquema de un colector CPC, parámetros que definen la razón de concentración, área de apertura (A_a) y área del receptor A_r	18
Figura 2.2. Diseño de un concentrador CPC de 2.2 soles ilustrando la involuta, los segmentos de parábola y el receptor cilíndrico.	19
Figura 2.3. Diseño matemático de los CPC con concentraciones de a) 1.0, y b) 2.0 soles de concentración después del truncamiento.	20
Figura 2.4. Diagrama de una planta solar fotocatalítica que opera con polvos de TiO_2 [Blanco et al, 1999].	22
Figura 2.5. Diagrama de una planta de tratamiento de agua basada en el proceso foto-Fenton [Blanco et al, 2007].	23
Figura 2.6. Diagrama de una planta de tratamiento de agua basada en el proceso foto-Fenton acoplado a un reactor biológico [Malato et al, 2007a].	24
Figura 2.7. Procesos físico-químicos básicos que ocurren durante la fotocatalisis con TiO_2	26
Figura 2.8. a) Modelo molecular para simular la interacción entre la superficie de una partícula de anatasa TiO_2 en la dirección (101) y las moléculas de agua [Sumita et al, 2010] y b) mecanismos de formación del radical hidroxilo ($Ti-OH\bullet$) en la superficie del catalizador [Savory et al, 2011].	27
Figura 2.9. Efecto de la concentración inicial de contaminante en la velocidad de la degradación fotocatalítica.	31
Figura 2.10. a) Constante cinética de la degradación fotocatalítica de carbarilo k_0 ($C_0 = 35$ mg/l); b) constante de degradación de carbarilo de primer orden k'	35
Figura 2.11. Patrón de difracción de la fase cristalina anatasa [Gelover et al, 2004].	36
Figura 2.12. Estructura cristalina de las fases de TiO_2 , a) Rutilio, b) anatasa [Bermudez, 2010].	37
Figura 2.13. El potencial redox para varios procesos de oxidación y reducción que ocurren en la superficie del TiO_2 a un pH de 7 [Fujishima, 2002].	38
Figura 2.14. Variación de la velocidad de la degradación fotocatalítica en función de la concentración de fotocatalizador.	39
Figura 2.15. Efecto de la temperatura en la velocidad de la degradación fotocatalítica [Herrmann, 2005].	40
Figura 2.16. Efecto de la adición de oxígeno molecular sobre la velocidad de la degradación fotocatalítica.	40
Figura 2.17. Variación de la degradación fotocatalítica de 25 mg/l de colorante en función del número de Reynolds (Re).	42

Figura 2.18. Estructura y propiedades químicas de la molécula de 1-naftilmetilcarbamato (carbarilo).....	43
Figura 2.19. Sub productos de la degradación fotocatalítica de carbarilo [Pramauro et al, 1997]....	44
Figura 3.1 Diagrama de bloques proceso de depósito químico sol-gel de películas de TiO ₂ tanto para sustratos de vidrio con geometría horizontal como con geometría cilíndrica.....	50
Figura 3.2. a) Arreglos de 6 tubos recubiertos de una película delgada de TiO ₂ y b) soporte de aluminio para tubos recubiertos con TiO ₂	51
Figura 4.1. Troquel de Hierro- Zamack.	53
Figura 4.2. a) Roladora de 3” y b) roladora de 1 ¼” para rectificación de las secciones parabólica e involuta de la superficie reflectiva de los colectores CPC	54
Figura 4.3. Fotografía del CPCM fabricado en el CIE-UNAM.....	55
Figura 4.4. Diseño de reactores solares prototipo de a) 1 sol, b) 2 soles.	56
Figura 4.5. Fotografía de los captadores solares fabricados en el CIE-UNAM: 1 sol (derecha) y 2 soles (izquierda).	57
Figura 4.6. Ángulo de incidencia de la radiación directa sobre el área de apertura del CPC.....	58
Figura 4.7. Intervalo de trabajo de un CPC de 2 soles para el día 21 de diciembre en el CIE-UNAM.	59
Figura 4.8. Diseño de la estructura de soporte del reactor Fotocatalítico.....	60
Figura 4.9. a) Diseño matemático de un CPC de 2 soles, b) canales CPC de 2 soles en lámina de aluminio, c) vista superior de los canales CPC y d) armado del CPC mediante pestañas.....	61
Figura 4.10. a) Diseño del modulo de 8 CPC de 2 soles; b) Módulos fabricados con marco de acero inoxidable.	63
Figura 4.11. Esquema del sistema hidráulico y de sensado del reactor fotocatalítico FH-CPC-2x.	66
Figura 4.12. Fotografía del sistema hidráulico y de sensores del reactor FH-CPC-2x.....	67
Figura 4.13. Diseño integrado del reactor FH-CPC-2X.	68
Figura 4.14. Fotografía del reactor FH-CPC-2.x fabricado en el CIE-UNAM	68
Figura 4.15. Vista lateral del reactor fotocatalítico FH-CPC-2x durante la degradación de colorantes textiles.....	69
Figura 4.16. Colector solar de Ecosystem para fotocatálisis con TiO ₂	70
Figura 4.17. Planta piloto de proceso foto-Fenton acoplado a un reactor biológico, Ecosystem.71	
Figura 5.1. Diseño de la PSFTAR experimental (vista general).	74
Figura 5.2. Vista superior de la PSFTAR experimental.	75
Figura 5.3. PSFTAR en la plataforma solar II del CIE-UNAM.	76
Figura 5.4 Fotografía del sistema central de la red de sensores.	77
Figura 5.5. Esquema de la perspectiva de la Red de Sensores de la PSFTAR.	78
Figura 5.6. Esquema del diseño propuesto de una planta fotocatalítica a nivel industrial.	80
Figura 5.7. Vista lateral de una planta fotocatalítica a nivel industrial.	81
Figura 6.1. Degradación fotocatalítica del carbarilo (C/C ₀) en función del tiempo de exposición a la radiación utilizando colectores solares CPC de a) 1 y b) 2 soles de concentración para diferentes valores de concentración inicial de carbarilo 10 (▼), 25(▲), 35(●) y 50 (■) mg/l...83	
Figura 6.2. Curvas de degradación fotocatalítica del carbarilo (C/C ₀) en función la energía UV acumulada colectada para diferentes valores de concentración inicial: 10 (▼), 25(▲) y 35(●) mg/l al utilizar colectores solares CPC de a) 1 sol y b) 2 soles de concentración.	84

Figura 6.3. Velocidad inicial de la degradación fotocatalítica (r_0) en función de la concentración inicial de carbarilo al utilizar los colectores solares CPC de 1(■) y 2(●) soles de concentración, respectivamente.....	85
Figura 6.4. Degradación de 25 mg/l de carbarilo en función (a) del tiempo de exposición y (b) de la energía UV acumulada por litro cuando se utilizan colectores CPC de 1(■) y 2(●) soles de concentración.	86
Figura 6.5. Degradación fotocatalítica de carbarilo ($C_0 = 15$ mg/l) en función a) del tiempo de exposición y b) de la energía UV acumulada colectada para las diferentes razones de concentración solar 1(■), 1.5 (●), 1.75 (▲) y 2 (▼) soles. La irradiación local UV global se muestra en el gráfico insertado.	87
Figura 6.6 Constantes k_0 y k' en la degradación fotocatalítica de carbarilo ($C_0 = 15$ mg/l) para razones de concentración solar de 1 (■), 1.5 (●), 1.75 (▲) y 2 (▼) soles, a) análisis en función del tiempo de exposición a la radiación solar y b) de la energía UV acumulada colectada.	88
Figura 6.7. a) Variación de la constante de pseudo-primer orden en función de la razón de concentración solar ($C_0 = 15$ mg/l). b) Variación de la constante de pseudo-primer orden en función de la concentración inicial de carbarilo, para 1 sol (■) y 2 (●) soles de concentración. .	89
Figura 6.8. Degradación 35 mg/l del plaguicida (Sevin [®] 80%) bajo diferentes condiciones de oxidación.....	91
Figura 6.9. Variación del COT durante la degradación fotocatalítica de 35 mg/l de Sevin utilizando radiación UV/H ₂ O ₂ (▼) y UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (●).....	92
Figura 6.10. Demanda Química de Oxígeno durante la degradación fotocatalítica de 35mg/l de carbarilo.	93
Figura 6.11. Comportamiento del pH durante el proceso de degradación de 35 mg/l de Sevin. 94	
Figura 6.12. Variación del Oxígeno Disuelto (<i>Dissolved Oxygen</i>) durante la degradación 35 mg/l del plaguicida Sevin.....	95
Figura 6.13. Disminución de la concentración de carbarilo ($C_0 = 35$ mg/l, Sevin [®] 80%) remanente durante su degradación fotocatalítica utilizando la planta piloto CADOX.....	96
Figura 6.14. Cambio del COT durante la degradación fotocatalítica de 35 mg/L de Sevin [®] 80% utilizando la planta piloto CADOX.	97
Figura 6.15. a) Decrecimiento del pH e b) incremento de la temperatura durante el proceso de degradación fotocatalítica del carbarilo (35 mg/L; Sevin [®] 80%) utilizando la planta piloto CADOX.	97

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Parámetros operacionales de las principales platas fotocatalíticas del mundo.	5
Tabla 1.2. Reactores fotocatalíticos que operan con radiación solar como fuente de excitación..	9
Tabla 1.3. Cuadro comparativo de parámetros experimentales de reactores solares.....	10
Tabla 2.1. Poder de oxidación de diferentes especies oxidantes.	27
Tabla 2.2. Especificaciones y características de TiO ₂ comercial.	37
Tabla 2.3. Concentración de carbarilo en diferentes fuentes de agua.	44
Tabla 3.1. Resumen de parámetros experimentales.	52
Tabla 4.1. Resumen de parámetros de diseño de los reactores prototipo fabricados en el CIE-UNAM.	56
Tabla 4.2. Parámetros hidráulicos del reactor fotocatalítico CPC de 2 soles.	65
Tabla 4.3. Parámetros operacionales del reactor fotocatalítico FH-CPC-2X.	69
Tabla 4.4. Parámetros experimentales de los 3 reactores fotocatalíticos comprados a la empresa Ecosystem.	72
Tabla 6.1. Resumen los parámetros experimentales en la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo.	90
Tabla 6.2. Constante cinética k_0 del proceso de degradación fotocatalítica del carbarilo obtenida por otros grupos de investigación.	90

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN.

El agua es un elemento fundamental para la existencia de la vida en nuestro planeta. No solo debe de ser prioridad dotar del recurso hídrico a la sociedad, sino también asegurar su saneamiento al momento de ser devuelta al medio ambiente. La explotación excesiva por los sectores urbano, rural, industrial, agrícola, energético, etc. ha puesto en riesgo la seguridad hídrica del planeta; por lo tanto, es fundamental combatir su desabasto, desperdicio y contaminación de manera efectiva, teniendo especial cuidado en darle un uso racional y sustentable. Administrar de manera correcta un recurso limitado y esencial para nuestra sociedad requiere de un esfuerzo de todos los sectores.

La contaminación del agua se entiende como la adición de cualquier forma de materia y energía que modifique y altere las propiedades físicas, químicas y biológicas de la misma, de tal manera que produzca daños a ecosistemas que dependen directa o indirectamente de ella. Los contaminantes más comunes del agua son los nutrientes (nitratos y fosfatos), sedimentos, bacterias, virus y protozoarios, sustancias químicas orgánicas tóxicas, metales pesados y plaguicidas. Para identificar los contaminantes de mayor riesgo para la salud humana, la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los E.U.A. (US-EPA) ha establecido categorías de contaminantes tóxicos prioritarios a ser degradados [Hayward, 1999]. Estos son: plaguicidas, bifenilos policlorados, metales, otros inorgánicos (asbestos y cianuros), alifáticos halogenados, ésteres ftálicos, aromáticos monocíclicos (no incluye fenoles, cresoles niftalatos), éteres, fenoles, hidrocarburos aromáticos policíclicos y nitrosaminas.

Para disminuir los daños al medio ambiente ocasionados por los contaminantes y reutilizar parte de los grandes volúmenes de agua residual generados, se han desarrollado diferentes métodos de tratamiento de agua, los cuales se pueden clasificar en tres grupos: métodos primarios, secundarios y terciarios. Casi siempre existe un pre-tratamiento, el cual elimina los sólidos gruesos por la acción mecánica de una rejilla, la sedimentación de arena por el efecto de la gravedad, y la separación de aceites y grasas en la superficie del agua por la diferencia de densidades. Un proceso de tratamiento de agua contaminada comienza con los métodos primarios o físicos, cuyo objetivo es la reducción del contenido de sólidos en suspensión. A este grupo pertenecen la decantación, homogenización, coagulación, floculación, cribado y neutralización. La segunda fase del tratamiento de agua corresponde a los métodos secundarios o biológicos, donde el agua es sometida a la acción de microorganismos, los cuales se alimentan de las sustancias orgánicas disueltas en el agua. Por su naturaleza, los métodos biológicos pueden

ser aerobios (presencia de oxígeno) o anaerobios (ausencia de oxígeno). En algunos casos, después del tratamiento biológico, el agua es tratada con métodos terciarios o avanzados, los cuales son procesos físico-químicos cuyo objetivo es eliminar aquellos contaminantes sumamente difíciles de degradar por los métodos convencionales, también llamados contaminantes recalcitrantes. A este tercer grupo de métodos pertenece la destilación, congelación, intercambio iónico, procesos de membrana, electrodiálisis, y los Procesos de Oxidación Avanzada (POA).

La mayoría de las plantas convencionales tratadoras de agua operan con métodos primarios y secundarios por su bajo costo; sin embargo la existencia de contaminantes recalcitrantes muestra su ineficacia para eliminarlos. Es por ello que es necesario desarrollar nuevas técnicas de tratamiento de agua que complementen las técnicas convencionales. Una alternativa ambientalmente amigable para la eliminación de contaminantes recalcitrantes lo constituyen los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) [Suty, 2004]. Los POA son procesos que involucran la generación de especies de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (HO^*), con los cuales es posible mineralizar al 100 % varios compuestos orgánicos tóxicos y donde los subproductos generados pueden ser CO_2 , iones inorgánicos y agua. Los POA se clasifican en procesos homogéneos y heterogéneos. Al primer grupo pertenecen: la ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV), peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$); mientras que dentro del grupo de los procesos heterogéneos se encuentran: ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$), y fotocátalisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) [Blanco, 2002].

1.2 PLANTAS SOLARES FOTOCATALÍTICAS PARA TRATAMIENTO DE AGUA.

El primer diseño de planta fotocatalítica se desarrolló a finales de la década de los ochenta por iniciativa de la Agencia Internacional de Energía, los laboratorios SANDIA y el Instituto de Investigación en Energía Solar de USA. El proyecto consideraba una fase inicial a nivel de planta piloto y su posterior escalamiento a nivel industrial, sin embargo por razones desconocidas, el proyecto quedó inconcluso, completándose únicamente la primera parte. La planta piloto estaba conformada por un campo de colectores cilindro-parabólico (CP) con seguimiento en un eje y 50 soles de razón de concentración. El área total de captación solar fue de 465 m^2 [Pacheco et al, 1990]. De manera simultánea, en la Plataforma Solar de Almería (PSA) se desarrolló la segunda planta fotocatalítica integrada por colectores solares cilíndrico-parabólico con seguimiento en 2 ejes de tipo Helioman con un área de captación de 384 m^2 [Minero et al, 1993]. En ambos casos se utilizó TiO_2 Degussa P25 en suspensión como catalizador

Los sistemas basados en la tecnología del colector cilindro-parabólico mostraron pronto ciertas desventajas: su incapacidad para captar la radiación difusa, los complejos sistemas de seguimiento y las elevadas temperaturas de operación. En consecuencia, se optó por cambiarlos por sistemas de baja concentración. En 1999 un grupo de investigadores de la PSA desarrolló la planta experimental de detoxificación solar para tratamiento de cianuros ubicada en las instalaciones de la empresa. HIDROCEN S.L. en Madrid. Esta planta está conformada por 100 m^2 de colectores solares CPC de 1 sol y utiliza TiO_2 Degussa P25 como fotocatalizador [Blanco et al, 1999]. Del mismo modo, otro grupo de investigación instaló una planta piloto para el

tratamiento del agua residual de la fábrica de Volkswagen en Wolfsburg, Alemania. El agua es tratada en reactores fotocatalíticos del tipo *reactor plano de doble capa* (Double Skin Sheet Reactor, DSSR) después de un pre-tratamiento biológico. El área de captación solar es de 27.6 m² y se utiliza TiO₂ en suspensión como fotocatalizador [Diller et al, 1999]. Existe otra planta fotocatalítica construida en una fábrica textil en Menzel Temime, Túnez, la cual trabaja con reactores fotocatalítico *de lecho fijo de película delgada* (Thin Film Fixed Bed Reactor, TFFBR). El área de captación es de 25 m² y el catalizador es TiO₂ inmovilizado. Los reactores pueden operar en paralelo o independientes, en modo continuo o con recirculación. [Bahneman, 2004]. En la [figura 1.1](#) se muestran las fotografías de las principales plantas fotocatalíticas a nivel pre-industrial construidas en diferentes partes del mundo.

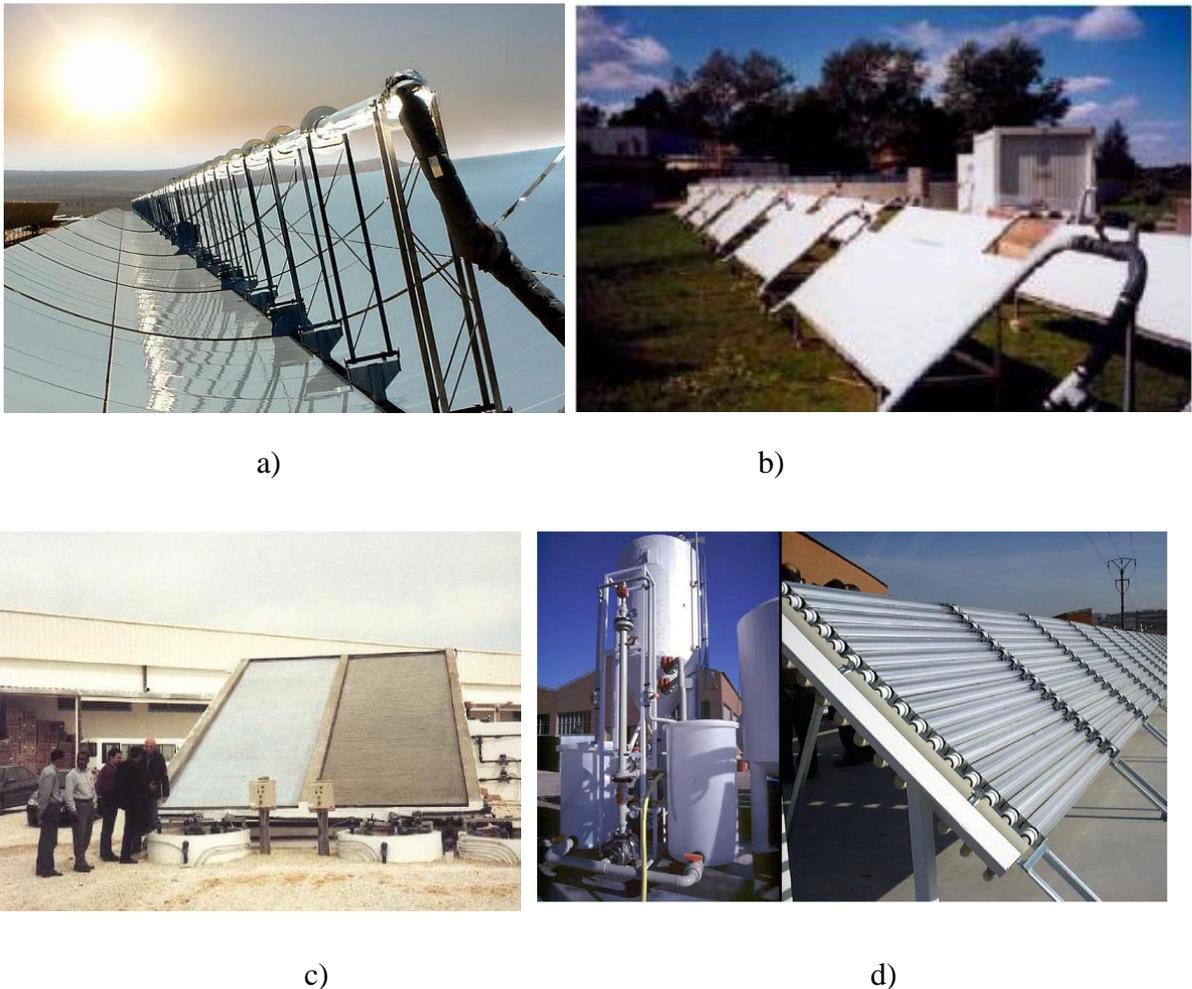


Figura 1.1. Primeras Plantas fotocatalíticas, a) Planta de Cilindro-Parabólica en USA, b) Planta tipo DSSR en Alemania, c) Planta tipo TFFBR en Túnez, d) Planta tipo CPC en España.

Las 2 últimas plantas fotocatalíticas construidas en el mundo han sustituido el uso del fotocatalizador de TiO₂ por el óxido de hierro (proceso foto-Fenton). La primera de ellas se construyó en el año 2006 en la provincia de Almería, España para el tratamiento de agua residual

de una empresa farmacéutica contaminada con α -metilfenilglicina (MPG). El sistema de captación solar está compuesto por un campo de colectores CPC de 1 sol con área de captación de 100 m². La capacidad de esta planta es de 3000 L. La segunda planta se desarrolló en el año 2009 en las instalaciones del DLR en Alemania para el tratamiento de agua residual con hidracina. El sistema de captación solar es un campo de colectores tubulares con área de captación de 240 m². Su capacidad de trabajo es de 4500 L. En la [figura 1.2](#) se muestran las fotografías de las 2 plantas fotocatalíticas disponibles comercialmente. En la [Tabla 1.1](#) se presenta un cuadro comparativo de los principales parámetros de operación de las distintas plantas fotocatalíticas construidas por diferentes grupos de investigación.



a)



b)

Figura 1.2. Plantas comerciales para tratamiento de agua basadas en el proceso foto-Fenton.

- a) Tecnología CPC, Almería, España (Ecosystem); b) Tecnología colector tubular Lampoldshausen, Alemania (KACO).

Tabla 1.1. Parámetros operacionales de las principales plantas fotocatalíticas del mundo.

Lugar	Año de instalación	Aplicación	Tipo de Reactor	Área de colectores [m ²]	Vol. [L]	Fotocatalizador	Modo	Referencia
Albuquerque USA.	1991	Agua contaminada con 6 mg/l de tricloroetileno	CP 1 eje	465	4 000	Degussa P25 TiO ₂	Suspensión	[Pacheco, 1990]
Almería España	1991	Aguas contaminadas con 10 mg/l de pentaclorofenol	CP 2 ejes	384	500-4000	Degussa P25 TiO ₂	Suspensión	[Minero, 1993]
Wolfsburg Alemania	1998	Aguas residuales de Fábrica de Volkswagen, 11 mg/l de COT.	DSSR	27.6	500	Degussa P25 TiO ₂	Suspensión	[Diller, 1999]
Madrid España	1999	Lavado de envases con residuos de plaguicidas, 100 mg/l COT	CPC	100	2000	Degussa P25 TiO ₂	Suspensión	[Blanco, 1999]
Menzel Temime Túnez	1999	Aguas residuales de una Fábrica textil, 30 mg/l de COT.	TFFR	50		Degussa P25 TiO ₂	Inmovilizado	[Bahnmann, 2004]
Albaida, Almería España.	2004	Lavado de envases con residuos de plaguicidas, 100 mg/l de COT.	CPC	150	1060	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Suspensión	[Malato, 2007]
PSA, Almería, España	2006	Eliminación de 500 mg/l de MPG	CPC	100	3000	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Suspensión	[Comminellis, 2008]
Lampoldshausen Alemania	2009	Agua residuales con hidracina.	Tubular	240	4500	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Suspensión	

1.3 REACTORES FOTOCATALÍTICOS QUE USAN RADIACIÓN SOLAR.

En la literatura se encuentran diferentes diseños de reactores fotocatalíticos para el tratamiento de agua residual, los cuales se pueden clasificar por el origen de la fuente de radiación, (lámparas UV o radiación solar), por el estado del fotocatalizador (suspensión o inmovilizado); y por su geometría. En este capítulo, únicamente se describen reactores fotocatalíticos que operan con radiación solar.

Los reactores fotocatalíticos que aprovechan la radiación solar, a su vez, se pueden subdividir en 2 grandes grupos: sistemas con concentración y sin concentración solar. Estudios comparativos de la velocidad de la degradación fotocatalítica en función del tipo de captador solar han revelado que los sistemas de alta concentración solar (> 15 soles) son menos eficientes. Esto se debe a que altas intensidades de radiación, la recombinación de los pares electrón-hueco se incrementa y por lo tanto la producción de radicales hidroxilo disminuye. En cambio, a bajas intensidades de radiación, el efecto de la recombinación de los electrones fotogenerados es menor y la producción de radicales hidroxilo es mayor. Adicionalmente, los sistemas de concentración solar solo aprovechan la radiación directa, en cambio los sistemas sin concentración solar tienen la ventaja de aprovechar la componente difusa de la radiación solar; cabe aclarar que la radiación difusa es una componente muy significativa de la radiación UV disponible en un lugar [Curco et al, 1996].

1.3.1 Reactores fotocatalíticos con concentración solar

El concentrador cilindro-parabólico (CP) fue el primer sistema de concentración solar en ser aplicado a procesos fotocatalíticos. El CP está constituido por un espejo cilindro-parabólico que refleja la radiación solar directa concentrándola sobre un tubo receptor colocado en la línea focal de la parábola. El concentrador requiere de un sistema de seguimiento de la trayectoria del sol, ya sea de 1 eje o de 2 ejes. Ejemplos de reactores fotocatalíticos de CP con seguimiento en un eje son [Pacheco et al, 1990] [Roman, 1995] y con seguimiento en 2 ejes (Helioman) [Minero et al, 1993]. En la figura 1.3 se muestran 2 fotografías de reactores solares Cilindro parabólico con seguimiento en 1 y 2 ejes.



a)



b)

Figura 1.3. Reactores fotocatalíticos con concentración del tipo a) CP -1 eje, b) CP-2 ejes.

1.3.2 Reactores fotocatalíticos sin concentración solar.

Los captadores solares sin ningún sistema de concentración solar han sido de los más utilizados en el diseño de reactores fotocatalíticos, debido a que aprovechan la componente difusa de la radiación solar y a que no requieren de costosos sistemas de seguimiento solar [Malato et al, 2004]. Sin embargo, la razón principal por la cual ha predominado su uso, es por la baja eficiencia de los procesos fotocatalíticos a altas intensidades de radiación [Goslich et al, 1997][Malato et al 1997]. A continuación se describen algunos de los diseños más importantes de reactores fotocatalítico para tratamiento de agua sin concentración solar.

Reactor de placa plana (FP): Este sencillo reactor está formado por una placa plana rectangular inclinada; el contaminante y el fotocatalizador en solución son vertidos en la parte superior de la placa por varios aspersores, entonces la solución de trabajo es expuesta a la radiación solar al desplazarse sobre la superficie inclinada de la placa. La solución es captada por un reservorio ubicado en la parte inferior de la placa y de ahí se recircula [Wynes et al, 1994]. El *reactor de placa plana a presión*, es similar al anterior, con la diferencia que el captador solar es hermético con pequeños canales interiores y la solución es movida a presión [Goswami, 1997]. El reactor de *placa plana recubierto con una película delgada o cascada (TFFBR)* es muy similar al reactor de placa plana FP con la diferencia de que el fotocatalizador se encuentra inmovilizado sobre la superficie del captador solar [Bahnmann, 2004]. El *reactor de lecho fijo (FBR)* es un dispositivo donde el catalizador se encuentra inmovilizado sobre pequeñas estructuras cilíndricas, granulares o esféricas. Estas estructuras con catalizador se encuentran empaquetadas al interior del fotoreactor y permiten el paso tortuoso del fluido [Feitz et al, 2000]. El *reactor de placa plana hueca (DSSR)* hecho de un material plástico transparente al UV llamado Pexiglas® es un cajón rectangular con un conjunto de canales en forma de serpentín en su interior. El catalizador se encuentra en suspensión [van Well et al, 1997]. *Reactor tubular (TR)*, el reactor fotocatalítico es simplemente un conjunto de tubos de vidrio expuesto a la radiación solar. En las figuras 1.4 y 1.5 se muestran las fotografías de algunos reactores fotocatalíticos sin concentración solar diseñados por otros grupos de investigación.

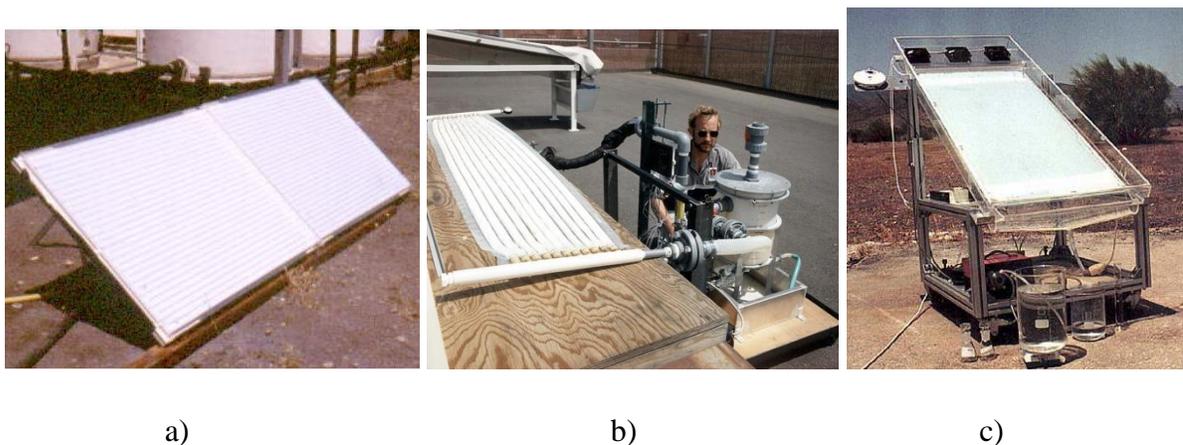


Figura 1.4. Reactores solares a) Placa plana hueca, b) reactor tubular, c) placa plana recubierta.

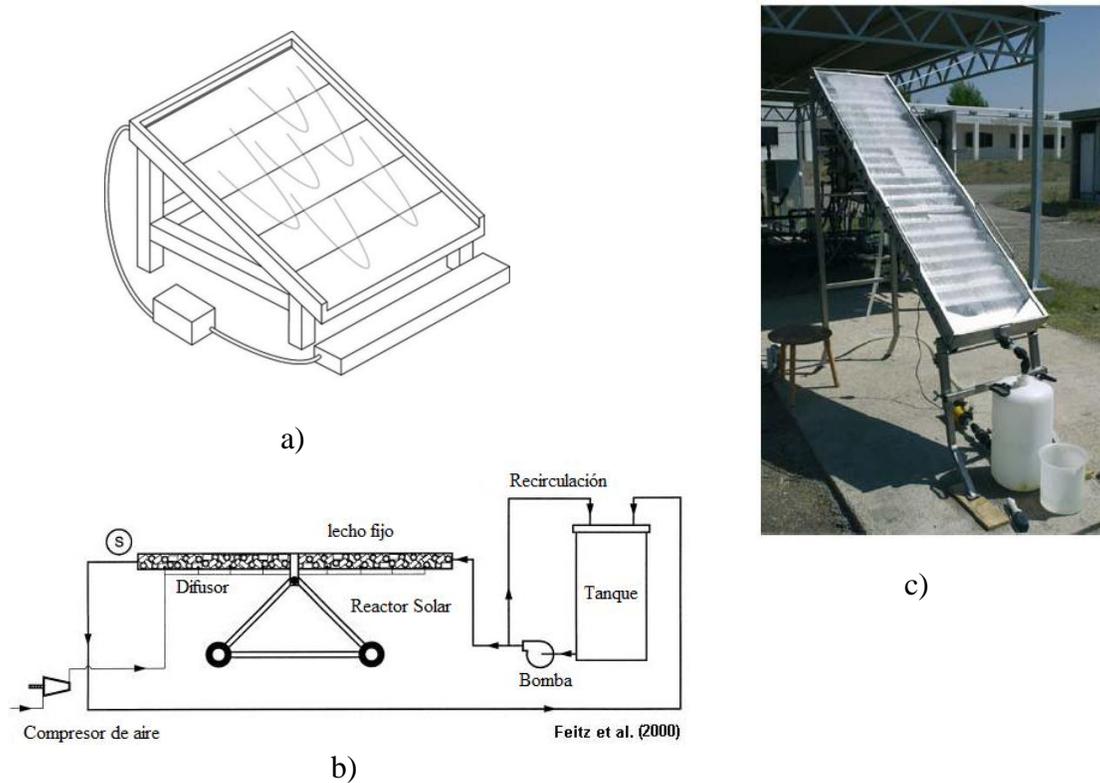


Figura 1.5. Reactores solares a) Placa plana, b) Lecho fijo c) lecho fijo cascada.

1.3.3 Concentrador Parabólico Compuesto.

El concentrador parabólico compuesto (CPC) surge de la combinación del concentrador cilindro-parabólico y los sistemas sin concentración solar. Originalmente desarrollado para experimentos en física de altas energías [Hinterberger and Winston, 1966], es considerado uno de los mejores sistemas ópticos de captación solar de baja concentración. El sistema de concentración solar es de un material de alta reflectividad que toma la forma de dos secciones, una sección de involuta, curva descrita al desenvolver una cuerda tangente a la circunferencia, y una sección parabólica [Rabl, 1985]. El receptor es un tubo de vidrio de alta transmitancia óptica. Un parámetro fundamental al diseñar un CPC, es el semi-ángulo de apertura (θ_c), el cual se define como el ángulo formado por el eje central del CPC y la línea tangente al tubo receptor que pasa por el punto más extremo de la parábola. El CPC posee la propiedad de que cualquier haz de radiación incidente sobre el área de apertura, con ángulo menor a θ_c será reflejado hacia algún punto del receptor. Los CPC más empleados en procesos de degradación fotocatalítica para tratamiento de agua son aquellos con una razón de concentración de 1 sol, lo cual les permite captar tanto radiación difusa como directa, alcanzar una buena distribución de la radiación sobre todo el tubo receptor y evitar el uso de costosos sistemas de seguimiento del movimiento aparente del sol. [Bandala and Estrada, 2007]. En la figura 1.6 se muestra una fotografía de un reactor fotocatalítico tipo CPC de un sol de concentración.



Figura 1.6. Reactor solar fotocatalítico tipo CPC.

En la [Tabla 1.2](#) se resumen los diferentes tipos de reactores solares fotocatalíticos clasificados por la razón de concentración solar y la forma del fotocatalizador que emplean.

Tabla 1.2. Reactores fotocatalíticos que operan con radiación solar como fuente de excitación.

Reactores fotocatalíticos que operan con radiación solar.			
	Catalizador	Tipo	Descripción
Sin Concentración	Suspensión	Placa plana (FP)	Formado por una placa rectangular de acero inoxidable con acabado espejo.
		Placa plana Presurizada	Formado por canales de acero interconectados en serie, trabaja a presión.
		DSSR	Colector plano doble capa, formado por canaletas interconectadas de un material llamado Pexiglas®.
	Inmovilizado	TFFBR	Cama fija recubierta o cascada.
		FBR	Del tipo cama donde el catalizador esta sobre anillos tubulares
		CPC	Concentrador Parabólico compuesto de 1 sol
Con Concentración	Suspensión	CP- 1 eje	Cilíndrico parabólico con seguimiento en un eje.
		CP- 2 ejes Helioman	Cilíndrico parabólico con seguimiento en 2 ejes.
	Inmovilizado	CPCM	Concentrador parabólico compuesto donde le catalizador esta inmovilizado sobre 6 tubos de vidrio

En la [Tabla 1.3](#) se resumen los principales parámetros experimentales de dichos reactores en la degradación fotocatalítica de algunos contaminantes del agua.

Tabla 1.3. Cuadro comparativo de parámetros experimentales de reactores solares

Reactor	Área [m ²]	Vol. [l]	Q/s [l/min]	Tiempo [min]	Degradación (%)	Contaminante
Placa plana	2.4	379	16	400	90	4-cloro fenol
DSSR	1.37	30	11.8	240	90	Ácido di- cloroacético
PBR	2	100	3	180	98	fenol
CPC	1	20		24 h	100	varios
CPCM	1	8	0.28l	300	60-82	carbarilo

1.3.4 Antecedentes en el CIE-UNAM

El primer reactor fotocatalítico solar que se desarrolla en el CIE-UNAM, es el denominado *DICEF-1*, el cual es un dispositivo diseñado para realizar estudios de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (DBSNa, 4-Clorofenol y carbarilo) utilizando un concentrador cilíndrico parabólico de de 40 soles, con seguimiento del sol en un eje, área de apertura de la parábola de 1.06 m, una distancia focal de 26 cm, un ángulo de apertura de 90° y una longitud de 1.72 m [Román, 2001, Jiménez et al, 2000a]. La superficie reflectiva está fabricada con aluminio calibre 22 pulido mecánicamente; el receptor es un tubo de vidrio pyrex de 2.54 cm. de diámetro con una longitud de 183 cm. El segundo dispositivo fotocatalítico construido en el CIE- UNAM se nombró *DICEF- 2*, el cual es un dispositivo, construido por 2 concentradores cilíndrico-parabólicos y un sistema de seguimiento de 2 ejes, implementado con el propósito de degradar el contaminante Aldrin. El dispositivo consta de un pedestal, una torreta de seguimiento, una estructura de soporte y dos concentradores solares de canal parabólico. Cada concentrador tiene una apertura de 1.064 m, un ángulo de apertura de 90° y una longitud de 3.m. La superficie reflectiva está fabricada con aluminio calibre 22 pulida mecánicamente. El receptor del sistema es un tubo de vidrio pyrex de 2.54 cm de diámetro y 3.1 m de largo. El dispositivo cuenta además con un sistema automático para el seguimiento del movimiento aparente del sol. En la figura 1.7 se muestran dos fotografías de los reactores DICEF 1 y 2 construidos en el CIE-UNAM.



Figura 1.7. Reactores fotocatalíticos DICEF 1 y 2 construidos en el CIE-UNAM.

Recientemente en el CIE-UNAM se ha explorado la factibilidad de utilizar CPC con razones de concentración mayores a un sol; para lo cual se desarrolló un reactor fotocatalítico integrado por 5 CPC, cada uno con diferente razón de concentración solar en el rango de 1-2 soles. A este dispositivo se le denominó CPC Múltiple. En el CPCM se evaluó la degradación fotocatalítica de 50 mg/l del plaguicida carbarilo en función de la concentración solar. Los resultados mostraron que a pesar de las pérdidas de radiación difusa en el CPC de 2 soles, este mostró un mejor desempeño en la degradación fotocatalítica del carbarilo. [Salgado, 2007].

En Julio del 2007, el CIE-UNAM inició el proyecto CONACYT-UNAM denominado Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar (LNCSyQS) bajo la dirección del Dr. Claudio Estrada, el cual engloba el diseño, construcción y operación de tres instalaciones solares: un Horno Solar de Alto Flujo Radiativo (HSAFR), una Planta Solar Fotocatalítica para el Tratamiento de Aguas Residuales (PSFTAR) y un Campo de Pruebas para Helióstatos (CPH). La presente tesis de doctorado se desarrolló en el contexto del subproyecto de PSFTAR dirigido por el Dr. Antonio Jiménez González

1.4 FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 .

La fotocatalisis se entiende como la aceleración de una reacción química por la presencia de un catalizador fotosensible (fotocatalizador) [Mills and Le Hunte, 1997]. En un proceso de fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador es un material semiconductor que cuando es expuesto a la radiación electromagnética, los electrones en la banda de valencia absorben aquellos fotones con energía mayor o igual a su banda prohibida de energía del semiconductor, con lo que se induce una transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción, generándose un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción (par electrón-hueco) [Hammond G and Turro N, 1963]. Posteriormente, huecos y electrones que logran llegar a la superficie del catalizador inducen respectivamente reacciones de reducción y oxidación, con lo cual se generan especies de alto poder oxidante, principalmente radicales hidroxilo (HO^\bullet) y superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ [Anpo et al, 1985]. Por último, son estos radicales los que llevan a cabo el proceso de oxidación de las moléculas del contaminante.

Desde los inicios de la fotocatalisis, el uso del TiO_2 como fotocatalizador ha sido muy extensivo. Goodeve y Kitchener en 1938 evaluaron la degradación fotocatalítica en fase aire del colorante azul de clorazol utilizando como catalizador polvos de TiO_2 [Goodeve and Kitchener, 1938]. Otro trabajo pionero es la “Teoría electrónica de reacciones fotocatalíticas en semiconductores”, descrita por [Wolkenstein, 1973]. Tanaka y Blyholder reportaron varios trabajos sobre la degradación termo-catalítica y fotocatalítica de óxido nitroso y monóxido de carbono utilizando ZnO como catalizador [Tanaka and Blyholder, 1970, 1971a, 1971b, 1971c, 1972]. El trabajo de los japoneses Fujishima y Honda, en fotólisis electroquímica del agua sobre un electrodo semiconductor, centro la atención en el TiO_2 como fotocatalizador [Fujishima and Honda, 1972], este trabajo sirvió de base para que en años posteriores se propusiera a la fotocatalisis con TiO_2 como un método alternativo para la eliminación de contaminantes disueltos en agua; dicha distinción ha sido asignada a 2 grupos de investigación [Carey et al 1976] y [Frank and Bard, 1977], los cuales reportaron la fotodecloración del Policloruro de bifenilo y la oxidación fotocatalítica de cianuro a

cianatos respectivamente. En los últimos años, el TiO_2 ha sido el fotocatalizador de mayor relevancia por su alta estabilidad química en medios acuosos, resistencia al envenenamiento, alta eficiencia catalítica y bajo costo. [Ollis and Al-Ekabi, 1993]. De las tres fases cristalinas que presenta el TiO_2 , la fase que ha demostrado ser la más activa catalíticamente es la anatasa [Tang et al, 1994].

1.5 PROCESO FOTO-FENTON.

A finales del siglo XIX, Fenton demostró que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos [Fenton, 1894]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaban radicales OH^\bullet por la reacción del hierro con el peróxido de hidrógeno [Haber and Weiss, 1934]. Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe^{2+} (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica. A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe^{3+} descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena [Pignatello et al, 1999] [Safarzadeh-Amiri et al, 1996]. El proceso de Fenton es útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de OH^\bullet . Sin embargo, un exceso de iones Fe^{2+} , puede atrapar los radicales hidroxilo, al igual que los halógenos, el H_2O_2 . Por otra parte, un exceso de radicales hidroxilo provocaría su recombinación [Gernjak, 2006].

El proceso de Fenton (sin presencia de radiación), no provoca la mineralización completa de la materia orgánica. Por lo tanto, para conseguir una degradación completa del contaminante se puede añadir el efecto de la radiación, lo cual en su conjunto se denomina proceso foto-Fenton. La principal ventaja del proceso foto-Fenton es un incremento en la producción de radicales OH^\bullet a través de las ecuaciones siguientes:



La reacción emplea fotones con longitudes de onda tanto ultravioleta como visible, en los rangos de 300 a 580 nm.

Una ventaja del proceso foto-Fenton es que requiere de menores concentraciones de Fe^{2+} que la reacción de Fenton convencional. Adicionalmente con longitudes de onda menores a 360 nm se generan radicales OH^\bullet por fotólisis del H_2O_2 . Las principales desventajas del proceso foto-Fenton son: la adición continua de peróxido de hidrógeno H_2O_2 y la condición ácida de operación $\text{pH} = 2.8$. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Los procesos foto-Fenton también han sido utilizados con mucho éxito en la degradación fotocatalítica de compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas y plaguicidas [Malato et al, 2007].

1.6 OBJETIVOS Y METAS DEL PROYECTO.

1.6.1 Objetivo general.

- Contribuir al desarrollo de una tecnología alternativa en el tratamiento de aguas residuales de bajo impacto ambiental, como lo es la fotocatalisis, utilizando radiación solar como fuente de excitación para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales.

1.6.2 Objetivos específicos.

- Elaborar un proyecto de diseño, construcción y puesta en marcha a nivel piloto y plataforma solar de una planta solar de degradación fotocatalítica para el tratamiento de aguas contaminadas con contaminantes orgánicos
- Dentro del diseño de la Planta Solar Fotocatalítica, incluir diversos Procesos de Oxidación Avanzada tales como fotocatalisis heterogénea con TiO_2 , procesos foto-Fenton y procesos foto-Fenton acoplado con reactor biológico
- Diseño, fabricación y puesta en marcha de reactores fotocatalíticos integrados con colectores solares CPC de 2 soles de concentración a nivel piloto, los cuales captan la radiación solar necesaria para excitar al fotocatalizador.
- Instrumentación de los reactores fotocatalíticos con sensores de OD, pH, T y DQO.
- Utilizar TiO_2 inmovilizado en forma de película delgada como fotocatalizador en los procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua.
- Llevar a cabo procesos de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo, a nivel de planta piloto utilizando colectores solares CPC.
- Realizar la caracterización experimental de los procesos de degradación por medio de espectrofotometría UV-VIS, COT, pH, T, OD y DQO. Llevar a cabo el estudio cinético del proceso global de degradación fotocatalítica en función del tiempo de exposición. Realizar un estudio de degradación del contaminante en función de la energía UV acumulada.

1.6.3 Metas.

- 1 prototipo de reactor fotocatalítico integrado por 8 canales CPC de 1 sol de concentración con 1 m^2 de área de captación solar y con capacidad para tratar 10 L de agua.
- 1 prototipo de reactor fotocatalítico integrado con 4 CPC de 2 soles con 1 m^2 de área de captación solar y con capacidad para tratar 10 L de agua.

- 1 reactor fotocatalítico integrado con colectores CPC de 2 soles de concentración a escala de planta piloto de 7.36 m² de área de captación para un volumen de trabajo de 60 L. El reactor incluirá un sistema de captación solar, sistema de soporte estructural, sistema hidráulico y sistema de medición en línea y adquisición de datos.
- 700 tubos de vidrio recubiertos con el catalizador TiO₂. Cada tubo tendrá una longitud de 60-70 cm y diámetro de 6 mm.
- Un estudio de la degradación fotocatalítica del carbarilo a concentración de 15, 20, 25, 35 y 50 mg/l en función de la concentración solar en CPC de 1 y 2 soles.
- Una planta solar fotocatalítica a nivel piloto y plataforma solar compuesta por 1 reactor fotocatalítico Ecosystem (32 L) con CPC de 1 sol para procesos de fotocátalisis heterogénea con TiO₂, 1 reactor fotocatalítico Ecosystem (32 L) con CPC de 1 sol para procesos de foto-Fenton, 1 reactor fotocatalítico (60 L) con CPC de 2 soles para procesos de fotocátalisis heterogénea con TiO₂, 1 reactor fotocatalítico Ecosystem (60 L) con CPC de 1 sol para procesos de foto-Fenton, acoplado a un reactor biológico.

1.7 HIPÓTESIS.

En aplicaciones de fotocátalisis ha predominado el uso de captadores solares sin concentración solar, especialmente el colector CPC de 1 sol. Con base en estudios previos de foto excitación del fotocatalizador se prevé que un incremento en la intensidad del flujo fotónico se incremente la concentración de pares electrón-hueco en el TiO₂ y consecuentemente la concentración de radicales hidroxilo, razón por la cual al incrementar la concentración solar de los colectores CPC por arriba de 1 sol, se espera aumentar la velocidad de la degradación fotocatalítica.

El catalizador de TiO₂ inmovilizado es capaz de degradar fotocatalíticamente compuestos orgánicos tóxicos en fase acuosa como lo hace el catalizador en suspensión utilizando reactores fotocatalíticos integrados con colectores solares tipo CPC a nivel piloto.

Demostrar la factibilidad técnica de la fotocátalisis, al degradar volúmenes representativos de agua contaminada con el plaguicida carbarilo a nivel de planta piloto.

1.8 JUSTIFICACIÓN

En México, solo el 35 % de las aguas municipales y el 18% de aguas industriales residuales reciben algún tipo de tratamiento, generalmente de tipo biológico [CONAGUA, 2010]. En muchos procesos industriales el agua es utilizada como solvente, medio de reacción o transporte. Con el desarrollo de nuevos procesos industriales también han surgido nuevos contaminantes. La demanda creciente por reutilizar el agua, la exigencia de las normas de calidad de agua para tratar todos los tipos de aguas residuales, aunado a la incapacidad de los métodos convencionales por remover eficientemente muchos contaminantes orgánicos hacen evidente la necesidad de

desarrollar nuevos métodos de tratamiento de agua. Una alternativa ambientalmente amigable para la eliminación de contaminantes orgánicos lo constituye la Fotocatálisis Solar, un método terciario de tratamiento que consiste en la generación de especies con gran poder de oxidación como el radical hidroxilo utilizando radiación solar como fuente de energía. En otras regiones del mundo se ha comenzado con la instalación de las primeras plantas fotocatalíticas demostrativas a escala de planta piloto y pre-industrial; en México, son pocas las plantas de tratamiento de agua que funcionen en base a un proceso solar fotocatalítico, por lo que se consigue un importante avance con el diseño, construcción y puesta en marcha de una Planta Solar Fotocatalítica para el Tratamiento de Aguas Residuales (PSFTAR), en la cual se puedan probar experimentalmente las dos tecnologías fotocatalíticas más importantes, la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y la fotocatálisis homogénea con Fe^{2+} (foto-Fenton).

La instalación de la PSFTAR considera la instalación de reactores fotocatalíticos comerciales y de fabricación propia. En el caso del desarrollo de un nuevo reactor fotocatalítico de fabricación propia, este deberá estar compuesto de materiales resistentes a la corrosión y con las propiedades adecuadas para aplicaciones fotocatalíticas. Para el diseño del reactor se propone utilizar como sistema de captación solar colectores CPC de 2 soles y como fotocatalizador, tubos de vidrio recubiertos con una película de TiO_2 . Los colectores solares sin ningún tipo de concentración solar han sido los más utilizados en aplicaciones fotocatalíticas. Esto se explica por los siguientes motivos: i) la razón de degradación fotocatalítica en función de la intensidad de la radiación sigue una relación lineal a bajas intensidades y una dependencia de raíz cuadrada a altas intensidades [Okamoto et al, 1985][Mills and Wang, 1999]; ii) la fotocatálisis se vuelve bastante ineficiente desde el punto de vista energético cuando la intensidad de la radiación es demasiado alta (por arriba de los 15 soles) [Malato et al, 1997], iii) un alto contenido de radiación UV en la componente difusa de la radiación solar (~50%) y la incapacidad de los sistemas de concentración solar por captar este tipo de radiación [Malato et al, 2009]. Este hecho ha generado la conclusión errónea de desechar los sistemas de concentración mayores a 1 sol. Sin embargo, a una concentración solar de 1 sol, la intensidad de la radiación no es suficiente para excitar completamente un fotocatalizador como el TiO_2 , es decir, a esa concentración no es posible alcanzar una saturación en la fotogeneración de pares electrón-hueco, y por lo tanto, en la generación de radicales hidroxilo. Adicionalmente, el valor de intensidad en el cual se da la transición entre el comportamiento lineal y el de raíz cuadrada se encuentra aprox. entre 200 a 250 W/m^2 [Thakur et al, 2010][Ahmed et al, 2010] [Herrmann, 2010]. Cuando se trabaja con lámparas UV es posible configurar el sistema para trabajar cerca de este límite ya que la fuente de radiación emite un flujo de energía constante. Sin embargo, al trabajar con radiación solar el flujo de energía es variable dependiendo de las condiciones ambientales, la época del año y la hora del día. Si se considera el valor promedio de radiación solar UV global de 35-45 W/m^2 y se calcula el valor equivalente de concentración solar, el comportamiento lineal se presenta debajo de 4.5-5.7 Soles. Si se consideran las pérdidas de radiación difusa por el concentrador, el valor es aún mayor.

Con relación al fotocatalizador, durante algún tiempo el desarrollo de procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos se ha basado en el uso de polvos de TiO_2 en suspensión. Sin embargo, el uso del catalizador en suspensión requiere de su separación y su posterior recuperación [Blanco et al, 1999]. Como problemática adicional se encuentra que el catalizador en polvo se precipita y adhiere a las paredes del tubo reactor, requiriendo un

mantenimiento constante. Con el desarrollo de nuevos reactores fotocatalíticos es posible también pensar en el diseño e incluso el desarrollo de nuevos catalizadores. Por esta razón, utilizar el catalizador inmovilizado sobre un soporte permite evitar los pasos de separación y recuperación encontrados en el uso del fotocatalizador suspendido. La técnica sol-gel permite inmovilizar el catalizador de TiO_2 en forma de película sobre sustratos cerámicos, metálicos y en particular sobre vidrio. También es posible modificar propiedades del fotocatalizador tales como tamaño de partícula, área superficial, estructura cristalina, textura superficial, fotosensitividad y reactividad química mediante el control de factores experimentales tales como el tipo de reactivo inicial, disolvente, temperatura de secado y dopado con trazas de otros metales [Hu et al, 1992; Xu et al, 1999; Gelover, 2005; Jiménez, 2007].

En el CIE-UNAM se cuenta con una amplia experiencia en el estudio de procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en solución acuosa. Dicha experiencia, de 12 años de investigación realizada por varios investigadores del CIE-UNAM, incluye tres partes principales como son a) el desarrollo de materiales fotocatalizadores para aplicación en procesos de degradación, b) el desarrollo de reactores fotocatalíticos integrados con concentradores cilindro-parabólicos (CP) para captar la radiación solar y c) el estudio de procesos de degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes orgánicos como son detergentes, colorantes textiles, fenoles y plaguicidas.

Aprovechando esta experiencia, principalmente a nivel laboratorio y prototipo, resultaría muy relevante llevar a cabo el diseño, construcción y puesta en marcha de una planta solar de degradación fotocatalítica a nivel de planta piloto con capacidades de degradación de volúmenes del orden de los 800 L y con el objeto que la planta pueda ser posteriormente transferida a nivel industrial. Dichas expectativas también están fundamentadas y respaldadas por la experiencia de grupos de investigación en todo el mundo, donde también se han construido plantas solares fotocatalíticas y se han logrado degradar grandes volúmenes de contaminantes tanto en fase agua como en fase aire. Al día de hoy en nuestro país solo existe una planta solar fotocatalítica en operación, la cual fue una adaptación de una planta de tecnología de Cilindro Parabólico para aplicaciones térmicas [Almanza and Lentz, 1998]. Este proyecto de tesis contempla instalación de la primera planta piloto de fotocátalisis en el país que basa su funcionamiento en la tecnología de Cilindro Parabólico Compuesto y que desde su diseño inicial está dirigida al tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar.

CAPÍTULO 2. PRINCIPIOS TEÓRICOS.

2.1 REACTORES FOTOCATALÍTICOS INTEGRADOS CON COLECTORES CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO (CPC).

Además de proporcionar la radiación solar que suministre la energía de activación del fotocatalizador, un reactor fotocatalítico debe ser diseñado de tal forma que debe i) asegurar la interacción entre moléculas del contaminante, el fotocatalizador y las especies oxidantes; ii) posibilitar el tiempo suficiente de contacto entre las especies químicas y el fotocatalizador para conseguir la extensión deseada de la reacción; iii) tomando en cuenta los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción, el reactor fotocatalítico debe proporcionar condiciones óptimas de presión, temperatura, flujo, transporte de productos de entrada y finales, etc. de modo que la reacción tenga lugar en la forma y velocidad deseada. Considerando estos aspectos generales de diseño, los reactores fotocatalíticos se pueden clasificar de acuerdo a su modo de operación, geometría, fase del fotocatalizador y fuente de radiación.

En la literatura es posible encontrar las consideraciones principales para el diseño y desarrollo de reactores fotocatalíticos [Arancibia et al, 2009][Braham and Harris, 2009]. Para los fines de este proyecto, únicamente se abordaran los reactores fotocatalítico cuyo sistema de captación solar es un colector solar Cilindro-Parabólico Compuesto (CPC). Este tipo de reactor se compone de 2 partes principales, el tubo receptor (el reactor) y el sistema óptico de captación solar. Este tipo de reactor fotocatalítico suele ser un reactor continuo, es decir se tiene una alimentación constante de reactantes y una extracción ininterrumpida de productos durante la reacción. Por su geometría, los reactores con CPC son cilíndricos con reflector parabólico. Por la fase en que se encuentra el fotocatalizador, los reactores con CPC pueden operar tanto en fase homogénea como en heterogénea.

En lo que respecta al sistema de captación, el concentrador Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) es el colector solar más empleado en procesos de degradación fotocatalítica [Malato et al, 2007], ya que al ser dispositivos de baja concentración solar, son estáticos y no necesitan seguir el movimiento aparente del sol. El receptor representa estrictamente el reactor fotocatalítico; en su interior ocurren la absorción de la radiación solar y las reacciones de degradación. El concentrador es una superficie altamente reflectiva formada por 2 secciones distintas, una sección de involuta y otra de parábola [Winston, and Hinterberger, 1975]. Los colectores CPC pueden captar tanto la radiación directa como la fracción de radiación difusa igual a $1/CR$, donde CR es la razón de concentración solar. Esto significa que al disminuir la razón de concentración se incrementa la captación de radiación difusa y para $CR = 1$ se alcanza el máximo de captación.

Por este motivo, los colectores CPC para aplicaciones fotocatalíticas suelen ser diseñados con un factor de concentración de 1 sol [Malato et al, 2004]. La razón de concentración geométrica (CR) se define como el cociente del área de apertura (A_a) entre el área del absorbedor o receptor (A_r): $CR = A_a / A_r$. El área de apertura es el área a través de la cual incide la radiación solar hacia el concentrador [Duffie and Beckman, 2006]. Para entender mejor el concepto de razón de concentración, en la figura 2.1 a) se ilustra un $CR=100$, lo cual consiste en concentrar la radiación incidente de una área de $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ en un área de 1 cm^2 . Para un CPC, si L representa la longitud del colector, véase la figura 2.1 b), es fácil ver que $A_a = A_0 \cdot L$ y $A_r = \pi d \cdot L$, por lo que la razón de concentración geométrica se puede describir como $CR = \frac{A_0}{\pi \cdot d}$.

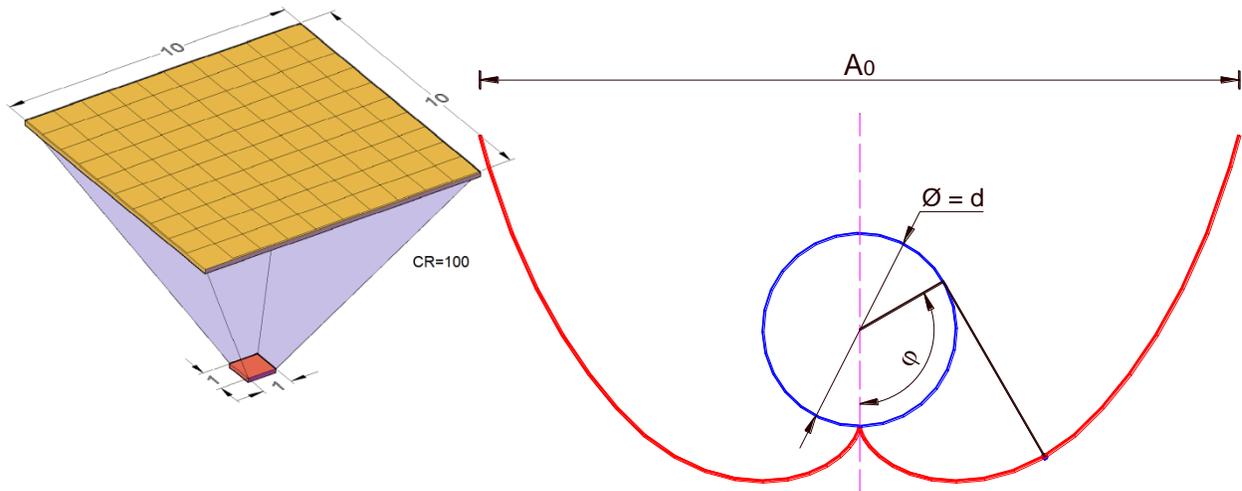


Figura 2.1. a) Ilustración de una razón de concentración solar de 100 soles b) Esquema de un colector CPC, parámetros que definen la razón de concentración, área de apertura (A_a) y área del receptor A_r .

Además de la razón de concentración solar, otro elemento geométrico fundamental en el diseño de colectores CPC es el semi-ángulo de apertura (θ_{\max}), el cual se define como el ángulo existente entre el eje vertical del CPC y la recta tangente al tubo receptor que pasa por el punto más externo del CPC como se observa en la figura 2.2. La importancia de este ángulo radica en que todo haz de luz sobre el área de apertura con un ángulo de incidencia menor o igual al semi-ángulo de apertura ($\theta_c \leq \theta_{\max}$) será reflejado por la superficie del concentrador (después de una o más reflexiones) hacia el receptor tubular [Rabl, 1985]. Los haces de radiación solar que tengan un ángulo de incidencia mayor a θ_{\max} serán reflejados al exterior. Continuando con el diseño del colector CPC, [Rabl, 1985] encontró que la máxima razón de concentración teórica está dada por la relación:

$$CR_{\max} = \frac{1}{\text{sen}\theta_{\max}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde: θ_{\max} es el semi-ángulo de apertura.

Esta ecuación se puede reescribir de la siguiente forma para calcular θ_{\max} cuando se conoce la concentración solar deseada:

$$\theta_{\max} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1}{\text{CR}}\right). \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Otro aspecto que se debe considerar en el diseño de CPC, es que los extremos superiores de la parábola son casi paralelos al eje vertical del concentrador por lo que no contribuyen de manera significativa al incremento de la concentración solar. Esto permite que dichos extremos puedan ser eliminados o truncados, con la consecuencia de perder el 10 % de la razón de concentración, pero con el beneficio de ahorrar un 50 % de material [Gordon and Rabl, 1983]. Por esta razón, al diseñar un CPC, se debe añadir un 10% a la concentración deseada para considerar el truncamiento, y después calcular el semi-ángulo de apertura máxima (θ_{\max}) con la ecuación 2.2. En la figura 2.2 se ilustran los trazos básicos para el diseño de un CPC de 2 soles a partir de un concentrador de 2.2 soles.

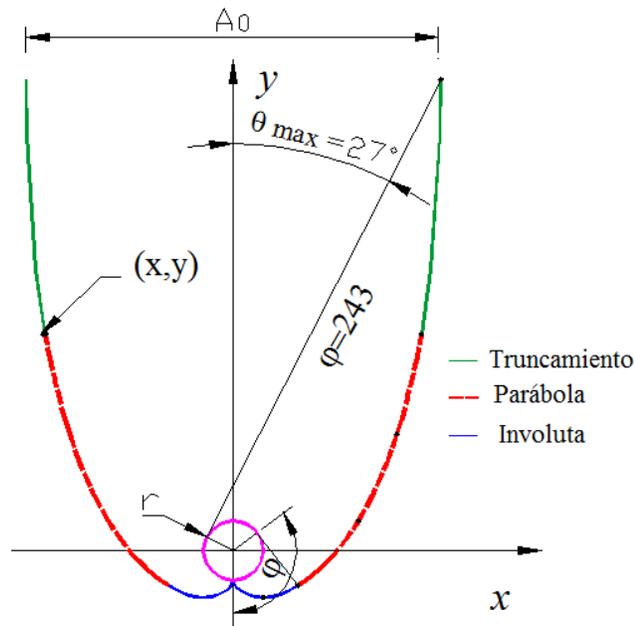


Figura 2.2. Diseño de un concentrador CPC de 2.2 soles ilustrando la involuta, los segmentos de parábola y el receptor cilíndrico.

Una vez que se ha determinado θ_{\max} , se calculan las coordenadas cartesianas de la involuta y la parábola del CPC siguiendo las siguientes relaciones matemáticas:

La ecuación de la involuta en el plano xy está dada por [Rabl, 1985]:

$$x = r(\text{sen}\varphi - \varphi \text{cos}\varphi) \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$y = -r(\varphi \text{sen}\varphi + \text{cos}\varphi) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Dónde $0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} + \theta_{\max}$.

Análogamente, la trayectoria de la parábola está dada por las siguientes relaciones matemáticas:

$$x = r(\operatorname{sen}\varphi - A \cos \varphi) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$y = -r(A \operatorname{sen}\varphi + \cos \varphi) \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde $A = \frac{\frac{\pi}{2} + \theta_{\max} + \varphi - \cos(\varphi - \theta_{\max})}{1 + \operatorname{sen}(\varphi - \theta_{\max})}$; y donde $\frac{\pi}{2} + \theta_{\max} \leq \varphi \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_{\max}$

En la [figura 2.3](#) se muestra el gráfico de las curvas obtenidas con las ecuaciones (2.3-2.6) para un CPC de 1 y 2 soles.

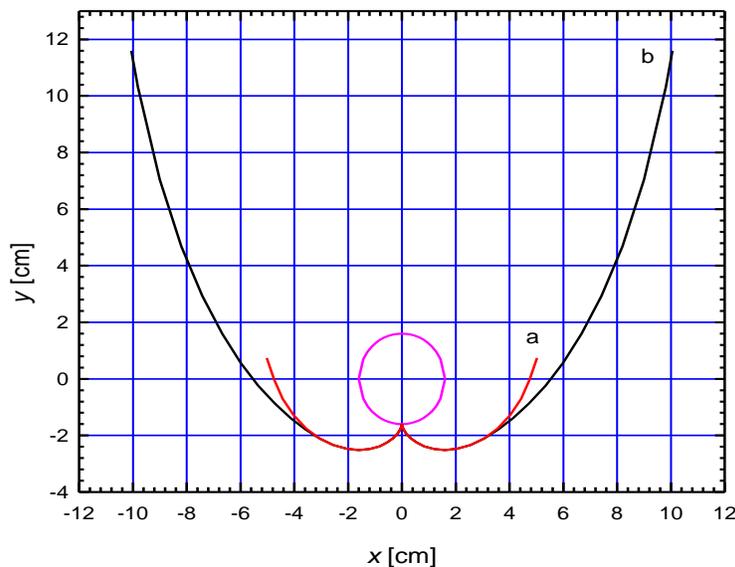


Figura 2.3. Diseño matemático de los CPC con concentraciones de a) 1.0, y b) 2.0 soles de concentración después del truncamiento.

Las ventajas ópticas de los colectores solares CPC respecto a otros sistemas de captación los han llevado a ser dispositivos ampliamente utilizados en aplicaciones a nivel de planta piloto e industrial en sistemas tratamiento de agua. Los CPC han sido empleados como a) sistemas de captación de plantas operadas con fotocatalisis heterogénea con TiO_2 [Blanco et al, 1999], b) fotocatalisis homogénea con foto-Fenton [Malato et al, 2004], y c) métodos combinados de procesos foto-Fenton acoplados reactor biológicos [Sarria et al, 2003][Oller et al, 2007].

2.2 DISEÑO DE PLANTAS SOLARES FOTOCATALÍTICAS.

La fotocatalisis solar es considerada como una novedosa técnica de tratamiento de agua alternativa a los métodos convencionales [Bahnmann, 2004]. Durante los últimos 30 años se han diseñado y desarrollado diferentes prototipos de reactores fotocatalíticos [Malato et al, 2009]. El objetivo ha sido evaluar los parámetros operacionales que benefician o perjudican la degradación fotocatalítica de distintos tipos de contaminantes acuáticos, así como adquirir la experiencia necesaria para su escalamiento a nivel de planta fotocatalítica. En la actualidad, como se mencionó en el capítulo 1, existen algunas plantas fotocatalíticas en operación en otras partes del mundo, las cuales basan su funcionamiento principalmente en 2 métodos fotocatalíticos: la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) y la fotocatalisis homogénea con procesos foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Las primeras plantas solares fotocatalíticas que se instalaron utilizaban al TiO_2 como catalizador; esto debido a las ventajas del TiO_2 respecto a otros catalizadores, su alta disponibilidad y bajo costo, su alta estabilidad y su baja toxicidad, así como su aprovechamiento de la radiación solar en el rango UV. El proceso de tratamiento inicia en un tanque de almacenamiento de agua residual, de ahí el agua es trasladada a un tanque secundario de menor capacidad en donde se añade el catalizador TiO_2 en polvo y el agente oxidante. La solución de trabajo es entonces trasladada por una bomba al campo de colectores solares donde la radiación solar suministrará la energía de activación para que ocurran las diferentes reacciones fotocatalíticas de oxido-reducción. La solución se mantiene en recirculación en el campo de colectores hasta disminuir la concentración de los contaminantes al nivel deseado. En algunas ocasiones se suele añadir oxígeno o aire a la solución de trabajo para aumentar la concentración de oxígeno molecular y así incrementar la captura de los electrones foto-generados en la superficie del fotocatalizador. Una vez que la cantidad de carga orgánica del agua ha disminuido al nivel deseado, la solución de trabajo pasa a un tanque de sedimentación para separar por gravedad las partículas de TiO_2 . La solución con el catalizador sedimentado es trasladada a un tanque de almacenamiento para su reutilización en procesos posteriores, mientras que el agua tratada con bajo contenido de catalizador pasa por una membrana de micro-filtración para eliminar cualquier residuo de TiO_2 . El proceso de tratamiento termina al salir el agua del sistema de micro-filtración [Blanco et al, 1999]. En la Figura 2.4 se muestra el diagrama de una planta de tratamiento de agua contaminada que opera con un proceso de fotocatalisis solar con TiO_2 .

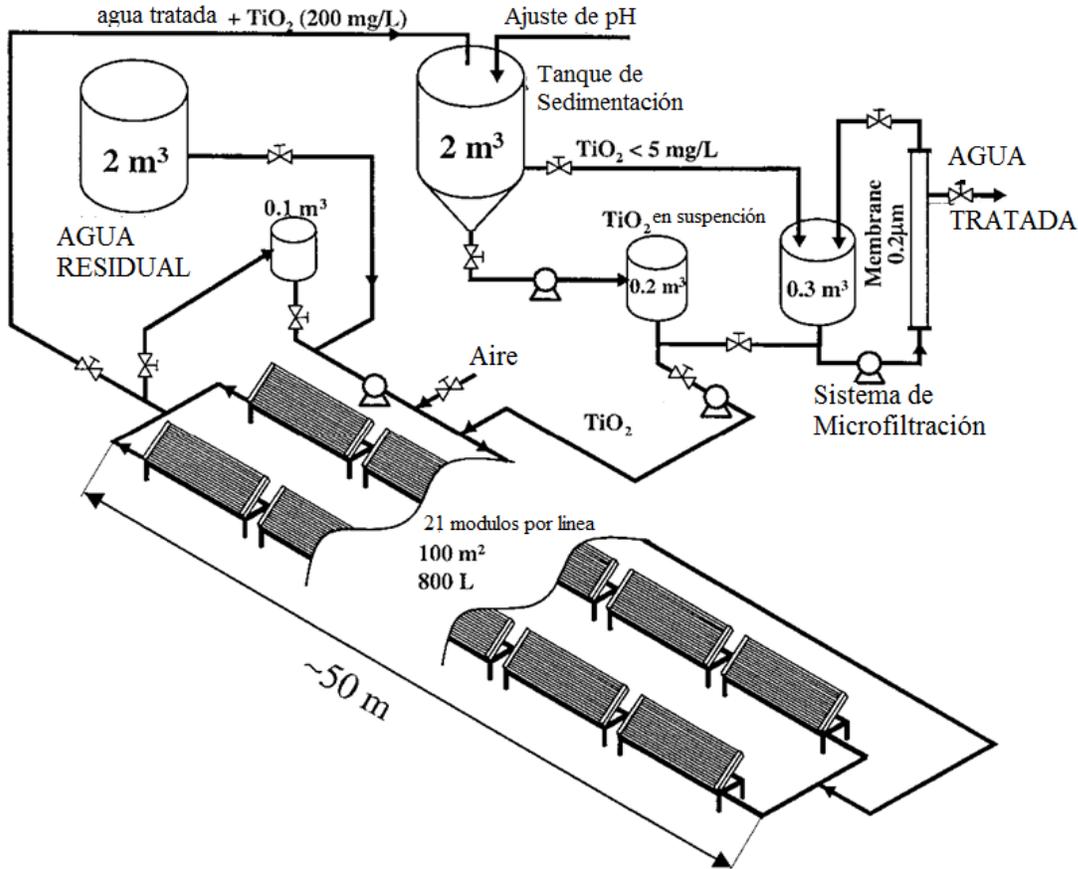


Figura 2.4. Diagrama de una planta solar fotocatalítica que opera con polvos de TiO_2 [Blanco et al, 1999].

Para el caso de una planta fotocatalítica basada en un proceso foto-Fenton, el funcionamiento y las partes componentes son diferentes respecto a la de TiO_2 . Las principales ventajas de un proceso foto-Fenton son las siguientes: no hay limitaciones de transferencia de masa porque las reacciones ocurren en fase homogénea; se aprovecha el espectro visible de la radiación solar y el bajo costo de la sal de hierro por ser un elemento muy abundante. Sus desventajas son: un pH de operación muy bajo (2.8) para disolver la sal de hierro, condición que limita su aplicación en algunos contaminantes. El proceso de tratamiento comienza en un tanque de almacenamiento de agua residual, pasa a un segundo tanque de recirculación donde se añade la sal de hierro (FeSO_4) y el agente oxidante (H_2O_2). Adicionalmente se añade ácido H_2SO_4 para disminuir el pH a un valor de 3 y evitar que el catalizador se precipite. La solución de trabajo es trasladada por una bomba al campo de colectores solares donde al ser expuesto a la radiación solar ocurren las reacciones foto-Fenton. La solución se mantiene en recirculación hasta disminuir la carga orgánica del agua a los niveles deseados. Posteriormente la solución se traslada a un tanque de neutralización, donde se añade NaOH para incrementar el valor del pH y conseguir que el Hierro se precipite. El proceso termina cuando se ha separado el catalizador de la solución de trabajo. La cantidad de H_2O_2 que se adiciona a la solución de trabajo debe de ser por un lado suficiente para conseguir la mineralización deseada del contaminante y por el otro, asegurar su consumo total al término del proceso. En la [figura 2.5](#) se muestra el diagrama de operación de una planta de tratamiento de agua basada en un proceso foto-Fenton.

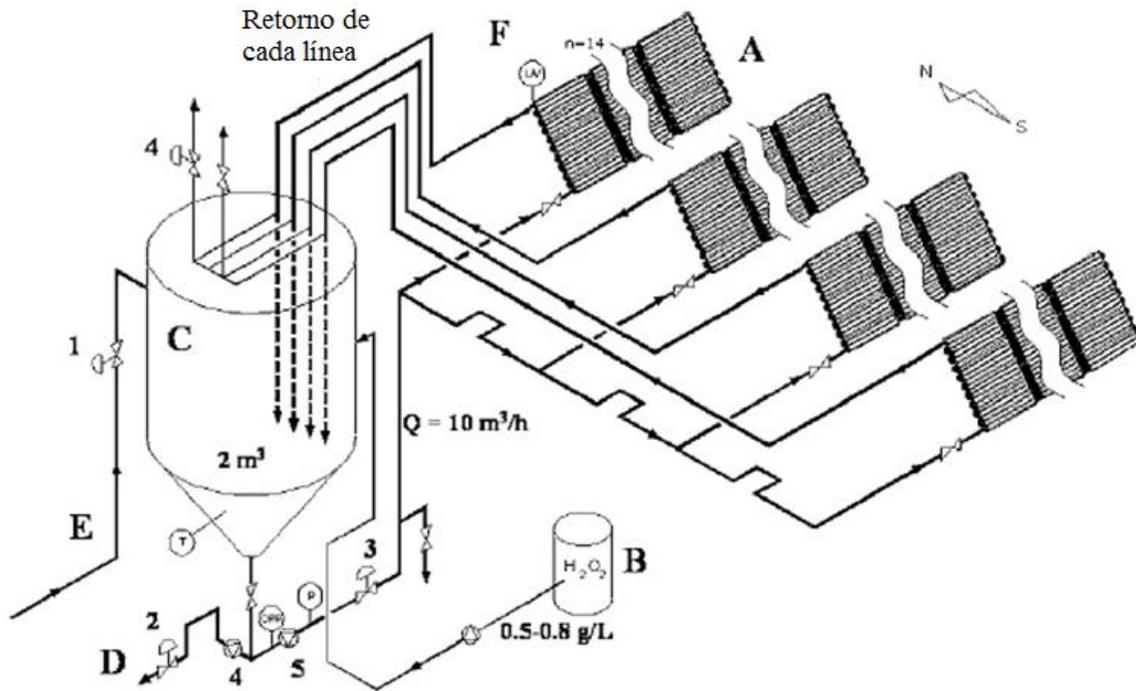


Figura 2.5. Diagrama de una planta de tratamiento de agua basada en el proceso foto-Fenton [Blanco et al, 2007].

En un proceso fotocatalítico, la cinética de la reacción típicamente tiene un decaimiento exponencial, una rápida disminución de la concentración del contaminante en la fase inicial del proceso y un decaimiento muy lento en la fase final. Este comportamiento ocasiona que al aumentar el porcentaje de remoción del contaminante, el tiempo de residencia necesario se incremente exponencialmente, es por esto que resulta muy costoso tratar de eliminar el 100% de la carga orgánica por estos métodos. Para resolver esta problemática, recientemente se ha planteado la pertinencia de acoplar un reactor biológico al proceso foto-Fenton [Malato et al, 2007a]. El objetivo es eliminar inicialmente el 80 % de la carga orgánica a través de un proceso foto-Fenton hasta conseguir bajar el nivel de la toxicidad de la solución, para posteriormente eliminar el 20% restante de la carga orgánica en un reactor biológico. En la [figura 2.6](#) se muestra el diagrama de operación de de una planta de tratamiento de agua basada en un proceso foto-Fenton acoplado a un reactor biológico.

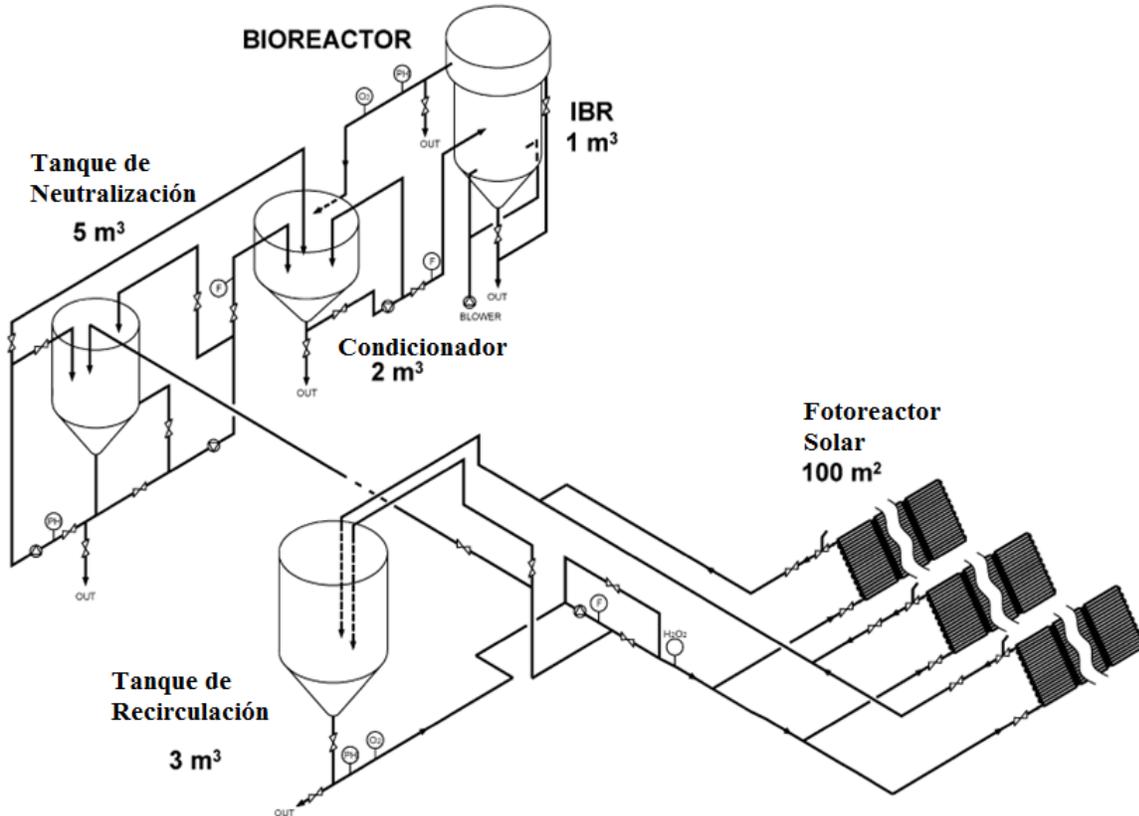


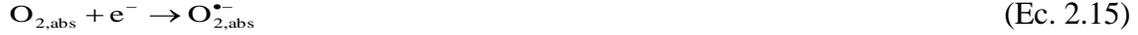
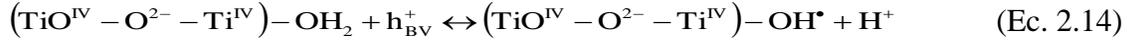
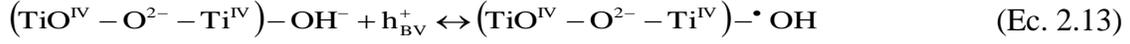
Figura 2.6. Diagrama de una planta de tratamiento de agua basada en el proceso foto-Fenton acoplado a un reactor biológico [Malato et al, 2007a].

2.3 REACCIÓN FOTOCATALÍTICA CON TiO_2 .

2.3.1 Excitación del fotocatalizador de TiO_2 y generación de radicales hidroxilo OH^*

En un proceso fotocatalítico es fundamental entender la interacción de la radiación con el material semiconductor de TiO_2 . Durante el proceso de excitación con radiación UV, un electrón de la banda de valencia del TiO_2 absorbe un fotón cuya energía sea mayor o igual al valor de la banda de energía prohibida, con lo que ocurre una transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción generándose así un par electrón-hueco (e^- / h^+) (Ec. 2.7). Después de la excitación, ambos portadores migran rápidamente hacia la superficie donde el hueco (h^+) es capturado por trampas de energía subsuperficial ($\text{Ti}^{\text{IV}} - \text{O}^{2-} - \text{Ti}^{\text{IV}}$) y el e^- por trampas superficiales ($-\text{Ti}^{\text{IV}}$, Ec. 2.9 y 2.10), o bien por trampas externas mediante donadores de electrones ($\text{Red}_{2,\text{ads}}$) y receptores de electrones ($\text{Ox}_{1,\text{ads}}$) respectivamente (Ec. 2.11 y 2.12).





Para impedir la recombinación de pares fotogenerados (Ec. 2.8), se requiere que Red_2 y Ox_1 estén previamente absorbidos en la superficie previo a la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es un oxido-reductor activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales hidroxilo HO^{\bullet} enlazados a la superficie (Ec. 2.13 y 2.14). No obstante, es posible que los electrones y huecos atrapados puedan recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula como se describe en la Ec. 2.8. Para evitar este proceso, el electrón debe de ser capturado por oxígeno molecular previamente absorbido formando el radical súper oxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Ec. 2.15). En fase acuosa y en presencia de oxígeno, el agua actúa como elemento reductor, es decir donador de electrones, y por medio de reacciones descritas por la (Ec. 2.11) es posible generar radicales hidroxilo como se representa en la Ec. 2.16. Como resultado importante se encuentra que tanto el agua como el oxígeno resultan ser de gran importancia ya que sin ellos no habría degradación.



El conjunto extendido de reacciones fotocatalíticas en fase acuosa con presencia de oxígeno molecular y peróxido de hidrógeno es el siguiente:



También se debe considerar las reacciones de la fotólisis del H_2O_2 que representan una fuente adicional de radicales hidroxilo (Ec. 2.24) y reacciones subsecuentes:





En la [figura 2.7](#) se ilustra el proceso básico de generación de pares electrón-hueco y las reacciones de oxido-reducción que ocurren en la superficie del catalizador.

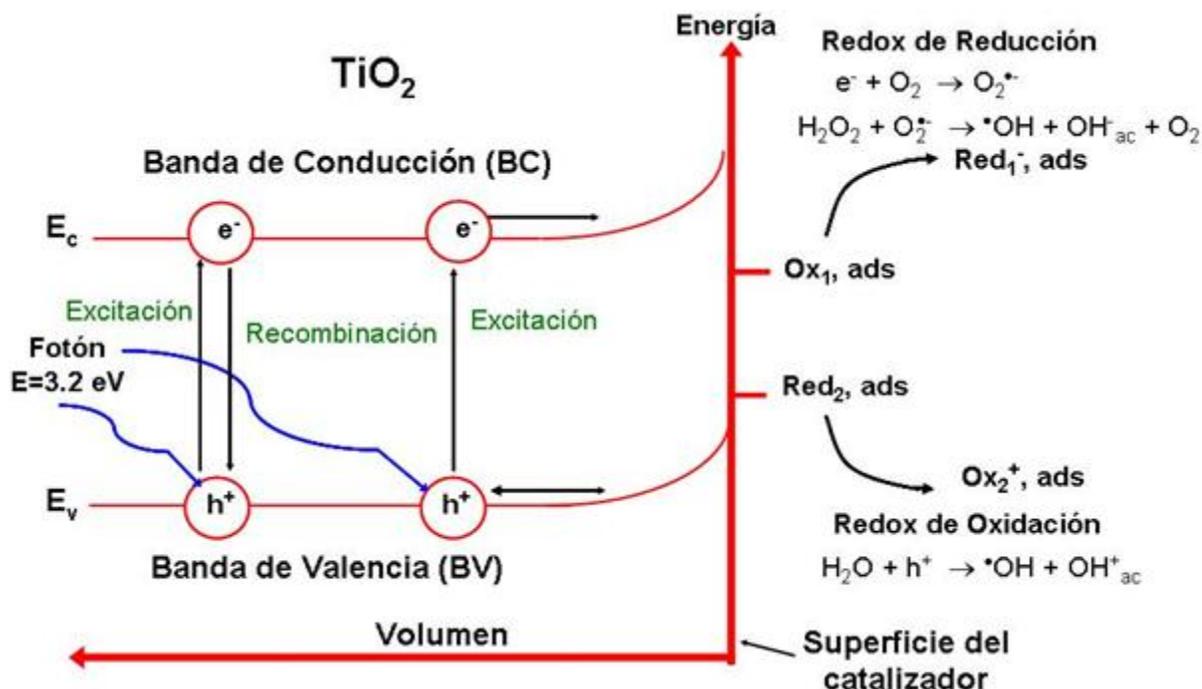


Figura 2.7. Procesos físico-químicos básicos que ocurren durante la fotocatalisis con TiO_2 .

Para incrementar la eficiencia un proceso fotocatalítico se deben evitar las reacciones parásitas y fomentar las reacciones favorables, principalmente de generación de radicales libres. Lograr generar la mayor cantidad de radicales hidroxilo es fundamental en un proceso fotocatalítico. Por su alto poder oxidante, los radicales HO^\bullet son los agentes principales de la oxidación de los contaminantes orgánicos disueltos en el agua. En la literatura se ha reportado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos como alifáticos, aromáticos, colorantes, surfactantes, plaguicidas y herbicidas por la acción del radical hidroxilo. Para entender el potencial de oxidación del radical hidroxilo en comparación con otras especies oxidantes en la [tabla 2.1](#) se muestran los potenciales de oxidación de diferentes especies oxidantes referenciados al potencial del electrodo estándar de hidrógeno (ESH).

Tabla 2.1. Poder de oxidación de diferentes especies oxidantes.

Agente oxidante	Potencial Oxidante vs electrodo de Hidrógeno [V]
Radical Hidroxilo(HO•)	2.8
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.78
Radical perhidroxilo (OOH)	1.7
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1.57
Ácido hipoclorito (HOCl)	1.49
Cloro (Cl)	1.36

Para entender de mejor manera el mecanismo de reacción entre las moléculas del agua y las partículas del fotocatalizador en la [figura 2.8 a](#)) se muestra un modelo molecular de esferas y barras que simula la interacción entre las moléculas del agua y la partícula del fotocatalizador TiO₂. Del mismo modo en la [figura 2.8 b](#)) se ilustran 2 mecanismos de reacción para la generación del radical hidroxilo HO•, cuando las moléculas del agua están adsorbidas en la superficie del TiO₂.

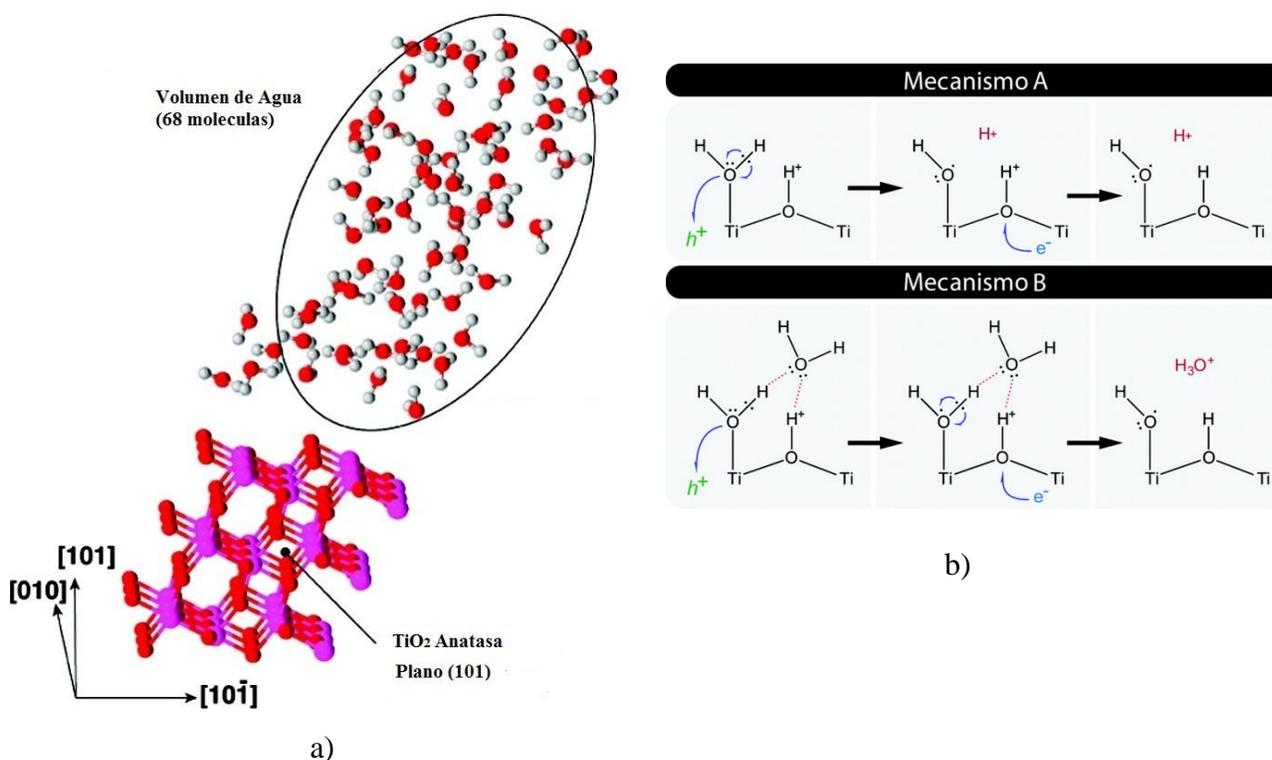


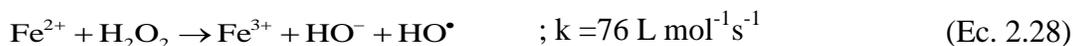
Figura 2.8. a) Modelo molecular para simular la interacción entre la superficie de una partícula de anatasa TiO₂ en la dirección (101) y las moléculas de agua [Sumita et al, 2010] y b) mecanismos de formación del radical hidroxilo (Ti-OH•) en la superficie del catalizador [Savory et al, 2011].

De los dos mecanismos de formación del radical hidroxilo en la superficie del fotocatalizador descritos en la [figura 2.8 b](#)), el mecanismo A ilustra como una molécula de agua adsorbida en la superficie del catalizador se oxida cuando uno de sus electrones de valencia es capturado por un hueco del fotocatalizador, el enlace de hidrógeno del agua se rompe generándose el radical hidroxilo y un ion hidrógeno; el mecanismo B es un mecanismo alternativo que involucra la adsorción de 2 moléculas de agua y la liberación de iones hidronio.

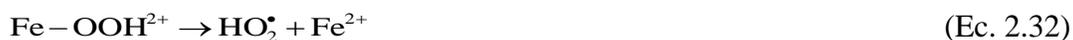
2.4 PROCESOS DE FENTON Y FOTO-FENTON

2.4.1 Reacciones de Fenton

A finales del siglo XIX, Fenton demostró que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos [Fenton, 1894]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO[•] por la reacción (Ec. 2.28) [Haber and Weiss, 1934]. Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de óxido Ferroso o Fe(II) (una reacción improductiva, Ec. 2.29) y el ataque a la materia orgánica, Ec. 2.30:



A pH < 3, la reacción es autocatalítica, y el Fe (III) descompone al H₂O₂ en O₂ y H₂O a través de un mecanismo en cadena [Pignatello et al, 1999]:



El proceso es útil para degradar contaminantes por su elevada generación de radicales HO[•]. Aunque un exceso de iones Fe²⁺ puede atrapar los radicales HO[•] (reacción (2.29)), al igual que los halógenos, el H₂O₂ o el radical perhidroxilo (Ec. 2.37):



Actualmente se considera que otras especies, de Fe(IV) ó Fe(V) (como FeO³⁺ y complejos de ferrilo), son en realidad las especies activas del proceso. En exceso de peróxido, la concentración

de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} , ya que la reacción (Ec. 2.33) es más lenta que la (Ec. 2.28) [Pignatello et al, 2006]. Ambos radicales, el HO^\bullet y el HO_2^\bullet reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo.

La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}_2$, y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 , es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe(III) o el Cu(II) , y se las conoce como reacciones tipo Fenton [Doménech et al, 2001]:



Donde $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$.

Mediante un proceso Fenton se pueden degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes del suelo tales como hexadecano o Dieldrin, puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados.

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H_2O_2 , es decir, necesita una alta concentración de Fe [Doménech et al, 2001].

2.4.2 Reacciones foto-Fenton

Un proceso Fenton es insuficiente para lograr la mineralización completa del contaminante, sin embargo al ser expuesto a la radiación electromagnética (proceso foto-Fenton), la eficiencia del sistema se incrementa. El aumento en la eficiencia de la reacción foto-Fenton se debe a los siguientes factores:

La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de radicales HO^\bullet . El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero se incrementa a menores longitudes de onda.



El Fe(II) fotogenerado produce HO^\bullet adicionales mediante la siguiente reacción:



Permite el uso de longitudes de onda desde 300 hasta 560 nm.

Las concentraciones de Fe (II) a emplearse pueden ser de órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.

Al utilizar radiación con longitud de onda menor a 360 nm se puede aprovechar la producción de HO[•] por la fotólisis del H₂O₂:



Las desventajas de este método son los altos costos de operación por la necesidad de suministrar de manera continua H₂O₂ y mantener un pH ácido de 2.8 [Malato et al 2009].

2.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DE TiO₂.

2.5.1 Modelos cinéticos de una reacción fotocatalítica de TiO₂.

Una vez considerada la excitación electromagnética del fotocatalizador y la generación del radical hidroxilo existente en un evento de fotodegradación en fase acuosa, es necesario tomar en cuenta los pasos fundamentales que determinan la velocidad de la reacción sin considerar los procesos de difusión de productos de entrada y salida [Friedmann et al, 2010]:

Adsorción del reactivo en la superficie del catalizador.

Reacciones químicas de oxidación-reducción en la interface del semiconductor-liquido que participan en la descomposición de contaminante orgánico.

Desorción de los productos de la superficie.

Para que ocurra una reacción fotocatalítica, los reactivos deben de ser pre-adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. El modelo cinético más utilizado para describe los procesos de degradación fotocatalítica, es el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual se describe con la siguiente relación matemática:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{LH} \frac{KC}{1 + KC} \quad (\text{Ec. 2.42})$$

Donde:

r - la cantidad de moléculas degradadas por unidad de tiempo [$\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$].

C - es la concentración del contaminante [mg L^{-1}].

k_{LH} - la Constante cinética de LH. [$\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$].

K - la constante de equilibrio de Adsorción [L mg^{-1}].

Esta ecuación modela originalmente la razón de una reacción en la que existe un pre-equilibrio de adsorción. La Ec. 2.42 es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Las razones por las cuales sucede este comportamiento al incrementar la

concentración del contaminante son las siguientes: la disminución de la transmitancia de la solución y por lo tanto una menor cantidad de radiación logra llegar al fotocatalizador disminuyendo la generación de pares electrón-hueco; un mayor número de moléculas del contaminante y sus intermediarios son adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, disminuyendo los sitios activos donde puedan ocurrir las reacciones superficiales que generan los radicales HO^\bullet . En la [figura 2.9](#) se ilustra la relación entre la velocidad de la degradación fotocatalítica y la concentración inicial del contaminante.

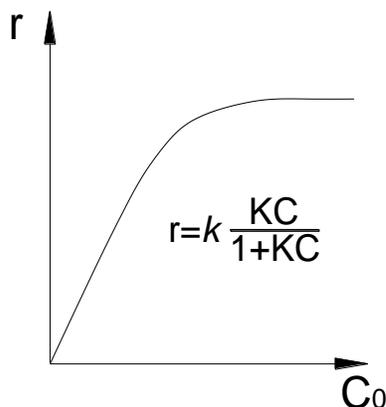


Figura 2.9. Efecto de la concentración inicial de contaminante en la velocidad de la degradación fotocatalítica.

Adicionalmente, la generación de subproductos intermediarios de mayor persistencia también afecta negativamente la velocidad de la reacción. Para tomar en cuenta esta ralentización de la velocidad de la degradación por la aparición de compuestos intermediarios se obtiene la [Ec. 2.43](#):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{LH}} \frac{KC}{1 + KC + \sum K_i C_i} \quad (\text{Ec. 2.43})$$

Donde: K_i - constante de de adsorción del intermediario (i); C_i -es la concentración del intermediario (i).

Experimentalmente, una forma sencilla de evaluar el comportamiento cinético de una reacción fotocatalítica utilizando los datos experimentales es calculando la constante de velocidad de pseudo-primer orden (k_0). Para ello se suele suponer que el producto $KC \ll 1$, con lo que el modelo de LH ([Ec. 2.42](#)) se suele aproximar a una reacción de primer orden del tipo $r = k_0 C$. En nuestro caso, la concentración molar del plaguicida carbarilo máxima utilizada en este proyecto de tesis fue 0.0025 M/l (50 mg/l). Análogamente se encuentra una baja constante de adsorción del carbarilo sobre el fotocatalizador de TiO_2 por ($K = 0.04 \text{ mg}^{-1} \text{ L}$) [[Evgenidou et al, 2007](#)]. Con estos dos resultados se satisface la condición $KC \ll 1$ por lo que en buena aproximación es posible utilizar reacción de foto degradación como una reacción de primer orden. Desarrollando la ecuación diferencial de pseudo-primer orden se obtiene:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_0 \cdot t \quad (\text{Ec. 2.44})$$

Con los datos experimentales se traza un gráfico donde en el eje de las abscisas corresponde al tiempo (t) y el eje de las ordenadas corresponde a $\ln(C_0/C)$, la pendiente de la recta que pasa por el mayor número de puntos es el valor de k_0 . Vea la [figura 2.10 a](#)).

La descripción general de la cinética de una reacción fotocatalítica a través de la constante de pseudo-primer orden es limitada [Kumar et al, 2008], porque no toma en cuenta la radiación que entra al sistema. La constante de pseudo-primer orden k_0 es una herramienta válida de comparación solo cuando el flujo de radiación es constante. Un valor más representativo de la razón de degradación del contaminante se obtiene al considerar la energía suministrada al sistema por unidad de volumen [Malato et al, 2009].

Una mejor aproximación para modelar la velocidad de la reacción es considerar el efecto del flujo de radiación absorbido por el catalizador [Curco et al, 1996]; para ello es necesario considerar la radiación UV policromática F_C que es captada por un CPC, la cual puede ser expresada de la manera siguiente;

$$F_C = \sum_{300}^{400} F_{\lambda}(t) \quad (\text{Ec. 2.45})$$

Donde F_{λ} - es el flujo fotónico por longitud de onda [Eins s^{-1}].

La [ecuación 2.45](#) se puede describir en función de la radiación UV global medida con un radiómetro ($G_{UV}(t)$) con igual inclinación que el colector mediante la siguiente relación;

$$F_C = \frac{A_c}{N_a h c_{luz}} G_{UV}(t) \sum_{300}^{400} \lambda \cdot f_{\lambda} \quad (\text{Ec. 2.46})$$

Donde:

A_c – Área de captación solar [m^2]

N_a – Numero de Avogadro 6.022×10^{23} [mol^{-1}]

h - La constante de Planck 6.626×10^{-34} [J s]

c_{luz} – Velocidad de la luz 2.99×10^8 [$m s^{-1}$]

$G_{UV}(t)$ - Radiación UV global [$W m^{-2}$]

λ - Longitud de onda [m]

f_{λ} – Distribución espectral normalizada de la radiación solar [nm^{-1}].

En el caso de un concentrador solar tipo CPC, al incrementar la concentración solar (CR) se pierde una proporción de radiación difusa. La proporción de la radiación UV global que logra llegar a la superficie del receptor tubular se define como [Duffie and Beckman, 2006]:

$$G_{UV}^r = G_{UV}^b \cdot \rho_{\lambda}^{CPC} + \frac{G_{UV}^d}{CR} \rho_{\lambda}^{CPC} \quad (\text{Ec. 2.47})$$

Donde:

- G_{UV}^r – Radiación UV en el receptor. [W m⁻²]
- G_{UV}^b – Radiación UV directa [W m⁻²]
- G_{UV}^d – Radiación UV difusa [W m⁻²]
- ρ_{λ}^{CPC} - Reflectancia especular de la lamina de aluminio
- CR – Razón de concentración solar.

Para simplificar la Ec. 2.47, se puede suponer que la radiación UV difusa representa el 50% de la radiación UV global [Blanco, 2002], entonces:

$$G_{UV}^r = \frac{1}{2} G_{UV} \cdot \rho_{\lambda}^{CPC} \left(1 + \frac{1}{CR} \right) \quad (\text{Ec. 2.48})$$

Con ayuda de la Ec. 2.46 y 2.48 se puede determinar el flujo de radiación que llega al tubo receptor F_R [eins s⁻¹] con la siguiente relación: $F_R = F_C G_{UV}^r$

$$F_R = \frac{A_c}{N_a h c_{luz}} \frac{1}{2} G_{UV} \left(1 + \frac{1}{CR} \right) (t) \sum_{300}^{400} \lambda \cdot f_{\lambda} \cdot \rho_{\lambda}^{CPC} \quad (\text{Ec. 2.49})$$

Para tomar en cuenta la interacción de la radiación con el fotocatalizador inmovilizado en los tubos de vidrio es necesario considerar las propiedades ópticas de la película delgada de TiO₂, el arreglo geométrico de los tubos y los efectos del medio (el agua). Entonces si F_{TiO_2} representa el factor de radiación absorbida por el catalizador:

$$F_{TiO_2} = f(\lambda, C_{TiO_2}, \xi, \alpha_{TiO_2}) \quad (\text{Ec. 2.50})$$

Donde:

- λ - la longitud de onda [nm].
- C_{TiO_2} - es la concentración de catalizador [mg L⁻¹].
- ξ - la distribución geométrica de los tubos con catalizador.
- α_{TiO_2} - coeficiente de absorción del TiO₂[m⁻¹].

Entonces la relación para determinar el flujo de radiación absorbido por el catalizador esta dado por:

$$F_a = F_R \cdot \Phi_{T\lambda} \cdot F_{TiO_2} \quad (\text{Ec. 2.51})$$

Donde:

- F_a – flujo radiación absorbida [Eins s⁻¹]
- $\Phi_{T\lambda}$ – transmitancia del tubo reactor

Finalmente la ecuación que rige la cinética de la degradación fotocatalítica en función del flujo de radiación absorbido por unidad de volumen de agua es el siguiente:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \frac{KC}{1+KC} \cdot \left(\frac{F_a \cdot \phi_\lambda}{V_T} \right)^\beta \quad (\text{Ec. 2.52})$$

Donde:

k_1 – constante global de la degradación [mol L s^{-1}].

ϕ_λ – Eficiencia cuántica cuando se utiliza un fotocatalizador en fase solida (TiO_2) [mol eins^{-1}]

β – Exponente del orden de dependencia de la reacción, (0.5-1)

V_T – Volumen total de agua [L].

La eficiencia cuántica es el numero de moles de carbarilo degradados por los moles de fotones absorbidos [Moles/Eins], o también puede ser expresada en términos del cociente de la velocidad de la degradación entre el flujo de fotones adsorbidos, [$\text{Moles s}^{-1}/\text{Eins s}^{-1}$]. La eficiencia cuántica en reacciones de degradación de contaminantes orgánicos utilizando TiO_2 (0.023 a 0.42) [Ishibashi et al, 2000].

Al sustituir las Ec. 2.49 y 2.51 en la Ec. 2.52 se obtiene la ecuación siguiente:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \frac{KC}{1+KC} \left[\frac{A_c}{2 \cdot V_T N_a h c_{luz}} G_{UV}(t) \cdot \left(1 + \frac{1}{CR} \right) \sum_{\lambda=300}^{400} \lambda f_\lambda \rho_\lambda^{CPC} \cdot F_{TiO_2} \cdot \phi_\lambda \Phi_{T\lambda} \right]^\beta \quad (\text{Ec.2.53})$$

Para comparar la velocidad de la degradación fotocatalítica de contaminantes utilizando colectores CPC con razones de concentración solar entre 1 a 2 soles, es posible utilizar la Ec. 2.53 bajo los siguientes argumentos:

- Se considera que son idénticas la trasmitancia óptica de los tubos receptores de vidrio Pyrex, la distribución espectral de la radiación solar por estar en el mismo sitio, las propiedades ópticas de las películas de TiO_2 (trasmitancia, reflectancia, coeficiente de absorción, etc.), concentración de catalizador, arreglo geométrico de los tubos con fotocatalizador y errores en la geometría de la superficie reflectiva de los colectores solares CPC de 1 y 2 soles de concentración.
- Se considera que el contaminante no absorbe radiación en el intervalo de 300-400 nm, por lo que la absorción de la luz es independiente de la concentración del contaminante.
- Se satisface la condición $KC \ll 1$.

Entonces los únicos términos de la Ec. 2.53 que son diferentes al variar la razón de concentración solar del CPC son, el área de captación (A_c) y la razón de concentración solar (CR); por lo que los términos restantes se pueden englobar en una constante k' :

$$k' = k_1 K \left[\frac{1}{N_a h c_{luz}} \sum_{\lambda=300}^{400} \lambda f_{\lambda} \rho_{\lambda}^{CPC} \cdot F_{TiO_2} \cdot \phi_{\lambda} \Phi_{T\lambda} \right]^{\beta} \quad (\text{Ec. 2.54})$$

Entonces la ecuación 2.52 se simplifica a la siguiente expresión:

$$\frac{dC}{dt} = -k' \left[\frac{A_c}{2V_T} G_{UV}(t) \left(1 + \frac{1}{CR} \right) \right]^{\beta} \quad (\text{Ec. 2.55})$$

Si definimos a la energía UV acumulada colectada como:

$$Q_{UV \text{ collect}} = \frac{A_c}{V_T} \int \frac{1}{2} G_{UV}(t) \left(1 + \frac{1}{CR} \right) dt \quad (\text{Ec. 2.56})$$

Entonces, la solución a la ecuación 2.55 se puede expresar como:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k' \cdot (Q_{UV \text{ Colect}})^{\mu} \quad (\text{Ec. 2.57})$$

Donde: k' – Constante global de degradación de carbarilo de primer orden $[\text{Mol L}^{-1} \text{s}^{-1}]^{\mu}$.

A manera de ejemplo, en la figura 2.10, se muestra el cálculo de la constante de la reacción k_0 en función del tiempo y k' en función de la raíz cuadrada de la energía UV colectada, durante la degradación fotocatalítica de 35 mg/l de carbarilo utilizando un CPC de 1 sol. Para determinar k_0 solo se consideran los primeros 120 minutos de la reacción obteniendo un coeficiente de determinación múltiple (R^2) de 0.9177, mientras que para k' se toma en cuenta todo los datos de la prueba y se obtiene un R^2 de 0.9966; lo cual demuestra que es mucho mejor utilizar k' para describir el comportamiento global de la reacción.

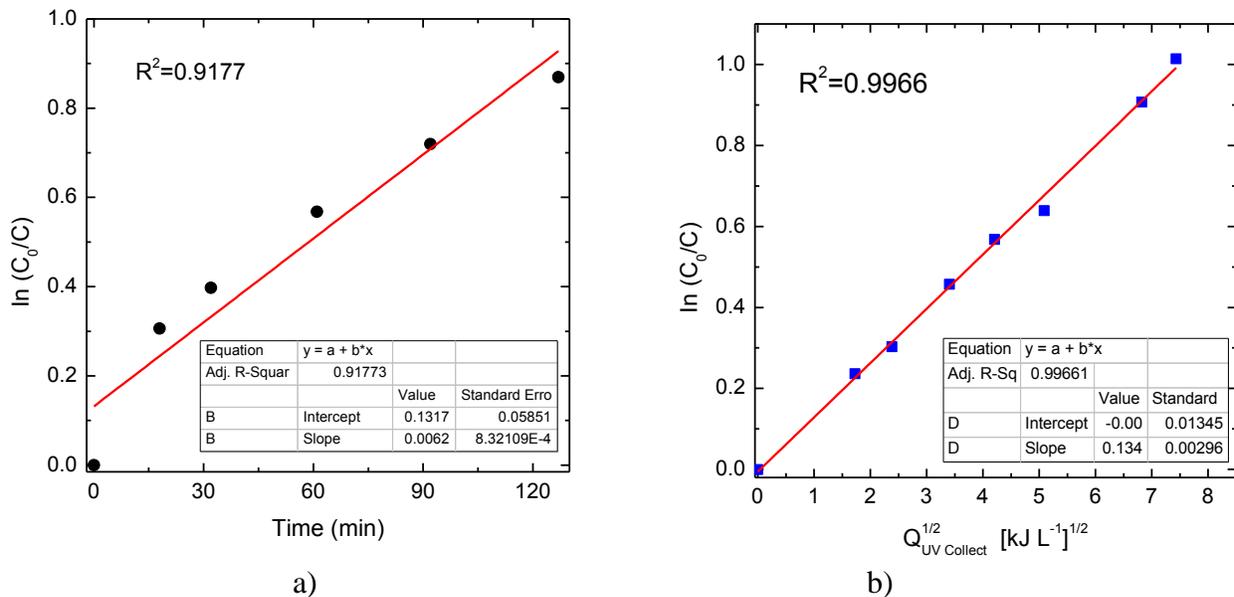


Figura 2.10. a) Constante cinética de la degradación fotocatalítica de carbarilo k_0 ($C_0 = 35$ mg/l); b) constante de degradación de carbarilo de primer orden k' .

2.5.2 Parámetros que influyen en la cinética y el mecanismo de reacción de un proceso fotocatalítico.

La cinética y el mecanismo de reacción de un proceso fotocatalítico son influenciados por varios parámetros; por una parte están todos aquellos intrínsecos al fotocatalizador y por el otro las condiciones extrínsecas asociadas al medio. Los parámetros intrínsecos del fotocatalizador que afectan la cinética de la reacción son: la fase cristalina, el plano cristalográfico de la superficie, el tamaño de cristal, la densidad de impurezas, dopantes, defectos en la superficie y sitios vacantes. Los parámetros asociados a las condiciones del medio son el pH de la solución, temperatura, concentración inicial y estructura química del contaminante, concentración de oxígeno disuelto, adición de especies oxidantes, intensidad de la radiación y la concentración del fotocatalizador. Un parámetro intermedio que relaciona las propiedades fotocatalíticas del catalizador con las condiciones del medio es el área superficial.

2.5.2.1 Fases cristalinas del TiO_2

Comercialmente y a nivel de investigación, resulta muy fácil obtener TiO_2 con una naturaleza policristalina. Las fases cristalinas del TiO_2 (anatasa, rutilo o brokita) afectan principalmente la actividad catalítica del fotocatalizador. Las primeras dos estructuras cristalinas, anatasa y rutilo, son las únicas fases con actividad fotocatalítica. El rutilo es termodinámicamente más estable, sin embargo, la anatasa es más activa en aplicaciones fotocatalíticas y fotovoltaicas [Sclafani and Herrmann, 1996]. La explicación de este efecto aun no ha sido esclarecida teóricamente [Cheng and Selloni, 2009]. En nanomateriales, la anatasa es más estable que el rutilo para tamaños de partículas por debajo de 14 nm, porque su energía superficial es inferior. Ambas fases son resistentes a la fotocorrosión y de baja toxicidad. La temperatura de síntesis de la anatasa es de 350-600 °C mientras que el rutilo de 800-900 °C. La [figura 2.11](#) muestra el patrón de difracción de una película de TiO_2 soportada sobre un sustrato de vidrio Corning, donde se puede apreciar claramente la naturaleza policristalina y picos de difracción correspondientes a los diferentes planos cristalográficos que presenta la anatasa.

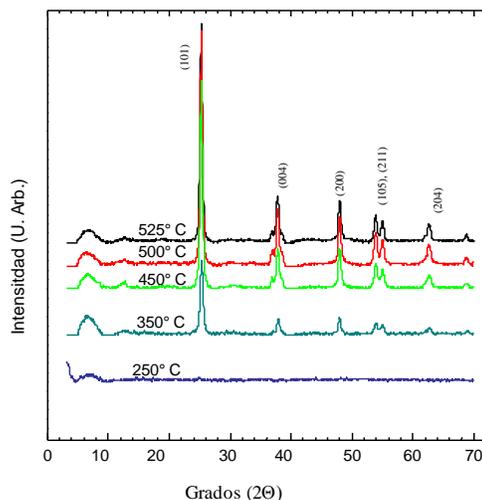


Figura 2.11. Patrón de difracción de la fase cristalina anatasa [Gelover et al, 2004].

El dióxido de Titanio TiO_2 ha sido el material más empleado como fotocatalizador en procesos de fotocatalisis. Las razones por las que ha predominado el uso de este material son: buena actividad fotocatalítica, baja toxicidad, buena estabilidad química en medios ácidos y acuosos, alta absorbancia de radiación UV, alta disponibilidad comercial y un bajo costo [Behnajady et al, 2006]. Otros semiconductores como el Si, Se, Ge, GaAs o InP poseen un ancho de banda muy pequeño para aplicaciones fotocatalíticas. El potencial redox de la banda de conducción debe de ser superior a 2V. Otros semiconductores con ancho de banda similar al TiO_2 (3.2 eV) son el ZnO y CdS sin embargo son termodinámicamente mucho menos estables en solución acuosa, especialmente en medio ácido. El área superficial de la anatasa en polvo varía entre 60 y 150 m^2/g y para el rutilo varía entre 35 y 10 m^2/g . En la [tabla 2.2](#) se describen las especificaciones de área superficial y tamaño de cristal de fotocatalizadores comerciales de TiO_2 . Estudios recientes han revelado que al mezclar anatasa (70%) con rutilo (30%) se incrementa en un 25% la actividad fotocatalítica, en relación a muestras puras de anatasa [Ohno et al, 2001]. El valor de la banda de energía prohibida de la anatasa suele ser de 3.2 eV, lo que corresponde a una longitud de onda menor a 388nm. En la [figura 2.12](#) se ilustra la estructura cristalina de la fase Rutilo y anatasa del TiO_2 .

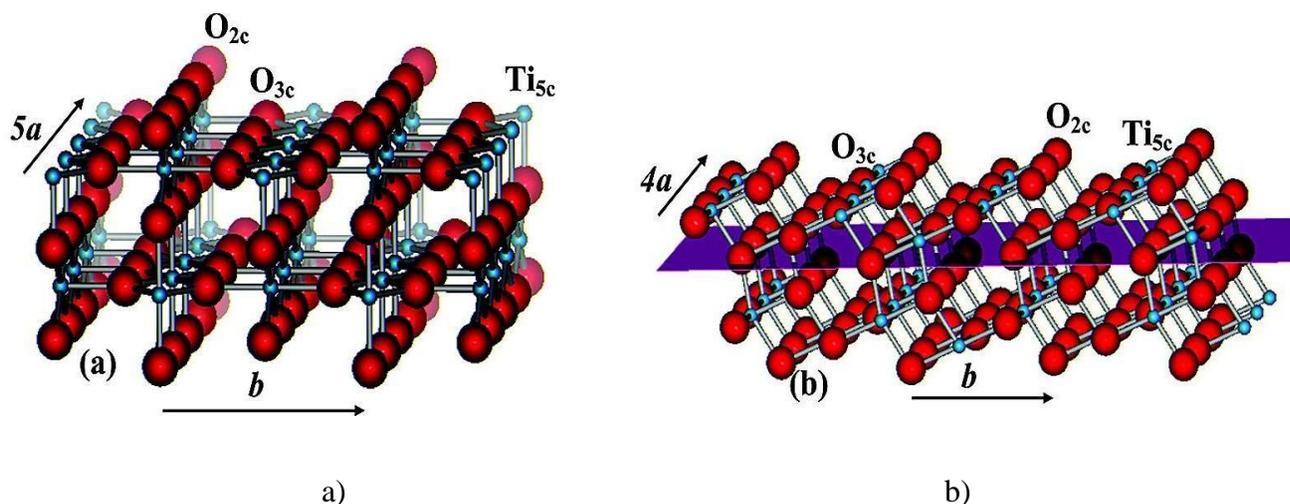


Figura 2.12. Estructura cristalina de las fases de TiO_2 , a) Rutilo, b) anatasa [Bermudez, 2010].

Tabla 2.2. Especificaciones y características de TiO_2 comercial.

Tipo de TiO_2	Área superficial [m^2/g]	Tamaño de cristal [nm]	Composición
Degussa P-25	50	21	75 % anatasa, 25 % Rutilo
Millennium PC 500	287	5-10	Anatasa
Hombikat UV 100	250	5	anatasa
TTP	9.82	s/d	s/d

s/d- sin datos. [Ahmed et al, 2010]

La principal ventaja del TiO_2 como fotocatalizador, respecto a otros semiconductores, es el potencial de oxidación de los huecos fotogenerados tales que al reaccionar con las moléculas del agua, estos huecos puede producir radicales hidroxilo (HO^\bullet). Cualquier especie que tenga un potencial de oxidación menos positivo que la banda de valencia puede ser oxidada en la superficie del semiconductor. En la [figura 2.13](#) se muestra un diagrama del potencial redox de las bandas de conducción y de valencia del TiO_2 en una solución a pH 7, el potencial redox de los huecos fotogenerados es de +2.53 V mientras que el de los electrones fotogenerados es de -0.52 respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno ENH (Standard Hydrogen Electrode (SHE)). Tanto los huecos como el radical hidroxilo (+2.27) poseen un potencial de oxidación mayor que el ozono (+2.07). El potencial redox de los electrones en la banda de valencia es (-0.52 V), lo cual permite separar el hidrógeno del agua o reducir el dióxigeno a superóxido O_2^- .

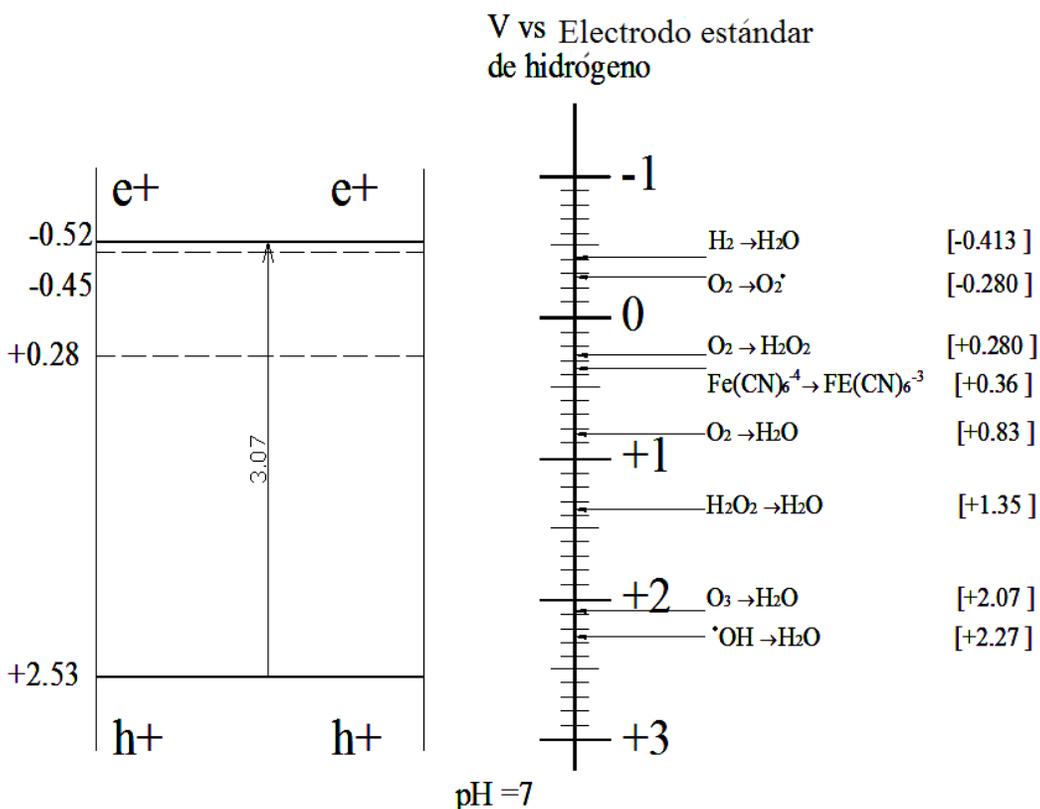


Figura 2.13. El potencial redox para varios procesos de oxidación y reducción que ocurren en la superficie del TiO_2 a un pH de 7 [Fujishima, 2002].

2.5.2.2 Efecto de la concentración del fotocatalizador.

La relación entre la velocidad de la degradación fotocatalítica y la concentración de fotocatalizador es lineal a bajas concentraciones de esta última. Este comportamiento continúa hasta un punto de saturación después del cual la velocidad permanece constante aun a pesar de continuar incrementando la cantidad de fotocatalizador. En la [figura 2.14](#) se ilustra la relación existente entre la masa del fotocatalizador y la velocidad de la degradación. Este tipo de

comportamiento se puede deber a dos causas: 1) una mayor agregación de las partículas del fotocatalizador en altas concentraciones ocasiona una disminución en el número de sitios activos en la superficie del catalizador, y 2) un incremento en la concentración del fotocatalizador origina una disminución de la transmitancia de la solución, impidiendo el paso de la luz a las regiones interiores del reactor [Herrmann, 2005]. La cantidad óptima de fotocatalizador es función de la geometría del fotoreactor.

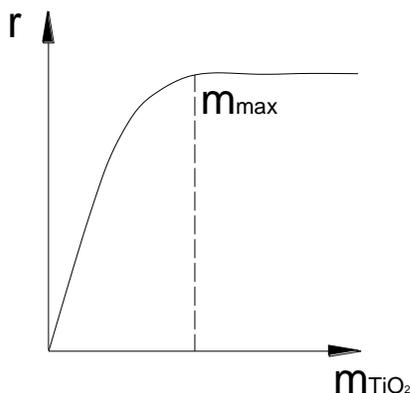


Figura 2.14. Variación de la velocidad de la degradación fotocatalítica en función de la concentración de fotocatalizador.

2.5.2.3 Efecto del pH

El pH de la solución de trabajo influye en la forma en que se carga la superficie del fotocatalizador, la cual a su vez afecta la transferencia electrónica en la interfaz líquido-semiconductor y por lo tanto el proceso de oxidación-reducción. Un pH muy básico ($\text{pH} > 10$) ocasiona que la superficie del fotocatalizador adquiera una carga negativa, lo cual puede favorecer la formación de radicales hidroxilo debido a una mejor transferencia de huecos a especies adsorbidas en la superficie y a la atracción electrostática entre la superficie negativa y contaminantes cargados positivamente. En pH muy ácidos ($\text{pH} < 3$) la superficie del catalizador se carga positivamente, lo cual dificulta la transferencia de huecos. Para $4 < \text{pH} < 10$ la carga de la superficie del fotocatalizador es neutra. No obstante, se encuentra que la velocidad de la degradación fotocatalítica no es alterada significativamente por el pH en el intervalo de (4-10). [Malato et al, 2009].

2.5.2.4 Efecto de la temperatura

En la literatura ya ha sido reportado el efecto de la temperatura sobre la variación de la velocidad de degradación fotocatalítica, como se observa la figura 2.15, donde se muestra la variación de la velocidad de la degradación en función de la inversa de la temperatura. A bajas temperaturas ($T < 20^\circ\text{C}$), la velocidad de la degradación es pequeña y se incrementa al aumentar la temperatura; en esta región la Energía de Activación es grande y la reacción ocurre lentamente. En el intervalo de $20\text{-}80^\circ\text{C}$ la velocidad de la degradación fotocatalítica no sufre afectaciones significativas; esto se debe a que la energía de activación térmica a temperatura ambiente es muy baja (0.026 eV) comparada con la energía de activación necesaria para generar un par electrón-hueco en el

TiO₂ (3.2eV). En temperaturas por arriba de 80 °C existe un drástico decaimiento de la velocidad de la degradación fotocatalítica, ya que a esta temperatura el proceso de desorción del contaminante se incrementa convirtiéndose un proceso desfavorable que limita la reacción fotocatalítica. Adicionalmente, el efecto de la recombinación de los pares electrón- hueco aumenta a altas temperaturas.

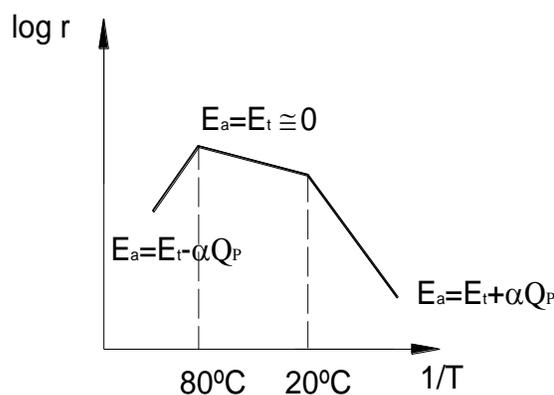


Figura 2.15. Efecto de la temperatura en la velocidad de la degradación fotocatalítica [Herrmann, 2005].

2.5.2.5 Efecto del oxígeno disuelto.

La velocidad y eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica se incrementan de forma significativa con la adición de oxígeno molecular a la solución. Esto se debe a que el oxígeno es isoenergético con la banda de conducción del TiO₂, por lo que el oxígeno adsorbido en la superficie funciona como una trampa eficiente de electrones fotogenerados, y contrarresta el efecto de la recombinación de los pares electrón-hueco. Adicionalmente, el oxígeno molecular puede generar otros radicales libres como el superóxido (O₂⁻), los cuales también participan activamente en el proceso de degradación fotocatalítica del contaminante. En la figura 2.16 se ilustra el efecto de la adición de oxígeno molecular en la velocidad de la degradación fotocatalítica.

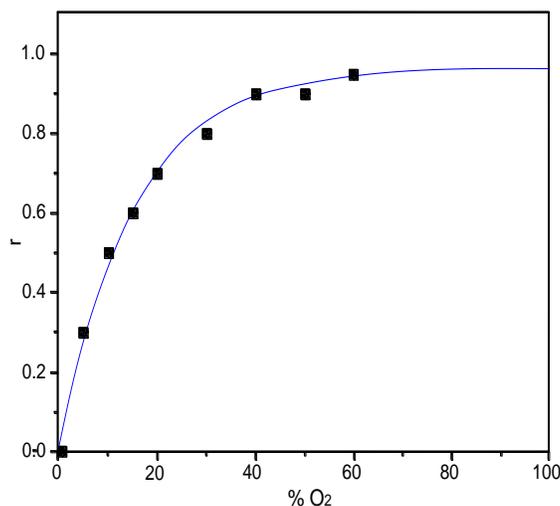


Figura 2.16. Efecto de la adición de oxígeno molecular sobre la velocidad de la degradación fotocatalítica.

2.5.2.6 Adición de especies oxidantes

Para aumentar la eficiencia de un proceso fotocatalítico se suelen añadir especies oxidantes inorgánicas como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), iones persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) y periodato (IO_4^-). Estas especies oxidantes aumentan la velocidad de la reacción fotocatalítica ya que son capaces de reaccionar tanto con los huecos como con los electrones foto-generados produciendo en ambos casos radicales hidroxilo (HO^\bullet); además reducen la probabilidad de recombinación de los pares electrón-hueco. Estas especies oxidantes también generan radicales que oxidan de manera directa al contaminante y a sus subproductos.

En contraste, se ha encontrado que un alto contenido de especies oxidantes y un bajo contenido de contaminantes disminuyen la velocidad de la degradación, este efecto desfavorable se debe a que el agente oxidante satura la superficie del catalizador evitando la adsorción de otras especies químicas. Al mismo tiempo, la recombinación entre radicales puede aumentar sin ningún beneficio para el proceso de degradación. Es por esto que se debe de encontrar una relación óptima entre la concentración del contaminante y la concentración del agente oxidante. La relación molar óptima entre H_2O_2 /contaminante reportadas por diferentes autores se encuentra en el intervalo de 10 a 100 [Malato et al, 2009]. Para el caso del carbarilo, una investigación previa encontró una relación óptima de 60 [Román, 2001].

2.5.2.7 Efecto del flujo másico

En una reacción fotocatalítica con TiO_2 , el proceso más lento, y por lo tanto, el que determina la velocidad de la reacción, es un proceso de transferencia de masa. Por esta razón, la velocidad del fluido en el interior del reactor fotocatalítico es un parámetro fundamental porque determina el fenómeno de transporte de masa. Un flujo laminar permite que haya regiones con diferentes concentraciones de reactantes y disminuye el contacto entre estos y el catalizador, mientras que un flujo turbulento favorece la transferencia de masa entre la solución y el catalizador y asegura una mejor dispersión de los reactantes en la solución. Adicionalmente, un flujo turbulento incrementa la concentración de oxígeno disuelto, otro reactivo fundamental en una reacción fotocatalítica. En la [figura 2.17](#) se muestra el efecto de la velocidad de flujo sobre la velocidad y la constante cinética k de la degradación fotocatalítica. En la [figura 2.17 a\)](#) se grafica la variación de la razón de la degradación fotocatalítica en función del número de Reynolds (Re), y en [b\)](#) se grafica la variación de la constante cinética de pseudo-primer orden en función del número de Reynolds. De la gráfica, se puede ver que la velocidad de la degradación aumenta drásticamente en la región de transición de un régimen laminar a turbulento.

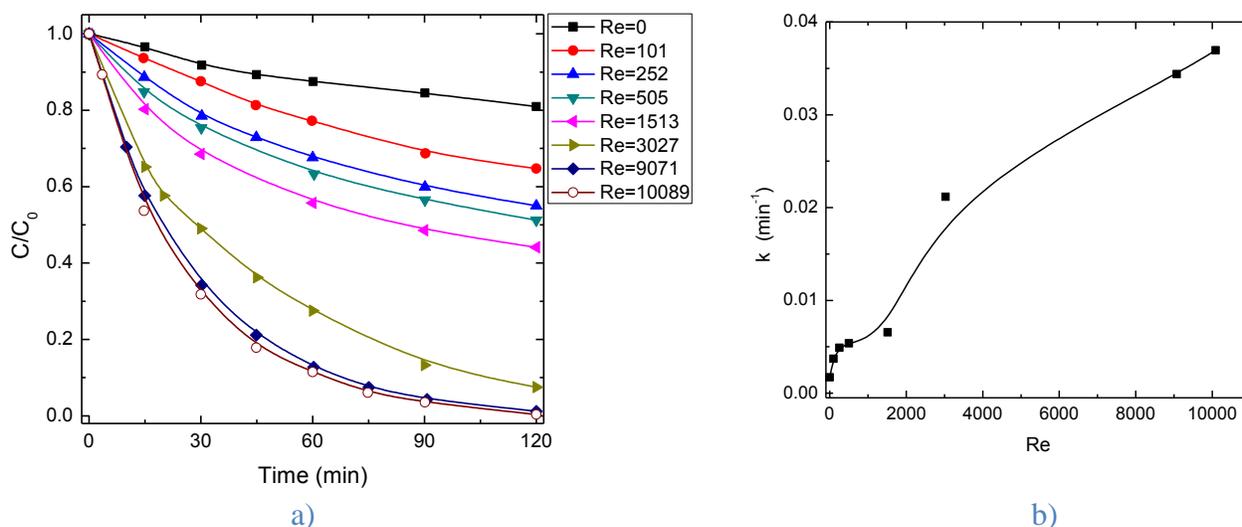


Figura 2.17. Variación de la degradación fotocatalítica de 25 mg/l de colorante en función del número de Reynolds (Re).

2.5.2.8 Efecto de la intensidad de la radiación

En diferentes estudios de degradación fotocatalítica en función de la intensidad de la radiación se ha encontrado una dependencia lineal a bajas concentraciones de la radiación y una dependencia como de raíz cuadrada a altas intensidades. En aplicaciones con lámparas UV, el intervalo donde se presenta la dependencia lineal se encuentra bien identificado, el intervalo de $0\text{--}20 \text{ mW/cm}^2$ [Thakur et al, 2010][Ahmed et al, 2010]. No obstante, al hablar de aplicaciones con radiación solar encontrar la concentración solar donde termina la dependencia lineal no es tarea sencilla porque se deben tomar en cuenta otros aspectos. Encontrar un valor general de concentración solar equivalente al valor fijo de la intensidad de 200 W/m^2 , no es posible debido a que la radiación solar es variable en función del lugar y la época del año. Si se considera el valor promedio de radiación solar UV global de $35\text{--}45 \text{ W/m}^2$ y se calcula el valor equivalente de concentración solar, el comportamiento lineal se presenta debajo de 4.5-5.7 Soles. Sin embargo, las desventajas de operar en este rango de concentración son: i) las pérdidas de la radiación difusa, ii) el alto costo del sistema de seguimiento y iii) el efecto contraproducente de la temperatura a esa razón de concentración, siendo necesario la instalación de sistemas de enfriamiento.

2.6 EL PLAGUICIDA CARBARILO

El uso de plaguicidas en la agricultura es intensivo, algunos de ellos por su alta toxicidad y persistencia son un peligro tanto para el medio ambiente como para el hombre. Los plaguicidas, entre ellos el carbarilo, se encuentran en la lista de contaminantes prioritarios que por su toxicidad deberían de ser eliminados. Por su amplio uso en la agricultura de México, se seleccionó el plaguicida carbarilo como contaminante modelo en los experimentos de degradación fotocatalítica a nivel de planta piloto.

El carbarilo es un insecticida de contacto (1-naftilmetilcarbamato), en USA esta registrado para el control de 460 plagas y es empleado en 115 diferentes cultivos, hortalizas y árboles. Principalmente se utiliza en el control de plagas del cultivo del algodón, y en árboles de manzana para reducir el número de frutos. En México, es utilizado en el 81 % de los estados del territorio nacional para el control de plagas en hortalizas [Román, 2001] En la figura 2.18 se muestra la estructura química del carbarilo.

Nombre químico (IUPAC): 1-naftilmetilcarbamato.

Fórmula molecular: $C_{12}H_{11}NO_2$

Peso molecular: 201.2 g/Mol

Punto de fusión: 142 °C

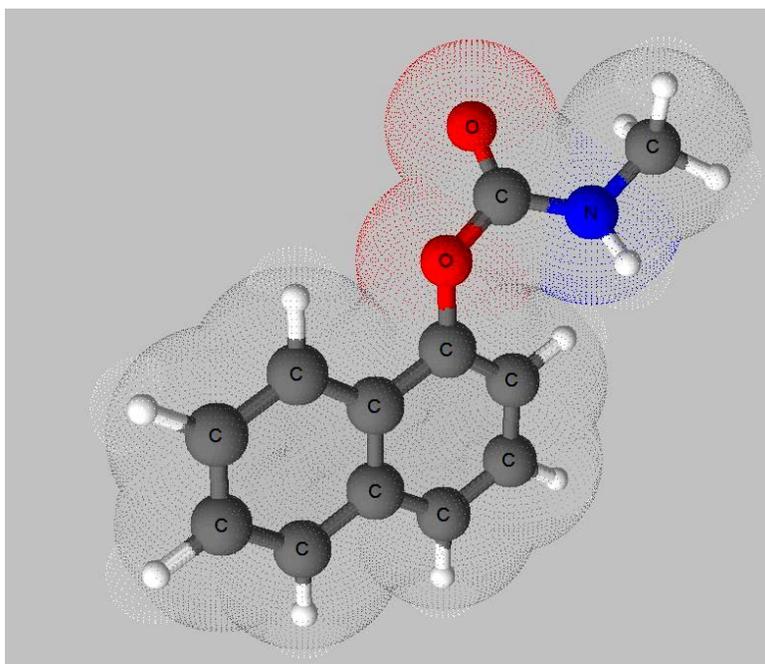
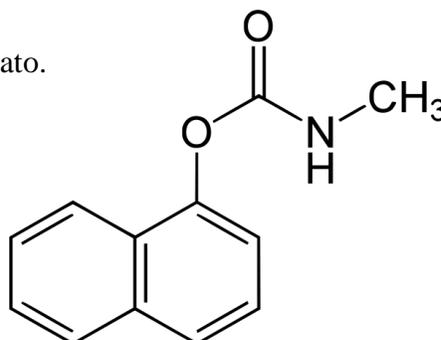


Figura 2.18. Estructura y propiedades químicas de la molécula de 1-naftilmetilcarbamato (carbarilo).

El carbarilo bajo condiciones normales posee una vida media de 10 a 30 días [WHO, 1994], se degrada por efectos de la hidrólisis, fotólisis y la acción de algunos microorganismos. La hidrólisis es el principal mecanismo de degradación del carbarilo; en experimentos en solución acuosa y en oscuridad se encontró que el carbarilo es estable en pH ácido, mientras que en pH neutro su vida media es de 10-16 días y para pH alcalino su vida media es corta, aproximadamente 2 días para pH 8 [Aly y El-Dib, 1971]. En cuanto a la fotólisis, se ha demostrado que el carbarilo se degrada por efectos de la luz [Aly y El-Dib, 1971a]. El carbarilo presenta su absorbancia óptica máxima a 280 nm. En experimentos de fotólisis con radiación solar se ha

determinado que la vida media del carbarilo es de 7 días [Wolfe et al, 1978] y que el principal subproducto generado es el 1-naftol

En 1968 Molozhanova, realizó estudios para determinar los niveles de carbarilo en diferentes reservorios de agua después de la aplicación del plaguicida [Molozhanova, 1968]. La concentración máxima de carbarilo en los reservorios de agua, después de aplicar 6kg/Ha de Sevin al 85%, fue de 1 mg/l. En la [tabla 2.3](#) se muestran las concentraciones de carbarilo que fueron encontradas en diferentes fuentes de agua de la Ex unión Soviética.

Tabla 2.3. Concentración de carbarilo en diferentes fuentes de agua.

	Numero de muestras	% de muestras con carbarilo	Concentración media (mg/l)
Agua de pozo	114	87	0.13
Aguas subterráneas	24	75	0.27
Presa	90	47	0.02
Ríos	77	62	3.044
Lagos	84	85	0.03

De: [Molozhanova, 1970].

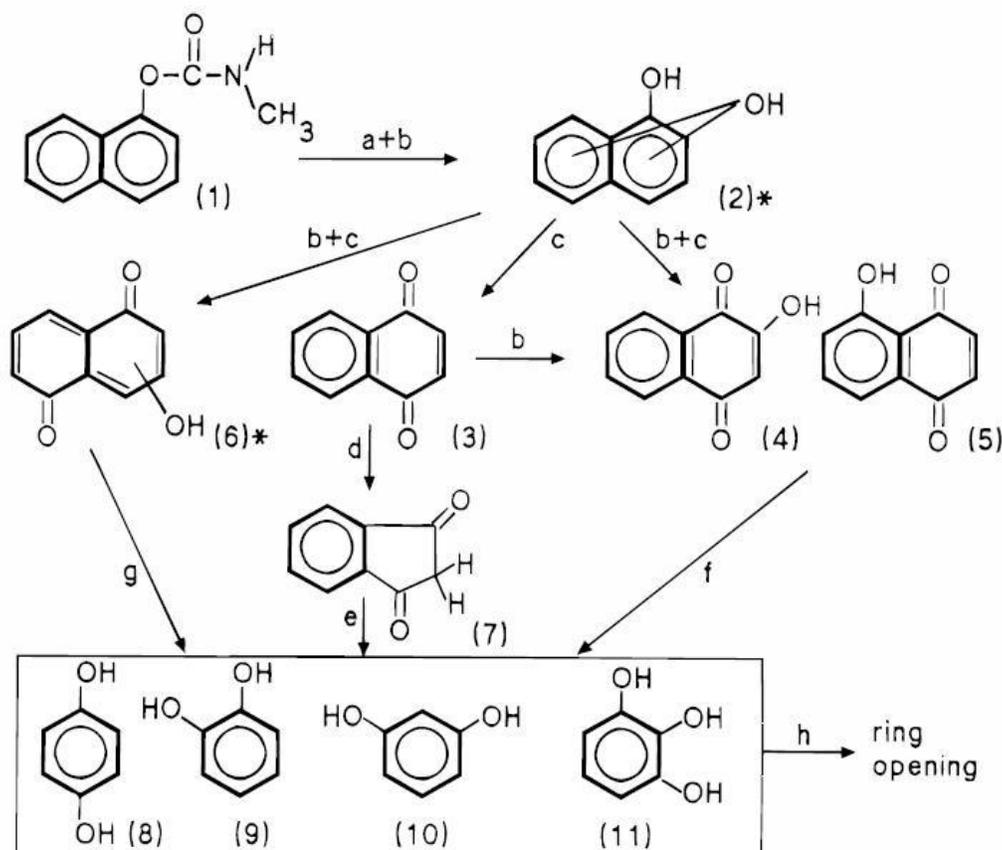


Figura 2.19. Sub productos de la degradación fotocatalítica de carbarilo [Pramauro et al, 1997].

En la [figura 2.19](#) se ilustra el mecanismo de degradación propuesto y los subproductos detectados en la degradación fotocatalítica de 20 mg/l de carbarilo con TiO_2 como fotocatalizador. En este experimento se utilizó un reactor fotocatalítico de 30 ml, 500 mg/l de TiO_2 Degussa, una lámpara Xe 1500 W, y un pH inicial de operación de 3 [Pramauro et al, 1997].

Los subproductos encontrados en el proceso de degradación fotocatalítica de carbarilo son:

- 1) Carbarilo,
 - 2) Dihidroxi-naftaleno,
 - 3) 1,4 -naftoquinona,
 - 4) el isomero 2- hidrox-1,4-naftoquinona,
- 5- hidrox- 1-4-naftoquinona;
 - Hidrox- naftalendiones;
 - y menos abundante Indandiona.

CAPÍTULO 3. SECCIÓN EXPERIMENTAL.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO ANALÍTICO.

3.1.1 Analizador de Carbono Orgánico Total.

Para medir el contenido de Carbono Orgánico Total COT se utilizó un Analizador de COT de la marca Shimadzu modelo VCPN. El cual está diseñado para medir diferentes tipos de muestras acuosas tales como aguas residuales, agua potable, agua farmacéutica, de ríos, aguas salinas, aguas domesticas y aguas industriales así como aplicaciones especiales en Ácido Clorhídrico y Peróxido de Hidrógeno. El TOC-VCPN utiliza un catalizador de platino con la técnica de oxidación a 680 grados centígrados lo cual asegura la oxidación total de la muestra incluso a las de alto peso molecular, este método también elimina la interferencia de las sales. Este instrumento incorpora un detector Infrarrojo no dispersivo. El límite de detección es de 50 ppb (50 µg/l). Adicionalmente se cuenta con un Automuestreador con 68 viales de 40 ml.

3.1.2 Sensor de DQO y COT.

Para la medición en línea de la Demanda Química de Oxígeno se utilizo el sensor CarboVis® IQ de la marca WTW. El rango de medición es de 0-500 mg/l y el intervalo de medición es de 1 minuto. Su principio de operación está basado en la ley de Lambert-Beer. El sensor es un espectrofotómetro el cual estima el contenido de Carbono Orgánico Total y la Demanda Química de Oxígeno a través de la absorción de radiación de longitudes de onda específica.

3.1.3 Sensor de pH y Temperatura.

Para la medición del pH se utilizo el sensor en línea SensoLyt® 700 IQ de la marca WTW, el rango de medición del sensor es de pH de 2 a12 y el intervalo entre mediciones es de 5 minutos. El equipo consta de un cuerpo sumergible con preamplificador y un electrodo combinado de pH. La medición se registra al medir el flujo eléctrico en la interface entre el electrolito en gel y la muestra. La medición de temperatura se realizo con el mismo sensor debido a que cuenta con sonda de temperatura Integrada.

3.1.4 Sensor de Oxígeno Disuelto.

Para la medición de la concentración de oxígeno disuelto (mg L^{-1}) se utilizó el sensor óptico de medición en línea FDO® 700 IQ de la marca WTW. El rango de medición del sensor es de 0- 20 mg L^{-1} y el intervalo entre mediciones es de 5 minutos. El principio de operación se basa en el que la luz de longitud de onda corta estimula la membrana del FDO, la cual emite una señal fluorescente, la concentración de oxígeno en la muestra entra en contacto con la señal fluorescente acelerando el regreso de la luz difusa a la membrana. La cantidad de oxígeno disuelto (OD) se estima en base a la atenuación de la señal fluorescente en un intervalo de tiempo definido.

3.1.5 Espectrofotómetro Shimadzu 1601 UV-VIS.

Con el propósito de cuantificar la concentración del contaminante en solución acuosa, primeramente se determina la absorbancia óptica de la molécula de carbarilo para lo cual se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 PC. El espectrofotómetro cuenta con 2 lámparas, una de deuterio para la región del ultravioleta y otra de tungsteno-halógeno para la región del visible y cercano infrarrojo; entre ambas lámparas se cubre el rango de 190 hasta los 1100 nm. El equipo Shimadzu opera en forma totalmente computarizada. El rango elegido de medición fue de 200-400 nm con una velocidad de barrido media.

3.1.6 Radiómetro UV.

Para medir la radiación ultravioleta incidente sobre la superficie del reactor fotocatalítico se utilizó un radiómetro UV marca Eppley modelo TUVR, cuyo valor es comparable al obtenido con un piranómetro. El radiómetro está diseñado para medir de radiación con longitud de onda corta (0.295 a 0.385 micras). Este instrumento utiliza una celda hermética tipo capa-barrera de selenio protegida por una ventana de cuarzo. Un difusor especialmente diseñado de Teflón reduce no sólo el flujo radiante a los niveles aceptables sino también proporciona una muy buena aproximación a la ley de Lambert. Un filtro pasa bandas limita la respuesta espectral de la fotocelda al intervalo de longitudes de onda de 0.295 a 0.385 μm . Para su calibración fue comparado con el Standard Total Ultraviolet Radiometer 30867 y como resultado se calculó la constante de calibración en el valor de $172 \times 10^{-6} [\text{V} / \text{W} \cdot \text{m}^{-2}]$.

3.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR.

3.2.1 Preparación de la solución precursora.

La preparación de la solución precursora de alcóxido de titanio ha sido ya reportada en la literatura [Jiménez and Gelover, 2007]. El crecimiento películas delgadas de óxidos metálicos se realiza utilizando alcóxidos metálico como reactivos precursores en la solución. Todos los alcóxidos tienen la misma fórmula general: $M(OR)_n$, donde M es el metal, R el grupo alquilo y n el estado de valencia del metal. La mayoría de los alcóxidos se hidrolizan para formar óxidos o hidróxidos. La reacción global puede representarse de la siguiente manera: $M(OR)_n + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nROH$ para posteriormente formar un óxido a través del siguiente proceso: $M(OH)_n \rightarrow MO_n + n/2 \cdot H_2O$ [Brinker and Scherer, 1990]. Para preparar la solución precursora se utilizó isopropóxido de titanio, etanol anhídrido absoluto y ácido clorhídrico, todos ellos de la marca Aldrich. Para llevar a cabo la hidrólisis de esta solución se utilizó agua deionizada. En un matraz de bola de dos bocas con fondo plano se adicionaron 40 ml de isopropóxido de titanio (0.13 mol $Ti(OC_3H_7)_4$). Posteriormente se agregan al matraz 36.1 ml de etanol absoluto (0.65 mol de C_2H_5OH cuidando que el etanol resbale en las paredes de manera lenta. Todo el proceso anterior se realiza en un baño de hielo y con agitación constante a una temperatura aproximada de 0 °C. Con el fin de llevar a cabo la hidrólisis del alcóxido de titanio se prepara una solución de 36.1 ml de etanol (0.65 mol de C_2H_5OH), 2.35 ml de agua desionizada (0.13ml de H_2O) y 0.67 ml de HCl (0.008 mol de HCl), donde este último se utiliza como catalizador del proceso de hidrólisis [Yoko et al, 1987]. Esta solución también primeramente se resguarda a la temperatura de un baño de hielo y posteriormente se añade por goteo al matraz de bola.

3.2.2 Inmovilización del fotocatalizador de TiO_2 sobre tubos de vidrio.

Para preparar películas delgadas de TiO_2 se utilizó el equipo de depósito químico sol-gel diseñado en el CIE-UNAM [Jiménez and Cambray, 2000]. Este equipo está diseñado tanto para depósitos de películas de área pequeña (1 cm^2) como de área grandes (1 m^2). La velocidad de extracción varía desde 20 a 80 cm/s. El depósito químico sol-gel de películas de TiO_2 se realizó sobre sustratos de vidrio Pyrex de 70mm x 6.5 mm x 1 mm, y sobre tubos de vidrio Duran de 70 cm de longitud, 6 mm de diámetro exterior y 1mm de espesor. Para el depósito sol-gel, el sustrato de vidrio se sumerge en la solución precursora y posteriormente se extrae a una velocidad de 10 cm/min. Bajo estas condiciones se adhiere una película delgada de la solución precursora al sustrato. Posteriormente la película se somete a un tratamiento térmico en una mufla a una temperatura de 350 °C durante 45 minutos. Los tubos de vidrio recubiertos con TiO_2 fueron sometidos a 4 ciclos de inmersión y calentamiento. En la figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques del proceso de depósito químico sol-gel de películas de TiO_2 . Bajo estas condiciones, cada tubo de vidrio fue recubierto con una película de TiO_2 con espesor aproximado de 800 nm.

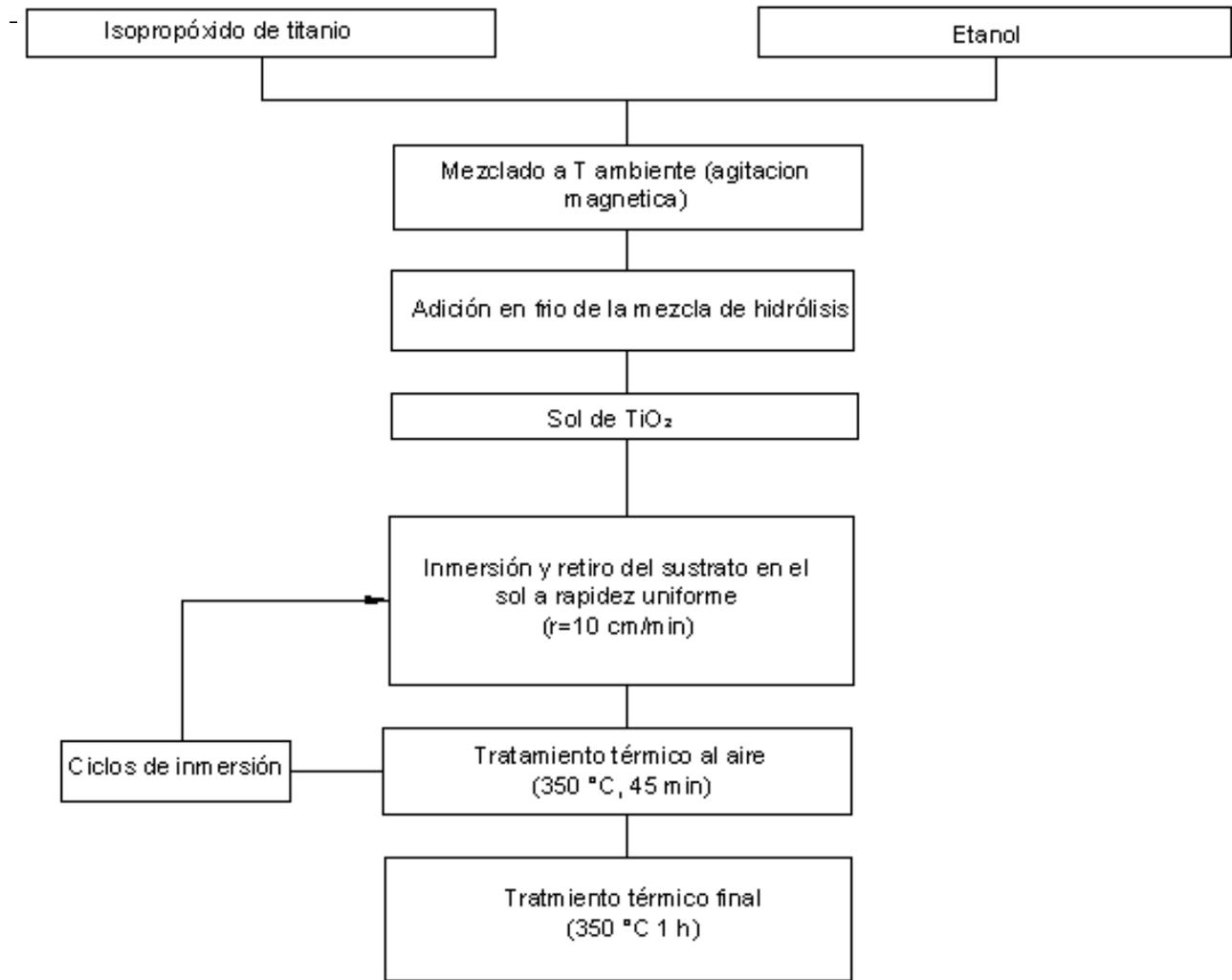


Figura 3.1 Diagrama de bloques proceso de depósito químico sol-gel de películas de TiO₂ tanto para sustratos de vidrio con geometría horizontal como con geometría cilíndrica.

Como fotocatalizador se emplearan los tubos de vidrio pyrex (60 cm X 6 mm de diámetro exterior y 1 mm de pared) recubiertos con una película de TiO₂ tanto en su parte interna como en su parte externa. El espesor aproximado de la película de TiO₂ con 4 inmersiones es de 800 nm [Mondragón, 2001]. Mediante un soporte especial de aluminio se crean arreglos de 6 tubos de vidrio, y se introducen 2 arreglos por cada tubo receptor del CPC, en la figura 3.2 se muestran 2 fotografías de los arreglos de 6 tubos de vidrio recubiertos don TiO₂ y del soporte de aluminio.

Para determinar la concentración de fotocatalizador TiO₂ por unidad de volumen se utilizo la siguiente ecuación:

$$[Ti_2O] = \frac{N_{CPC} [\rho_a \cdot \varepsilon \cdot (D + d) \pi \cdot L] \cdot n_t}{V_T} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde: ρ_a es el valor de la densidad de la anatasa de 3.41 g/cm³ [Bokhimi et al, 1995]; ε es el espesor medio de película delgada de TiO₂, 800 nm para cuatro inmersiones [Mondragon, 2001]; D

es diámetro exterior y d es el diámetro interior del tubo de vidrio con TiO_2 ; L es la longitud del tubo, n_t es el número de tubos en cada tubo receptor (el número óptimo de tubos recomendado para un tubo receptor de 3.2 cm es 6) [Aponte et al, 2005]; N_{CPC} es el número de canales CPC utilizados y V_T es el volumen total de la solución de trabajo.



Figura 3.2. a) Arreglos de 6 tubos recubiertos de una película delgada de TiO_2 y b) soporte de aluminio para tubos recubiertos con TiO_2 .

La caracterización de las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las películas de TiO_2 utilizadas en este proyecto de tesis doctoral se encuentran reportadas en [Jimenez and Gelover, 2007].

3.3 METODOLOGÍA UTILIZADA PARA EVALUAR EL PROCESO DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CARBARILO.

A continuación se describen los reactivos químicos y la metodología experimental utilizados durante las pruebas de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo.

3.3.1 Reactivos

Para la preparación de la solución de trabajo se utilizó como contaminante modelo el plaguicida Sevin[®] 80%, el cual es un reactivo de la marca Bayer compuesto del 80% de carbarilo $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (1-naftil-metilcarbamato). El agua empleada en todas las soluciones fue agua destilada purificada por un sistema Milli-Q/RIO (Millipore) y con resistividad de $\rho > 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Como agente oxidante se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% de la marca Fermont con una concentración molar de 12 Mol L^{-1} .

3.3.2 Pruebas de degradación fotocatalítica de carbarilo a nivel prototipo.

Los experimentos se desarrollaron en las instalaciones del Centro de Investigación en Energía, en Temixco, Morelos (latitud 18° 50.36´ norte, longitud 99° 14.07´ oeste) en las temporadas de invierno y primavera de los años 2009, 2010 y 2011. Se trabajó con concentraciones de carbarilo de 50, 35, 25, 20, 18 y 10 mg/L. Al inicio del proceso de degradación, a la solución contaminada se le adicionó peróxido de hidrógeno como agente oxidante a concentración de 3 ml/L. Como fotoreactor se empleó el concentrador parabólico compuesto múltiple (CPCM). El volumen de trabajo es de 2 L.

Priori al proceso de degradación, se traza una curva de calibración con los datos de absorbancia de muestras puras de carbarilo, cuya absorbancia máxima se presenta a 280 nm. La absorbancia de la solución se determinó con un espectrofotómetro Shimadzu-1601 UV-VIS. El rango de medición se limitó a las longitudes de onda de 190-400 nm.

El proceso de degradación ocurre de la siguiente manera: la solución de trabajo pasa del depósito de 2 L al tubo receptor del CPC de 1, 1.5, 1.75 y 2 soles por la acción de una bomba peristáltica de 4 canales independientes a un flujo másico de 0.280 L min⁻¹. El proceso de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo ocurre en el tubo reactor al momento de interactuar las moléculas del contaminante con los tubos recubiertos de TiO₂ y la radiación solar captada por un concentrador solar tipo CPC. Durante cada corrida experimental se tomaron alícuotas en viales de 4 ml en los tiempos de exposición de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, y 300 minutos. Posteriormente, se registró la absorbancia óptica de cada muestra en el espectrofotómetro Shimadzu 1601 UV-VIS. La absorbancia medida es comparada con la curva de calibración y se determina la concentración de carbarilo de la muestra. Finalmente se calcula la razón de la degradación al dividir la concentración instantánea entre la concentración inicial. La [tala 3.1](#) resume los parámetros operacionales de los diferentes experimentos realizados con el CPCM.

Tabla 3.1. Resumen de parámetros experimentales.

Componente	Tipo o valor
Tipo de reactor	CPCM
Volumen de trabajo	2 L
Tipo de tecnología	FH con TiO ₂
Catalizador	TiO ₂ inmovilizado
Concentración de TiO ₂	0.347 mg/l
Contaminante	Carbarilo
C inicial de carbarilo	50, 35, 30, 25, 18, 10 mg/l
Concentración solar	1, 1.5, 1.75 y 2 soles
Área de apertura	0.145 - 0.29 m ²
Agente oxidante	3 ml/l H ₂ O ₂
Temperatura	25-40 °C
pH	4.5 a 6.8
Oxígeno disuelto	6-14 mg/l
Flujo	0.285 l/min

CAPÍTULO 4. DISEÑO Y FABRICACIÓN DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS A NIVEL PROTOTIPO.

El diseño de la planta solar fotocatalítica incluye tanto el diseño, fabricación y puesta en marcha de reactores fotocatalíticos manufacturados en el CIE-UNAM como la instalación y puesta en marcha de los equipos comerciales adquiridos a la empresa española ECOSYSTEM. Para el desarrollo de un nuevo reactor fotocatalítico se aprovechó la experiencia adquirida en la fabricación del Concentrador Parabólico Compuesto Múltiple CPCM, integrado por CPC de 1- 2 soles realizados durante la tesis de maestría [Salgado, 2007]; no obstante el diseño, los materiales y el proceso de fabricación aun debían ser perfeccionados.

4.1 DISEÑO DE HERRAMIENTAS PARA FABRICAR COLECTORES CPC

El principal reto en el diseño de colectores solares CPC es la manufactura de la lámina de aluminio con la forma geométrica correcta del CPC. En el caso del CPCM, esta geometría se consiguió con un troquel, (un par de moldes metálicos hembra y macho). El molde-hembra es de hierro y fue maquinado con una fresadora de control numérico (CNC); el molde- macho es producto de la fundición y está hecho de una aleación llamada Zamack (zinc, aluminio, magnesio y cobre). En la [figura 4.1](#) se ilustra el troquel de hierro-zamack utilizado para la fabricación de CPC.

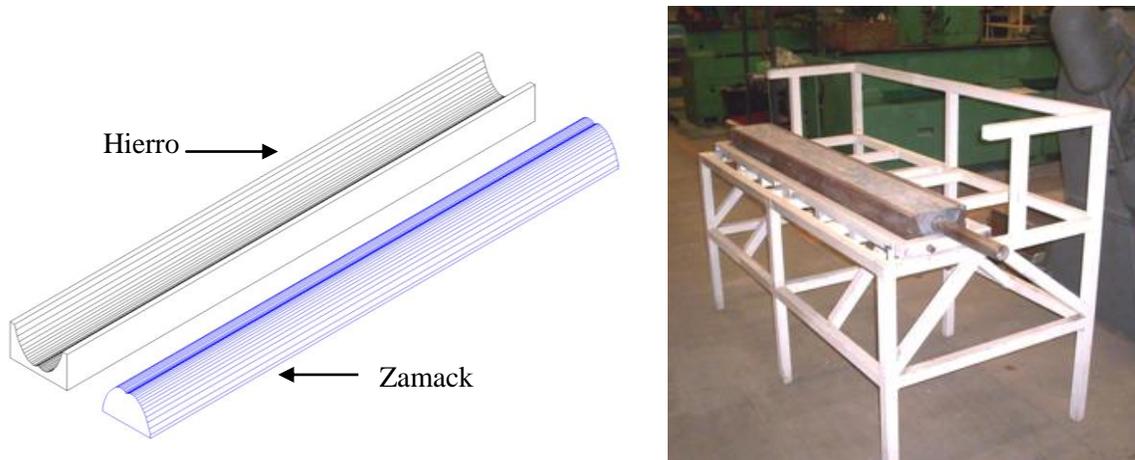


Figura 4.1. Troquel de Hierro- Zamack.

Un problema frecuente al momento de retirar la lámina de aluminio del molde de hierro-zamack es la pérdida de la forma geométrica de CPC por el efecto mismo de la recuperación elástica de la lámina. Para corregir dicha recuperación e impedir que se perdiera la geometría del CPC fue

necesario mejorar el método de fabricación. Para ello se utilizaron 2 roladoras de lámina con diámetro de rodillo de 3" (7.62 cm) y 1 ¼" (32 cm). La roladora de 1 ¼" no es comercial, sino que se diseñó y fabricó en el taller mecánico del CIE, su propósito es rectificar la parte inferior de la involuta del CPC. La roladora de 3" se empleó para rectificar la sección parabólica de los colectores CPC. En la [figura 4.2](#) se observan las roladoras de 3" y 1 ¼" de diámetro, cuyo largo es de 1.5 m.



Figura 4.2. a) Roladora de 3" y b) roladora de 1 ¼" para rectificación de las secciones parabólica e involuta de la superficie reflectiva de los colectores CPC.

4.2 PROTOTIPOS DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS.

4.2.1 Colector CPCM para fotocátalisis con TiO_2 .

Como ya ha sido descrito previamente [[Salgado, 2007](#)], el colector CPCM es un dispositivo que conjuga 5 colectores CPC con concentraciones de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles. El CPCM fue diseñado para estudiar la velocidad de degradación del contaminante en función de concentración de la radiación entre 1 y 2 soles de concentración. Cada CPC fue fabricado en lámina de aluminio Alanod 380 GI de 0.5 mm de espesor. Su modo de operación es el siguiente: el circuito está constituido por el tubo fotoreactor (tubo de vidrio de 3.2 cm de diámetro exterior por 3 mm de pared) situado en el la "línea focal de cada CPC. Para el circuito hidráulico se utilizó una tubería de PVC comercial de ½", acoplamiento a 1" de diámetro y un depósito de reserva (un vaso de precipitado de 3 L), donde se deposita la solución contaminada. Dentro de cada receptor se colocan 2 juegos de 6 tubos de vidrio pyrex recubiertos con película de TiO_2 . Para la recirculación del fluido se utiliza una bomba peristáltica de 4 canales independientes, la cual mantiene un flujo constante de 0.280 l/min en cada uno de ellos. En la [figura 4.3](#) se muestra la fotografía del CPCM.



Figura 4.3. Fotografía del CPCM fabricado en el CIE-UNAM.

4.2.2 Reactores prototipo con CPC de 1 y 2 soles de concentración y 1 m² de área de apertura

De los resultados obtenidos con el reactor fotocatalítico CPCM se concluyó que el reactor fotocatalítico que degradaba el mismo volumen de agua contaminada (2 L) en el menor tiempo era el que tenía el colector CPC de 2 soles de concentración. Con este resultado, al inicio del proyecto de doctorado se decidió desarrollar 2 nuevos reactores fotocatalíticos a nivel prototipos de 1m² con colectores solares CPC de 1 y 2 soles, y cuyo propósito era comparar a nivel prototipo las eficiencias de degradación de un contaminante modelo, véase la [figura 4.4](#). La fabricación se llevó a cabo en el taller mecánico del CIE-UNAM. El primer captador solar está integrado por 8 CPC de 1 sol y el segundo por 4 CPC de 2 soles; en ambos dispositivos se empleó lámina de aluminio Alanod 380 GI de alta reflectividad para fabricación de la superficie reflectiva de los CPC. También se utilizó madera fina MDF de 18 mm para el armado del marco de módulo que soporta los colectores. Para soportar el cajón de madera, se diseñó una mesa y un marco móvil. El marco móvil, de ángulo de hierro de 1”, tiene la función de modificar la inclinación del módulo respecto al plano horizontal. La mesa de soporte está hecha de perfil PTR. En la parte superior de [figura 4.4](#) se muestra el diseño CAD de los captadores solares de 1 y 2 soles de concentración, respectivamente. En la parte inferior de la [figura 4.4](#) se muestran las secciones transversales de cada uno de los captadores solares de 1 y 2 soles de concentración.

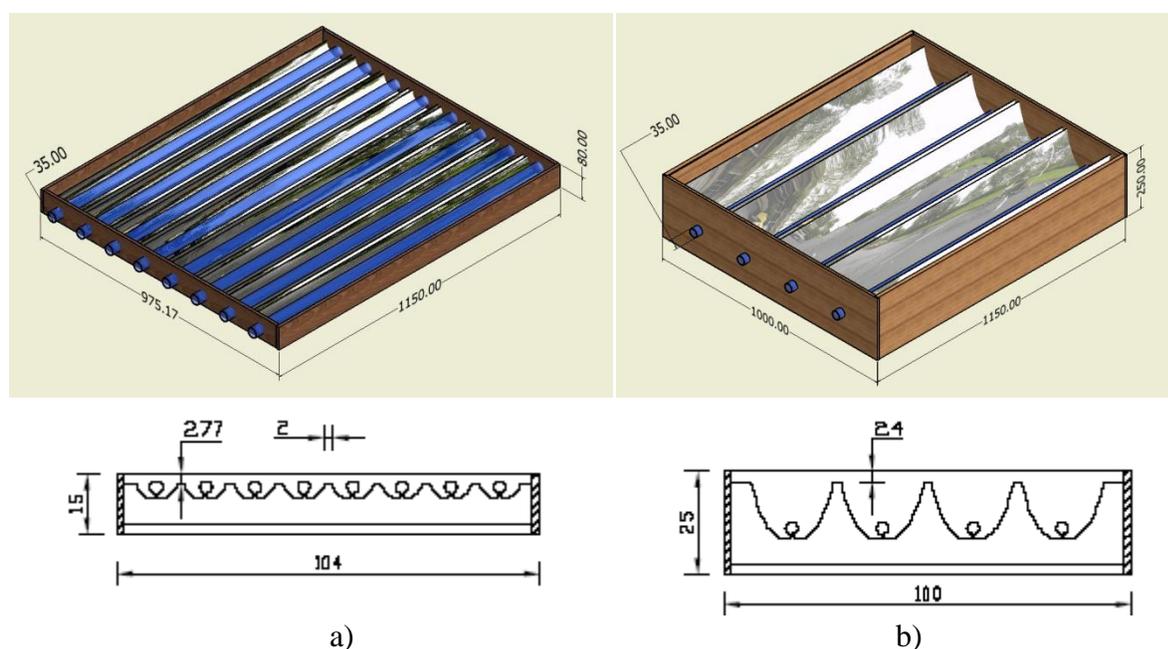


Figura 4.4. Diseño de reactores solares prototipo de a) 1 sol, b) 2 soles.

Los prototipos desarrollados fueron evaluados en plataforma a través de pruebas de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo. Para compararlos, solo se utilizó la mitad de los CPC de 1 sol (4 canales), el CPC de 2 soles opero con sus 4 canales disponibles, con esto, el área de captación de los colectores de 1 y 2 soles fue de 0.5m^2 y 1m^2 respectivamente. Los resultados obtenidos al degradar 50 mg/l de carbarilo después de 300 minutos fueron 60% para el CPC de 1 sol y 70% para el de 2 soles. En la [figura 4.5](#) se muestra la fotografía de los colectores solares de 1 y 2 soles fabricados en el CIE-UNAM durante las pruebas de degradación y en la [tabla 4.1](#) se en listan los parámetros operacionales durante la experimentación. con los que trabajaron.

Tabla 4.1. Resumen de parámetros de diseño de los reactores prototipo fabricados en el CIE-UNAM.

Componente	Tipo o valor	
Tipo de reactor	CPC	CPC
Volumen de trabajo	6 L	6 L
Tipo de tecnología	FH con TiO_2	FH con TiO_2
Catalizador	TiO_2 inmovilizado	TiO_2 inmovilizado
Concentración de TiO_2	0.411 mg/l	0.411 mg
Contaminante	Carbarilo	Carbarilo
C inicial de carbarilo	50 mg/l	50 mg/l
Concentración solar	1sol	2 soles
Área de apertura	0.5	1 m^2
Aditivo oxidante	3 ml/l H_2O_2	3 ml/l H_2O_2
Temperatura	25-40 °C	25-40 °C
pH	4.5 a 6.8	4.5 a 6.8

Oxígeno disuelto	6-14 mg/l	6-14 mg/l
Flujo	0.285 l/min	0.285 l/min



Figura 4.5. Fotografía de los captadores solares fabricados en el CIE-UNAM: 1 sol (derecha) y 2 soles (izquierda).

4.3 REACTOR FOTOCATALÍTICO A NIVEL PROTOTIPO CON COLECTORES CPC DE 2 SOLES Y 7.68 M² DE ÁREA DE CAPTACIÓN.

Con los conocimientos adquiridos durante la fabricación de los reactores fotocatalíticos con colectores CPC de 1 y 2 de concentración con 1 m² de área de apertura, y de una estancia de investigación con el grupo de Química Solar de la Plataforma Solar de Almería, se propuso un segundo diseño de reactor fotocatalítico con una área de captación de 7.68 m². Este reactor está diseñado para operar con radiación solar UV procedente de 32 concentradores solares CPC de 2 soles de concentración, el volumen de trabajo es 60 L. El diseño del reactor fotocatalítico contempla tres partes principales: la estructura de soporte, el sistema de concentración solar y el sistema hidráulico del reactor. A continuación se describe el diseño y procesos de fabricación de cada parte componente del reactor.

4.3.1 Base e inclinación del reactor fotocatalítico

Los reactores fotocatalíticos con concentradores solares CPC suelen fijarse durante todo el año con una inclinación igual a la latitud del lugar de trabajo, debido a que en la mayoría de los casos su concentración solar es de 1 sol, lo cual implica un ángulo de apertura de 180° . Sin embargo, en el caso de un CPC de 2 soles cuyo ángulo de apertura es de 60° , se debe modificar la inclinación en función de la época del año. Al modificar la inclinación por un lado se aumenta el valor de la componente de la radiación directa incidente sobre el área de apertura del CPC y por el otro se modifica el intervalo de tiempo de trabajo del CPC. El ángulo de incidencia de la radiación solar directa sobre el área de apertura (θ) debe de ser menor al semi-ángulo de apertura del CPC (θ_{\max}) para que la radiación llegue al receptor. El ángulo θ es función de la posición del sol y es alterado fácilmente al inclinar el CPC. En la [figura 4.6](#) se ilustra el ángulo de incidencia de la radiación directa sobre el área de apertura del CPC (θ); β corresponde al ángulo de inclinación del colector, α la altura solar y γ_s el ángulo azimutal de la radiación solar directa.

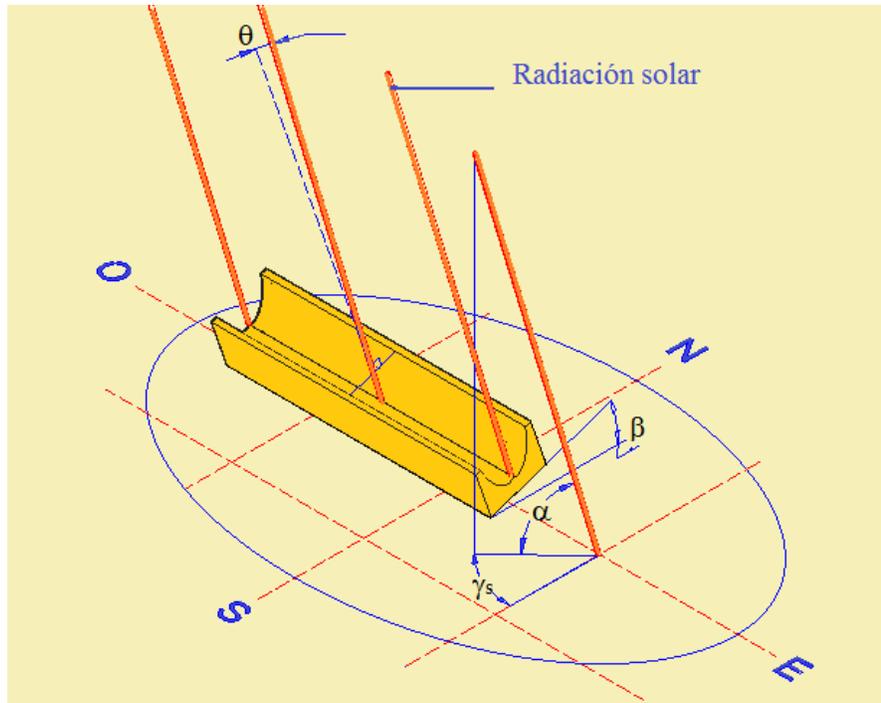


Figura 4.6. Ángulo de incidencia de la radiación directa sobre el área de apertura del CPC.

Para calcular el valor del ángulo θ , es necesario conocer la trayectoria del sol del lugar de trabajo, es decir la altura solar (α) y el ángulo azimutal (γ_s) de la radiación directa, así como el ángulo de inclinación del colector (β). Para determinar la trayectoria del sol se utilizan las ecuaciones descritas por [Duffie and Beckman, 2006]. Una vez que se conoce la variación del ángulo θ a lo largo del día se puede establecer el intervalo de trabajo del CPC en función del semi-ángulo de apertura y la inclinación del colector. El CPC reflejará la radiación directa al receptor cuando se cumple la siguiente condición:

$$(\beta - \theta_{\max}) \leq \tan^{-1}(\tan \theta_z \cos \gamma_s) \leq (\beta + \theta_{\max}) \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Donde:

θ_{\max} - semi-ángulo de apertura del CPC.

θ_z - ángulo cenital.

A manera de ejemplo en la [figura 4.7](#) se ilustra el intervalo de trabajo de un CPC de 2 soles durante el día 21 de diciembre. El colector está ubicado en Temixco, Morelos ((*latitud* 18.843, *longitud* 99.234) y ha sido inclinado en 30° respecto a la horizontal. El intervalo de trabajo es de 8:40 am a 16:30 pm.

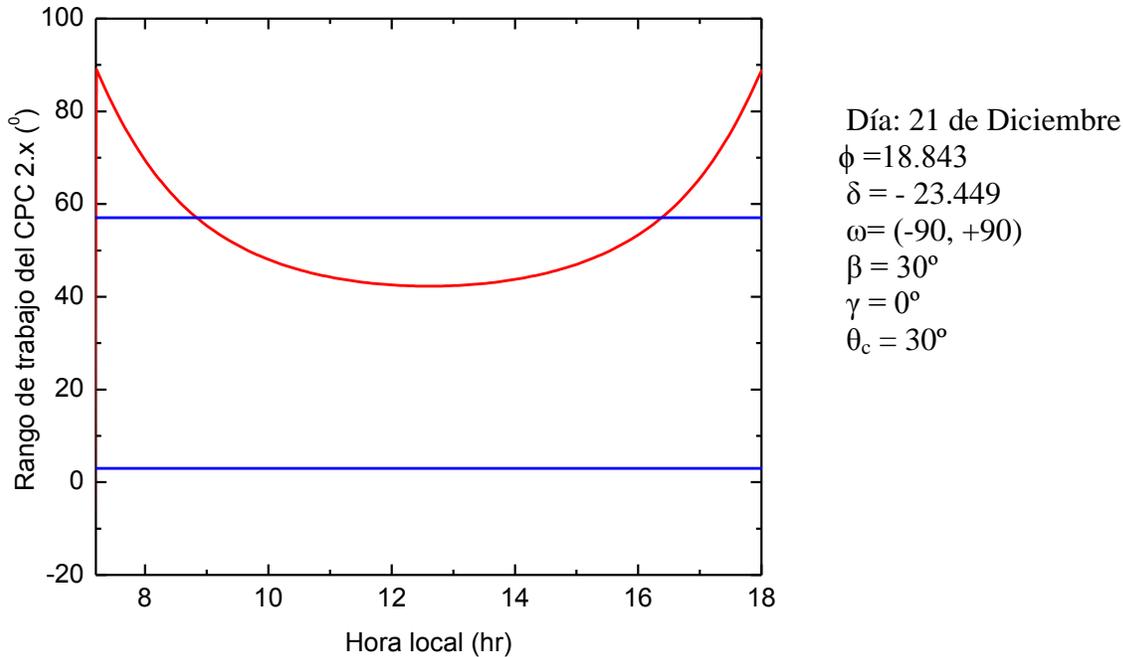


Figura 4.7. Intervalo de trabajo de un CPC de 2 soles para el día 21 de diciembre en el CIE-UNAM.

En la época de invierno se consigue un intervalo de trabajo 8 horas del CPC de 2 soles gracias a la inclinación del colector en 30°, si la inclinación del colector se fijara igual a la latitud del lugar (19°), tanto la componente de radiación directa captada como el intervalo de trabajo se reducirían. Por esta razón, el diseño del reactor fotocatalítico con CPC de 2 soles contempla una estructura de soporte que permite modificar la inclinación del colector en función de la época del año. La estructura de soporte del reactor fotocatalítico tiene 2 funciones principales, soportar e inclinar al colector respecto a la horizontal en un intervalo de 0-30°. Los materiales empleados en dicha estructura son perfil de aluminio anodizado de 1 ½” x 1 ½”, ángulo de aluminio de 1 ½” x 3/16” y tubo de aluminio ¾” cedula 40. En la [figura 4.8](#) se muestra el diseño de la estructura de aluminio para soporte del reactor fotocatalítico. En la [tabla 4.2](#). se muestran los valores del ángulo cenital del medio día solar (MDS- θ_z) en función de la época del año para la localización de Temixco Morelos. En base a esto, se especifica el valor recomendado del ángulo de inclinación del colector CPC de 2 soles, con el doble propósito de extender el intervalo de trabajo y maximizar la captación de radiación solar directa.

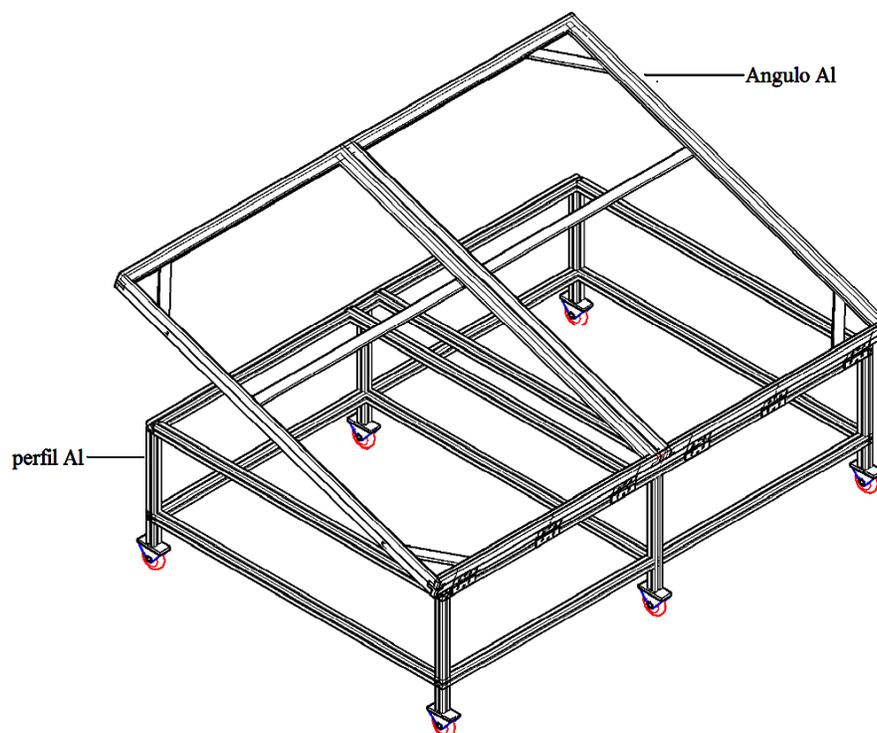


Figura 4.8. Diseño de la estructura de soporte del reactor Fotocatalítico.

Tabla 4.2. Inclinación recomendada del colector CPC 2 soles en función de la época del año.

Fecha	MDS- θ_z (°)	β (°)
15 de Enero	40.102	30
15 de Febrero	32.12	30
15 de Marzo	21.65	20
15 de Abril	9.41	10
15 de Mayo	0.041	0
15 de Junio	-4.27	0
15 de Julio	-2.68	0
15 de Agosto	5.049	5
15 de Septiembre	16.61	15
15 de Octubre	28.43	25
15 de Noviembre	37.98	30
15 de Diciembre	42.16	30

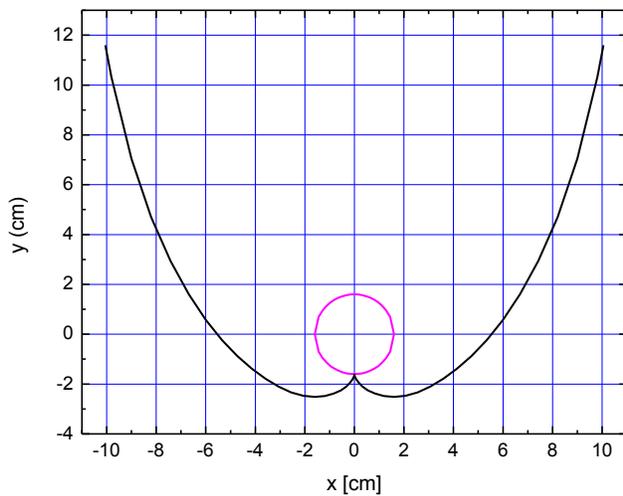
* MDS- θ_z : Angulo cenital del medio día solar; β - Angulo de inclinación del colector solar.

4.3.2 Fabricación de módulos para captación de la radiación solar.

El proceso de manufactura de los colectores CPC y del los módulos de montaje se llevó a cabo en Taller Mecánico del CIE-UNAM. Se fabricación 32 colectores CPC cuya superficie reflectiva

fue hecha en lámina de aluminio Alanod 380 GI de alta reflectividad y calibre 24 (espesor de 0.5 mm). Para dicho proceso de manufactura se siguió el siguiente el proceso:

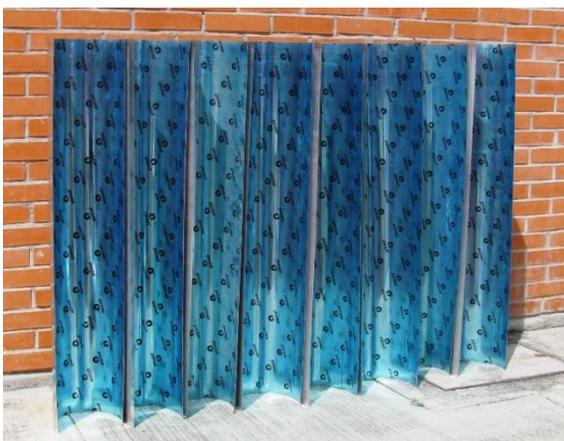
- Corte lámina de aluminio en secciones de 115 x 43 cm para troquelado de CPC's.
- Troquelado del CPC con la forma descrita por las ecuaciones 2.3 a 2.6 del CPC.
- Rectificado de la sección parabólica del CPC por medio de una roladora de rodillos de diámetro $\varnothing = 3''$.
- Rectificado de la sección de involuta es corregida por medio de una roladora con rodillos de diámetro $\varnothing = 1 \frac{1}{4}''$.
- Corte de cejas (de altura de 15 mm) en los extremos del CPC de lámina de aluminio
- Ensamblado del CPC en el marco de acero inoxidable por medio de las cejas del CPC.



a)



b)



c)



d)

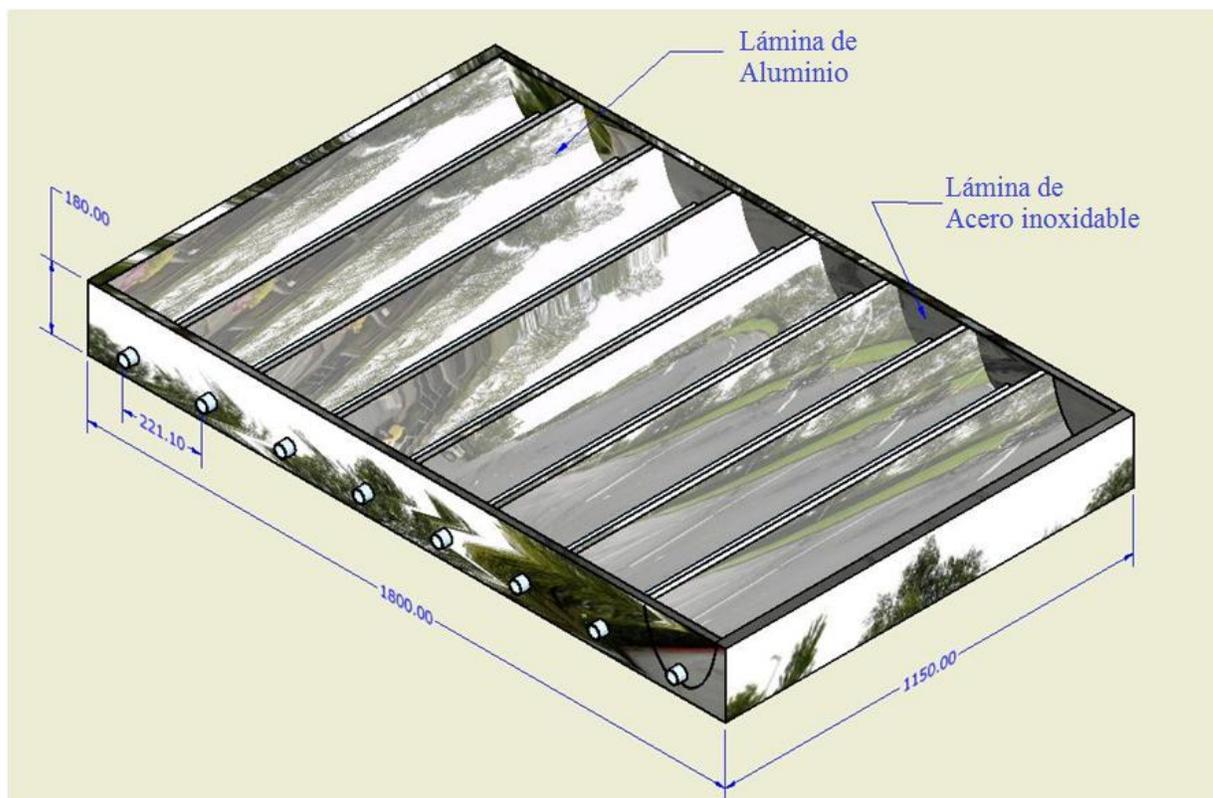
Figura 4.9. a) Diseño matemático de un CPC de 2 soles, b) canales CPC de 2 soles en lámina de aluminio, c) vista superior de los canales CPC y d) armado del CPC mediante pestañas.

En la [figura 4.9 a\)](#) se puede observar el diseño matemático de un CPC de 2 soles; b) la forma geométrica que adopta la lamina de aluminio después del rectificado con la roladora de 1 ¼"; c) varios canales CPC presentados en forma vertical; d) ensamblaje de los canales CPC en una lamina de acero inoxidable.

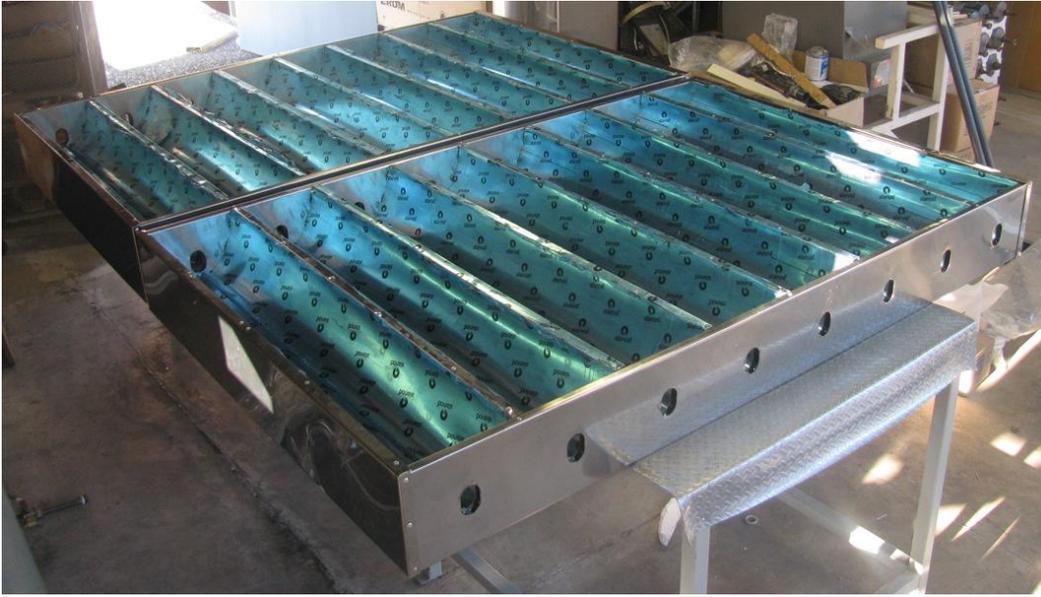
Para montar los colectores CPC se diseñó un modulo (marco) de lamina de acero inoxidable AI T-304 calibre 22. Cada modulo está integrado por 8 colectores CPC de 2 soles cuyos planos se encuentran en el anexo III. El procedimiento para el armado del marco de acero inoxidable es el siguiente:

- Corte 4 costados de 183 x 23 cm en acero inoxidable T-304 (2 interiores y 2 exteriores) y
- Corte de 4 tapas frontales (2 interiores y 2 exteriores) de 112 x 24 cm.
- Maquinado de 8 ranuras de 22 mm de arco x 2 mm de ancho en los costados interiores para introducir las cejas de los CPC.
- Ensamblado del marco con costados y tapas.

En la [figura 4.10 a\)](#) se observa el diseño modulo de 8 colectores CPC de 2 soles y en la 4.11 b) una fotografía de dos módulos fabricados en el Taller Mecánico del CIE-UNAM.



a)



b)

Figura 4.10. a) Diseño del modulo de 8 CPC de 2 soles; b) Módulos fabricados con marco de acero inoxidable.

4.3.3 Diseño hidráulico del reactor fotocatalítico.

Los parámetros que se deben considerar para el diseño hidráulico de un reactor fotocatalítico son: el volumen de trabajo, la concentración de catalizador TiO_2 y la concentración solar del CPC. Se requiere que el sistema opere en flujo turbulento ($Re > 10\ 000$) para favorecer el fenómeno de transporte de masa entre catalizador, agua y las moléculas del contaminante; en el caso de contar con un catalizador en polvo el flujo turbulento evita su precipitación en las paredes del tubo. Al mismo tiempo se debe optimizar el volumen iluminado, el área de captación y la potencia de la bomba. Para ello se deben calcular los siguientes parámetros hidráulicos:

El volumen iluminado, V_{ilum} , en el reactor fotocatalítico se determina por medio de la siguiente relación matemática:

$$V_{ilum} = \frac{\pi \cdot (D - 2\delta)^2}{4} L_{tub} \times N_{tub} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde:

V_{ilum} – Volumen iluminado [m^3]

D – Diámetro exterior del tubo [m]

L_{tub} – Longitud de cada tubo [m]

N_{tub} – Numero de tubos

δ – Espesor del tubo [m]

Para calcular el área de captación se utilizó la siguiente fórmula:

$$A_C = (2 \cdot \pi \cdot D) \cdot N_{\text{tub}} \times L_{\text{tub}} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Para asegurar que el sistema opere en régimen turbulento, el Número de Reynolds debe de ser mayor a 4000. Par calcular Re se utiliza la siguiente relación:

$$\text{Re} = \frac{\rho D_x V}{\mu} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

Donde:

ρ – Densidad [kg m⁻³]

μ – Viscosidad dinámica del agua [N s m⁻²] 0.00089 a 25 °C

D_x – Diámetro interior [m]

V – Velocidad media del fluido en la tubería, [m s⁻¹]

Para calcular la velocidad del flujo en la tubería:

$$V = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot D_x^2}{4}} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Donde: Q – Gasto [m³/s]

Para calcular las pérdidas de carga debidas a la fricción, se utilizo la formula de Darcy-Weisbach:

$$h_f = f \frac{L V^2}{D 2g} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

Donde:

h_f – Perdida de carga por fricción [m]

f – Factor de Fricción. $f = 0.3164 \cdot \text{Re}^{-0.25}$

L – Longitud total de tubería. [m]

D – Diámetro. [m]

V – Velocidad. [m s⁻¹]

g – Aceleración de la gravedad [m s⁻²]

Y las pérdidas de carga en cada accesorio, es decir en cada codo es:

$$h_b = K \frac{V^2}{2g}; [\text{m}] \quad (\text{Ec. 4.10})$$

Donde: K se obtiene de tablas en función del tipo de Accesorio y de su diámetro nominal.

La pérdida de carga total es entonces:

$$h_{\text{total}} = h_f + \sum h_b \text{ [m]} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Con todos estos parámetros hidráulicos, finalmente se calcula la Carga dinámica total (CDT):

$$\text{CDT} = H_{\text{reactor}} + h_f + \sum h_b + h_{\text{presion}} \text{ [m]} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

Donde:

H_{reactor} – Carga Estática.

h_{presion} – Se estima en un 10 % de la suma de las otras tres.

Para el cálculo de la potencia de la bomba:

$$P(W) = \frac{Q \cdot \text{CDT}}{6.131 \cdot \eta} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

Donde:

$P(W)$ – Potencia [W]

Q – Gasto [L min^{-1}]

CDT- [m]

η – 0.5 para bombas con potencia < 1.5 kW.

En la [Tabla 4.3](#) se muestran la variación de los parámetros hidráulicos de un reactor fotocatalítico CPC para diferentes valores de caudal y el diámetro del tubo reactor.

Tabla 4.2. Parámetros hidráulicos del reactor fotocatalítico CPC de 2 soles.

Q [L/min]	D receptor [cm]	Espesor [cm]	Longitud [cm]	Núm. Tubos	Área de Captación [m ²]	Volumen iluminado [L]	Re	Perdida de carga [m]	CDT [m]
12	3.2	0.3	120	20	4.62	12.74	11005	0.5079	3.86
12	3.2	0.18	120	16	3.70	12.16	10075	0.3131	3.64
18	3.5	0.2	120	16	3.70	14.49	13845	0.4644	3.81
20	3.5	0.2	120	16	3.70	14.49	15383	0.5678	3.92
30	3.5	0.2	120	16	3.70	14.49	23074	1.2320	4.66
20	5	0.35	120	16	5.78	27.88	11090	0.1410	3.46
20	5	0.25	120	16	5.78	30.54	10597	0.1163	3.43
30	5	0.35	120	16	5.78	27.88	16635	0.3077	3.64
30	5	0.25	120	16	5.78	30.54	15896	0.2540	3.58
30	7	0.32	120	12	6.07	45.75	11247	0.0560	3.36
30	7	0.22	120	12	6.07	48.67	10904	0.0493	3.35
30	7.5	0.32	120	12	6.50	53.22	10427	0.0409	3.35
30	7.5	0.22	120	12	6.50	56.37	10132	0.0364	3.34

*- la carga estática se estableció en 3 m.

4.3.4 Instrumentación del reactor fotocatalítico integrado con CPC de 2 soles

El sistema hidráulico del reactor está integrado por un tanque de almacenamiento de acero inoxidable de 60 L, una bomba magnética panwordl de 95 W modelo 100PX-Z, un termómetro bimetálico de 0 – 80 °C, un manómetro y un caudalímetro de turbina GPI de acero inoxidable. Además cuenta con válvulas check, válvulas de paso (bola), tuercas unión y tubería en PVC de 1 pulgada de diámetro y cedula 80 de espesor. El total de tubería bajo iluminación es de 38.4 m mientras que la tubería sin iluminar es de 8 m. El caudal de operación es de 18 l/min para asegurar un flujo turbulento en la tubería. El incremento de la temperatura no aumenta la velocidad de la degradación fotocatalítica, por lo que no es necesario colocar algún tipo de aislamiento térmico al reactor. La temperatura de operación es de 25 a 45 °C. Para el sensado de las variables involucradas en los procesos de degradación fotocatalítica, se diseñó una red de sensores controlada por medio del Sistema de Control IQ sensor net 2020 XT, el cual tiene la capacidad de control y adquisición simultanea de datos provenientes de hasta de 20 sensores. En nuestro caso, dicha red está integrada por los siguientes elementos:

- Sensor de oxígeno disuelto FDO® 700 IQ,
- Sensor de pH y temperatura SensoLyt® 700 IQ,
- Sensor de COT y DQO, Carvobis® 700/5 IQ,

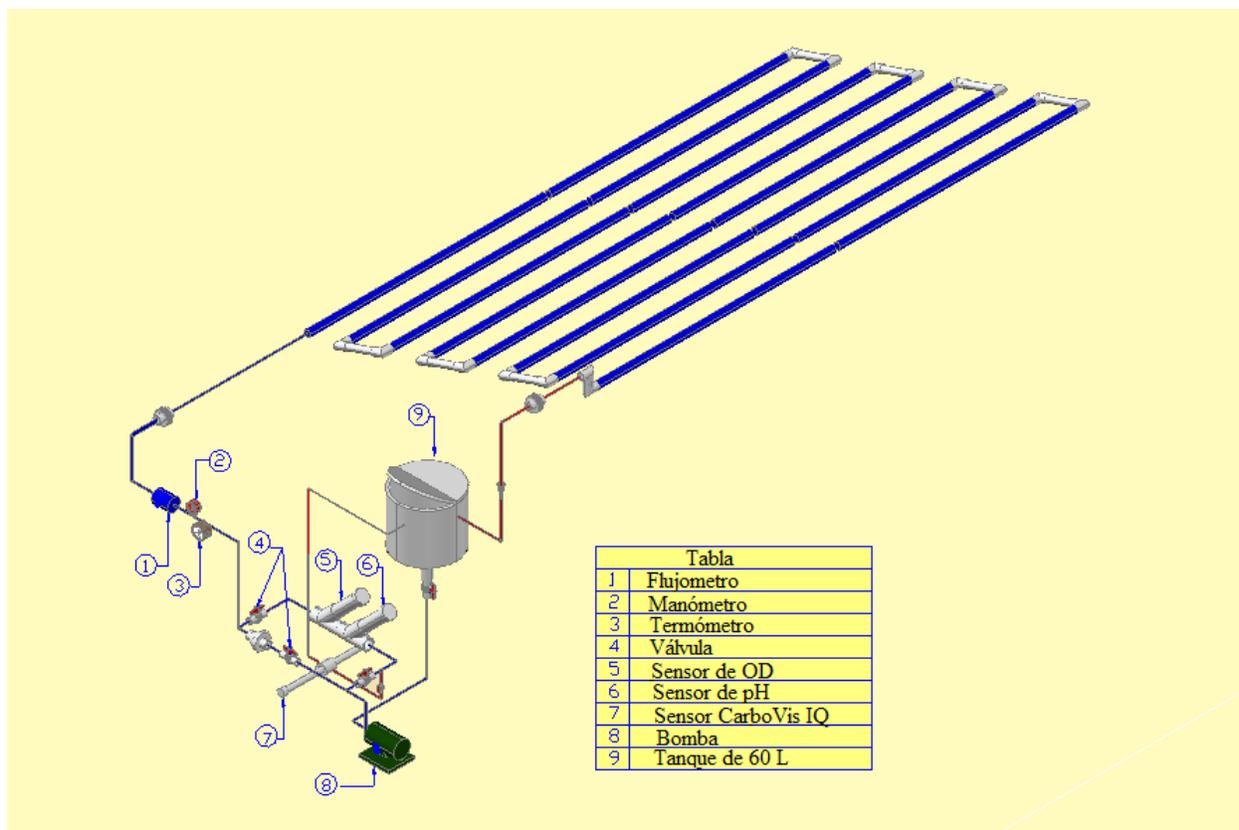


Figura 4.11. Esquema del sistema hidráulico y de sensado del reactor fotocatalítico FH-CPC-2x.

Por medio de estos sensores es posible registrar en tiempo real las variaciones de pH, oxígeno disuelto, temperatura, y demanda química de oxígeno (DQO). En las [figuras 4.11 y 4.12](#) se esquematiza el diseño del sistema hidráulico y de medición en línea acoplados al reactor fotocatalítico con CPC de 2 soles de concentración



Figura 4.12. Fotografía del sistema hidráulico y de sensores del reactor FH-CPC-2x.

4.3.5 Ensamblaje del reactor fotocatalítico FH - CPC-2X a nivel prototipo

El reactor para fotocatálisis heterogénea (FH-CPC-2x) está integrado por 32 canales CPC de 2 soles agrupados en cuatro colectores solares de lámina de acero inoxidable montados sobre una estructura (mesa) de aluminio. Todas las características de los materiales utilizados en la construcción de cada colector solar han sido descritas en la sección 4.3.2. Al conjugar los cuatro colectores, cada uno de (1.12 m x 1.83 m), el área total de captación es de 7.68 m² y el volumen de trabajo es de 60 L. El receptor es un tubo de vidrio Pyrex con alta transmitancia en el UV cuyo diámetro es de 35 mm y 1.2 m de longitud. El fotocatalizador es TiO₂ inmovilizado en forma de película delgada sobre tubos de vidrio de borosilicato de 6 mm de diámetro y 60 cm de longitud. Al interior de cada tubo reactor se coloca un arreglo de 6 tubos de vidrio con fotocatalizador inmovilizado. En la [figuras 4.13](#) se muestra el diseño completo del reactor fotocatalítico integrado con CPC de 2 soles fabricado en el CIE-UNAM.

El modo de operación del reactor fotocatalítico es el siguiente: la solución con el contaminante modelo es vertida en el tanque de almacenamiento de 60 L, en este lugar se añade el agente oxidante. Se cierra la válvula hacia el colector solar y la solución se recircula al tanque de almacenamiento hasta homogenizar la solución. Posteriormente se abre la válvula de paso hacia el colector y el agua comienza a circular por los tubos receptores del CPC, lugar donde al entrar en contacto la solución de trabajo con los tubos de fotocatalizador y la radiación solar, ocurren las reacciones de degradación fotocatalítica. El sistema permanece en recirculación hasta alcanzar el nivel deseado de degradación. Durante todo el proceso de degradación se monitorean en tiempo real los parámetros experimentales de pH, OD, Temperatura y DQO. En la tabla 4.3 se

resumen los parámetros operacionales del reactor fotocatalítico FH-CPC-2X. Las [figuras 4.14 y 4.15](#) muestran 2 fotografías del reactor fotocatalítico con CPC de 2 soles ya puesto en marcha en en las instalaciones del CIE-UNAM.

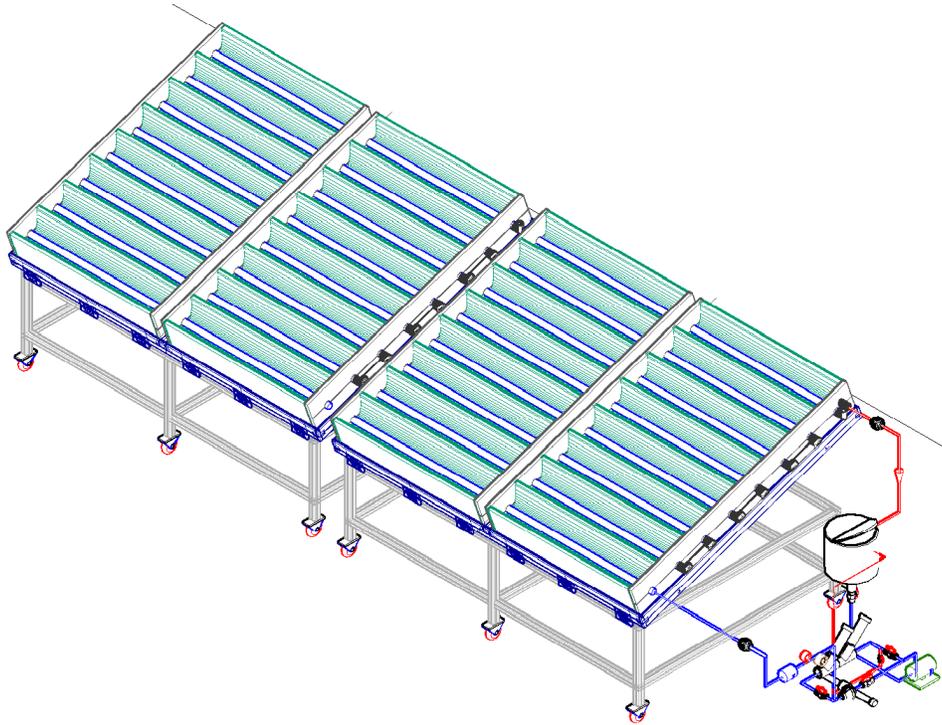


Figura 4.13. Diseño integrado del reactor FH-CPC-2X.



Figura 4.14. Fotografía del reactor FH-CPC-2.x fabricado en el CIE-UNAM



Figura 4.15. Vista lateral del reactor fotocatalítico FH-CPC-2x durante la degradación de colorantes textiles

Tabla 4.3. Parámetros operacionales del reactor fotocatalítico FH-CPC-2X.

Componente	Reactor FH-CPC-2X
Tipo de tecnología	FH con TiO ₂
Catalizador	TiO ₂ inmovilizado
Contaminantes	Plaguicidas, colorantes y fármacos
Volumen	60 L
Área de apertura	7.68 m ²
Fuente UV	Radiación solar.
Temperatura de operación	25-50 °C
pH	4 a 8
Flujo	Turbulento
Flujo Másico	18 l/min
Sistema de concentración:	Colector CPC 2 soles
Receptor	Tubo Pyrex; ϕ 35 mm
Aditivo oxidante	H ₂ O ₂
Superficie reflejante	380GI Alanod
Bomba de recirculación	Magnética 100 W
Intensidad de Radiación	45 W/m ² de radiación UV

4.4 REACTORES FOTOCATALÍTICOS COMERCIALES

Los reactores fotocatalíticos descritos en esta sección fueron adquiridos con la empresa española ECOSYSTEM. Dichos reactores fueron posteriormente armados e instalados en la plataforma solar del CIE UNAM.

4.4.1 Reactor fotocatalítico para fotocatálisis con TiO_2 a nivel piloto

Este reactor fotocatalítico consta de 24 canales CPC de 1 sol de lámina de aluminio MiroSun, área de colección solar es 3.6 m^2 , 24 tubos de vidrio de borosilicato de 3.2 cm de diámetro y 1.5 m de longitud acondicionados como reactores fotocatalíticos, un tanque en acero inoxidable de 60 L para almacenamiento de la solución, una bomba magnética de 96 W para recirculación de la solución, tubería de 1" cedula 80 utilizará y TiO_2 inmovilizado sobre tubos de vidrio Pyrex como fotocatalizador. Para el registro de los parámetros de operación se cuenta con un sensor de pH, OD y temperatura. En la [figura 4.16](#) se muestra una fotografía del reactor fotocatalítico.



Figura 4.16. Colector solar de Ecosystem para fotocatálisis con TiO_2

4.4.2 Colector solar para proceso foto-Fenton a nivel piloto

Este reactor es un equipo gemelo al de Fotocatálisis Heterogénea con TiO_2 mostrado en la figura 4.19, con la diferencia que como fotocatalizador se emplea el reactivo Fenton (sulfato de hierro). Con este segundo equipo se podrán realizar estudios paralelos de degradación comparando ambas tecnologías. El reactor consta de 24 canales CPC de 1 sol de concentración, superficie reflectiva de lámina de aluminio MiroSun, 24 tubos reactores de 3.2 cm de diámetro y 1.5 m de longitud, un tanque de almacenamiento de 60 L, y una bomba magnética recirculación de 96 W y una área de apertura para captación de la radiación solar 3.6 m^2 .

Para el registro de los parámetros operacionales se cuenta también con sensores de pH, OD y temperatura. Dado que los procesos foto-Fenton se llevan a cabo a valores de pH menores a 3, el pH del proceso se controla añadiendo manualmente ácido clorhídrico HCl e Hidróxido de Sodio NaOH en el tanque de recirculación.

4.4.3 Reactor fotocatalítico para proceso foto-Fenton acoplado a reactor biológico

Este equipo es una planta piloto basada en el proceso foto-Fenton como el descrito en la sección 4.4.2 pero adicionalmente acoplado a un reactor biológico acoplado [Ollert et al, 2007]. El área de captación es de 4m^2 y su capacidad es de 100 L. El equipo consta de 20 tubos reactores de 50 mm de diámetro x 1.5 m de longitud, 20 colectores CPC de 1 sol de concentración fabricados en lamina de aluminio MiroSun, 2 tanques de recirculación de polipropileno con capacidad de 60 L, un tanque de sedimentación y neutralización de 150 L, un sistema de depuración biológica, 3 bombas magnéticas, 3 bombas de aire, 2 bombas dosificadoras álcali y otras 2 de ácido. Para el sensado de los parámetros del proceso, la planta piloto cuenta con 2 caudalímetros digitales yokokawa, 2 sensores de pH y 2 sensores de OD. Para la adquisición de datos cuenta con una tarjeta ACADUS. En la [figura 4.17](#) se muestra la fotografía de la planta piloto CADOX.



Figura 4.17. Planta piloto de proceso foto-Fenton acoplado a un reactor biológico, Ecosystem.

El reactor biológico esta formado por un reactor de lecho fijo. Su diseño permite realizar procesos en modo batch o en semi-continuo. El volumen del bioreactor es de 50L. El reactor biológico debe de rellenarse con anillos Pall para soportar a los microorganismos. El agua a tratar es inyectada en la cámara inferior del bioreactor a través de un tubo con perforaciones de 5 mm distribuidas uniformemente. Debajo de la entrada de líquido se encuentran 6 (seis) difusores cerámicos de aire. Tanto el agua como el aire inyectados suben uniformemente hacia la parte superior del bioreactor donde se separan las burbujas aire y el líquido retorna por gravedad hacia el tanque de circulación. En este momento el bioreactor aun no se ha puesto en marcha, pero se tiene contemplado que opere con lodos activados o *pseudomonas putida*.

En la [tabla 4.5](#) se resumen los parámetros de operación de los 3 dispositivos fotocatalíticos que se adquirieron con la empresa española Ecosystem.

Tabla 4.4. Parámetros experimentales de los 3 reactores fotocatalíticos comprados a la empresa Ecosystem.

Componente	Reactor 32L TiO ₂	Reactor 32L Fe/H ₂ O ₂	Reactor 60L Fe/H ₂ O ₂
<i>Tipo de tecnología</i>	FH con TiO ₂	Foto-Fenton	Foto-Fenton acoplado a reactor biológico
<i>Catalizador</i>	TiO ₂ inmovilizado	Fe ₂ O ₃ inmovilizado	Fe ₂ O ₃ + H ₂ O ₂
<i>Contaminante</i>	Carbarilo	Carbarilo	Carbarilo
<i>Fuente UV</i>	Colector CPC	Colector CPC	Colector CPC
<i>Receptor</i>	Tubo Pyrex; ϕ 32mm	Tubo Pyrex; ϕ 32 mm	Tubo Pyrex; ϕ 50 mm
<i>Aditivo oxidante</i>	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂
<i>Temperatura</i>	25-40 °C	25-40 °C	25-40 °C
<i>pH</i>	3 - 8	2.86	2 .86
<i>Flujo</i>	Turbulento	Turbulento	Turbulento
<i>Volumen</i>	32 L	32 L	50 L
<i>Área de apertura</i>	4 m ²	4 m ²	4 m ²
<i>Concentración</i>	1 sol	1 sol	1 sol
<i>Superficie reflejante</i>	MiroSun Alanod	MiroSun Alanod	MiroSun Alanod
<i>Bomba de recirculación</i>	Magnética 100 W	Magnética 100 W	Magnética 100 W
<i>Flujo Másico</i>	20 l/min	20 l/min	45 l/min
<i>Intensidad de Radiación UV</i>	45 W/m ²	45 W/m ²	45 W/m ²
<i>Complementos</i>			Bioreactor de 50L

CAPÍTULO 5. RESULTADOS DEL DISEÑO DE LA PLANTA SOLAR FOTOCATALÍTICA.

5.1 RESULTADOS DE DISEÑO DE LA PLANTA SOLAR FOTOCATALÍTICA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

Con relación al diseño de la planta de tratamiento de aguas residuales por medio de fotocátalisis, es necesario considerar cuestiones tales como el tipo de tecnología, geometría del reactor, concentración de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno, tiempo de residencia, temperatura, pH, área de captación solar, etc., los cuales son parámetros que deben ser optimizados para cada tecnología. Diseñar una planta experimental representa una gran opción cuando se planea una planta fotocatalítica con fines tanto de investigación como de servicio. Una planta que permita evaluar diferentes tecnologías, diferentes tipos de reactores y diferentes parámetros operacionales de la reacción fotocatalítica. Fue así como se diseñó y puso en marcha una Planta Solar Fotocatalítica para el Tratamiento de Aguas Residuales (PSFTAR), la cual está integrada por diferentes dispositivos fotocatalíticos basados en las tecnologías de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 , y homogénea con foto-Fenton.

El diseño de PSFTAR fue realizado considerando primeramente la disponibilidad de terreno (una área de 14 m x 8 m), optimización del espacio ocupado por la planta, orientación de los colectores solares CPC (dirección este-oeste); instalaciones eléctrica, hidráulica, aire voz y dato, metodología de operación parcial y total de la planta; y capacidad de mantenimiento. Ya que la planta fotocatalítica fue conseguida a través de un Proyecto de Laboratorio Nacional del CONACYT fue necesario considerar la disponibilidad de dicha infraestructura para usuarios externos al CIE. En la actualidad, los procesos fotocatalíticos que se perfilan hacia una tecnología viable, por ser los más eficientes en procesos de tratamiento, son los basados en procesos foto-Fenton y de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 inmovilizado o en polvo.

La PSFTAR está ubicada en la plataforma sur del recientemente construido Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar del Centro de Investigación en Energía. La planta cuenta con 7 reactores fotocatalíticos, de los cuales los 4 primeros han sido diseñados y fabricados en las instalaciones del taller Mecánico del CIE-UNAM y los 3 últimos han sido adquiridos a la empresa Española Ecosystem. El área total de captación de la planta es de 22.38 m^2 .

Los dispositivos fotocatalíticos que integran la planta experimental son:

1. Reactor fotocatalítico CPCM para fotocátalisis con TiO_2 , el cual integra colectores CPC de 1 a 2 soles (1.5 m^2). Manufactura CIE-UNAM.
2. Reactor fotocatalítico para fotocátalisis con TiO_2 , integrado con CPC de 1 sol (1 m^2). Manufactura CIE-UNAM.
3. Reactor fotocatalítico para fotocátalisis con TiO_2 , integrado con CPC de 2 soles de concentración (1 m^2). Manufactura CIE-UNAM.
4. Planta piloto para fotocátalisis con TiO_2 inmovilizado (7.68 m^2) integrada con colectores solares CPC de 2 soles de concentración. Manufactura CIE-UNAM.
5. Planta piloto (Ecosystem) para fotocátalisis con TiO_2 inmovilizado (3.6 m^2) integrada con colectores solares CPC de 1 soles de concentración.
6. Planta piloto (Ecosystem) para procesos foto-Fenton (3.6 m^2) integrada con colectores solares CPC de 1 soles de concentración.
7. Planta piloto (Ecosystem) de procesos foto-Fenton acoplado a un reactor biológico (4 m^2).

En la [figura 5.1](#) se muestra una vista general del diseño de la planta solar de degradación fotocatalítica, mientras que en la [figura 5.2](#) se muestra una vista superior del terreno y de la planta solar fotocatalítica.

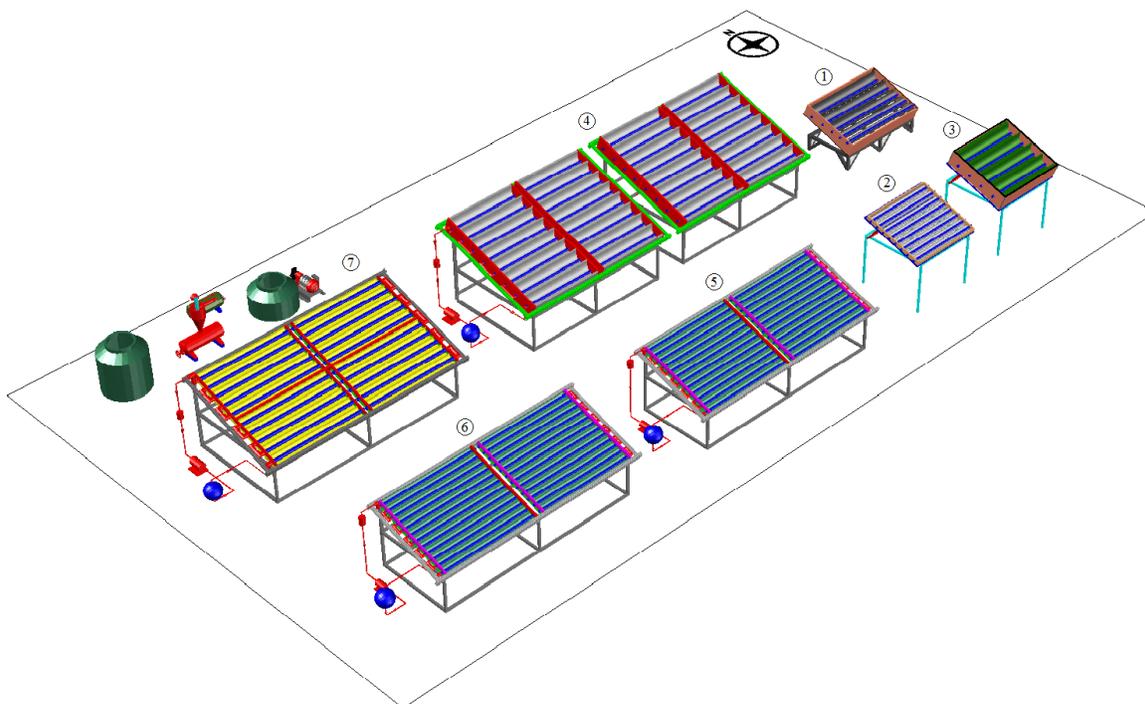


Figura 5.1. Diseño de la PSFTAR experimental (vista general).

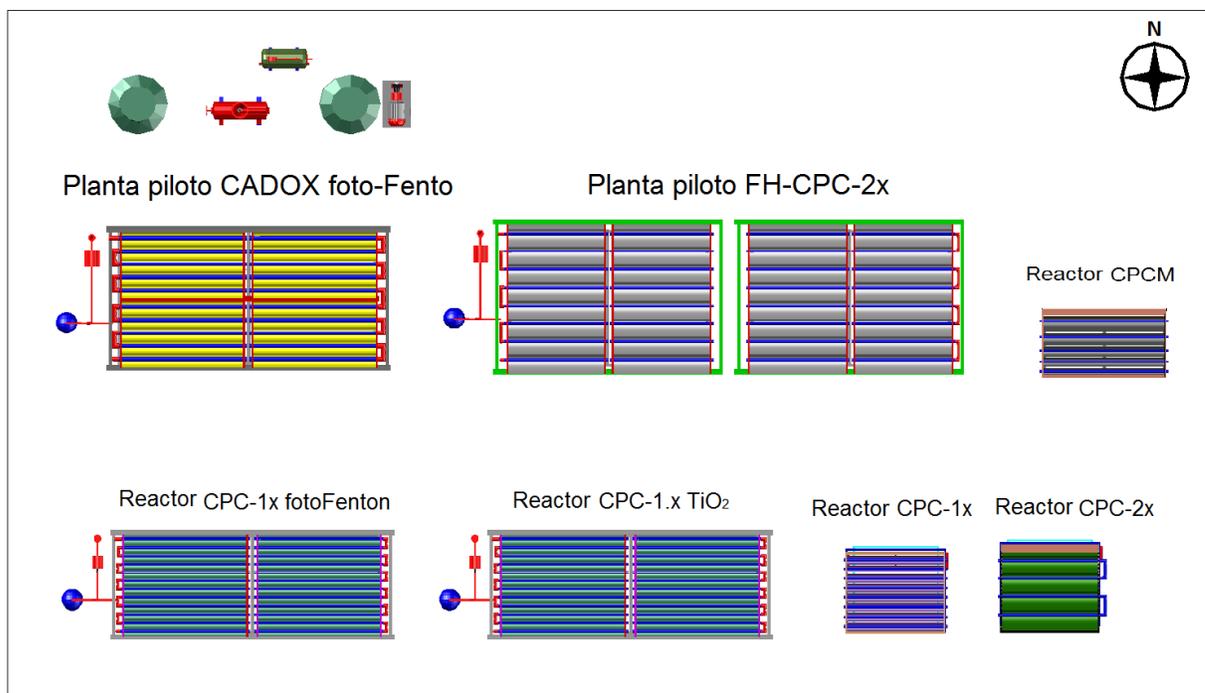


Figura 5.2. Vista superior de la PSFTAR experimental.

De los dispositivos que integran la PSFTAR, el colector CPCM (1) fue fabricado en las instalaciones del CIE-UNAM en el año 2006. Este dispositivo es ideal para evaluar procesos de degradación fotocatalítica en función de la concentración solar entre 1 y 2 soles de concentración a nivel prototipo; el volumen de tratamiento es de 2 L por canal y el área de captación es de 1.5 m². Los dispositivos (2) y (3) son dos colectores CPC de 1 y 2 soles de concentración, respectivamente, fabricados en el CIE-UNAM en el año 2007; el área de captación solar es de 1m² y su capacidad es de 10 L por cada uno; estos reactores fotocatalíticos son ideales para realizar estudios comparativos a nivel prototipo. La Planta piloto con CPC de 2 soles (4) se construyó en el CIE-UNAM en el año 2010. La capacidad de la planta es de 60 L, el área de captación solar es de 7.68 m² y está equipada con sensores de flujo, temperatura, pH, OD y DQO. Este equipo es ideal para realizar estudios de optimización de parámetros operacionales. Actualmente este reactor fotocatalítico es comparable y en algunos aspectos mejor a los fabricados por la empresa Ecosystem.

Los dispositivos (5) y (6) están instalados parcialmente, falta poner en marcha los sistemas hidráulico y de sensado. Al terminar su instalación, estos equipos se utilizarán en estudios comparativos a escala de planta piloto entre un proceso fotocatalítico y un proceso foto-Fenton; el área de captación de cada colector es de 3.6m² y su capacidad es de 50 L. La planta piloto (7) se instaló en el año 2010. Actualmente solo está en operación la parte del proceso foto-Fenton, falta la puesta en marcha del reactor biológico. Su área de captación es de 4.5 m² y su capacidad de 60 L. Este dispositivo es ideal para realizar investigación en procesos de degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes orgánicos. En la [figura 5.3](#) se muestran 2 fotografías de PSFTAR instalada en la plataforma solar del Laboratorio Nacional de Sistemas de Concentración y Química Solar del CIE-UNAM.



a)



b)

Figura 5.3. PSFTAR en la plataforma solar II del CIE-UNAM.

La [figura 5.3](#) a) corresponde a una vista lateral de la PSFTAR y la b) corresponde a la vista frontal de la misma.

5.2 INSTRUMENTACIÓN Y SISTEMA DE SENSORES EN LÍNEA EN LA PSFTAR.

La PSFTAR también cuenta con un sistema para la adquisición de datos y sensado de las variables operacionales de los diferentes dispositivos fotocatalíticos que la conforman. El sistema instalado es una red de sensores en línea IQ Sensor Net 2020XT de la marca alemana WTW. El objetivo de la red es sensar, controlar y adquirir los datos de un conjunto de 20 Sensores distribuidos en toda la planta; con esta arquitectura se pueden medir en tiempo real el pH, el OD, la temperatura, el potencial redox y la DQO de los diferentes procesos fotocatalíticos que ocurran en cada reactor; así mismo, la red puede ser utilizada para adquirir y controlar la señal de dispositivos de otros fabricantes, cuya salida sea de 4-20 mA. Adicionalmente se ha adquirido una red de respaldo, con lo cual se duplica la capacidad del sistema a 40 sensores. En las figuras 5.4 y 5.5 se muestran las fotografías del control central de la red de sensores y la perspectiva de lo que a futuro se espera sea la red de sensores, respectivamente.



Figura 5.4 Fotografía del sistema central de la red de sensores.

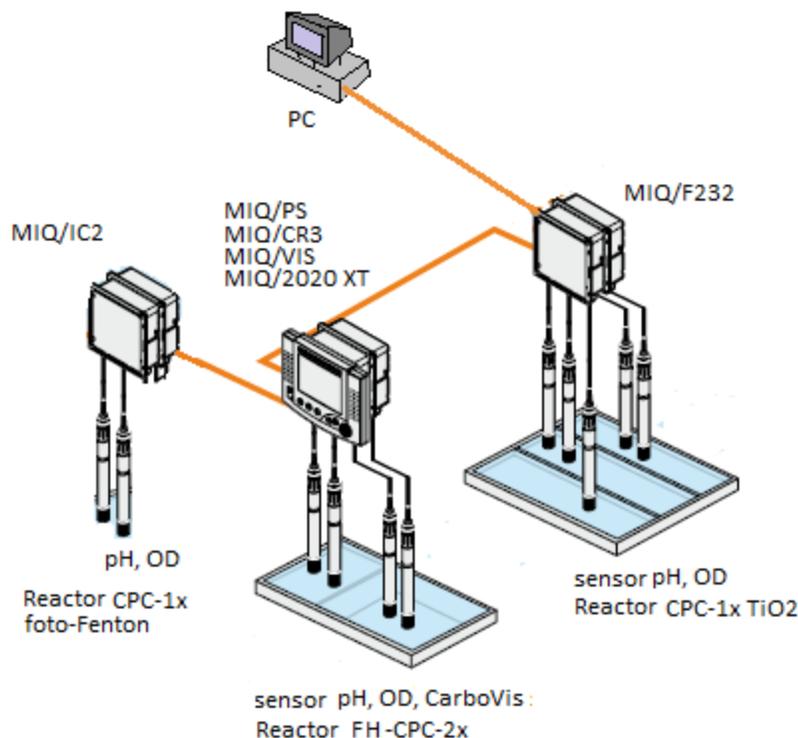


Figura 5.5. Esquema de la perspectiva de la Red de Sensores de la PSFTAR.

5.3 PERSPECTIVA DE LA PSFTAR EN EL CIE UNAM.

La construcción de la PSFTAR no ha concluido, de los 7 reactores fotocatalíticos contemplados en un inicio, aun restan por instrumentar dos de los reactores adquiridos a la empresa Ecosystem, uno para procesos de fotocatálisis heterogénea con TiO₂ y otro para procesos foto-Fenton. Igualmente, se tiene contemplado crear una red de sensores con la cual se puedan monitorear todos los parámetros operacionales de los diferentes reactores fotocatalíticos que integran la PSFTA, consiguiendo que la adquisición de datos sea uniforme y centralizada. Una vez que toda la planta se encuentre en operación se espera realizar estudios de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas residuales procedentes de la industria textil, farmacéutica, de perfumes, de saborizantes, y de plaguicidas.

Adicionalmente, se espera continuar con el escalamiento de la planta piloto con CPC de 2 soles. La planta piloto FH-CPC-2x con área de captación de 7.68 m² puede aumentar de tamaño fácilmente al colocar en serie otros colectores. Si se añaden tres pares de colectores más, el área de captación aumentará a 19.2 m² y el volumen de tratamiento a 150 L. Adicionalmente, con el escalamiento sería posible incrementar la velocidad de la degradación fotocatalítica al extender la continuidad de la exposición a la radiación solar.

5.4 PROPUESTA DE UNA PLANTA FOTOCATALÍTICA DE MAYOR TAMAÑO.

Con la experiencia adquirida en el desarrollo de reactores fotocatalíticos para fotocatálisis heterogénea con TiO_2 , la estancia de investigación en la plataforma solar de Almería y las pruebas de degradación de carbarilo mediante procesos de fotocatálisis con TiO_2 y foto-Fenton, se propone el siguiente diseño de una planta solar fotocatalítica de tratamiento de agua residuales a nivel industrial (textil, farmacéutica, de perfumes, de saborizantes, de la industria de los plaguicidas, etc). Para el diseño de la planta se eligió al proceso foto-Fentón porque tiene una mayor velocidad de degradación fotocatalítica (de 2 a 3 veces mayor). La capacidad de la planta dependerá del tipo de contaminantes a tratar y de su persistencia, pudiendo manejar más de una carga por día con lo que su capacidad puede incrementar de 1 000 a 3000 L/día. El funcionamiento de la planta se basa en acoplar un tratamiento biológico y un tratamiento foto-Fenton. La planta operará en 2 configuraciones: i) primero el tratamiento biológico y después el proceso foto-Fenton, ii) a la inversa, primero el tratamiento fotocatalítico y después le biológico. Estudios recientes demuestran que el orden de tratamiento afecta de forma significativa el proceso de degradación. Sirtori evaluó las 2 configuraciones al tratar agua contaminada con un antibiótico, el ácido nalidíxico $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, sus resultados demostraron que la configuración biológico-foto-Fenton es más eficaz y económicamente factible; sin embargo, esta configuración tiene cierta restricción cuando el nivel de toxicidad del agua representa un peligro a los microorganismos del reactor biológico [Sirtori, 2010].

Por consiguiente, el diseño de la planta permite las 2 configuraciones de operación. El proceso de tratamiento comienza al verter el agua residual de la industria a un tanque de almacenamiento de 8 000 L. Posteriormente si el contenido de materia orgánica es alto ($\text{COT} > 200 \text{ mg/l}$) y el nivel de toxicidad es tolerable para el microorganismo modelo, el agua residual puede ser bombeada a un reactor biológico aerobio con capacidad de 2700 L, para ello la inyección de oxígeno se realizara en la parte inferior del reactor. El agua permanecerá en el reactor biológico hasta eliminar todos los contaminantes biodegradables o hasta disminuir la concentración de materia orgánica a un nivel aceptable de COT (25-50 mg/l), de ahí pasara a un segundo reactor biológico aerobio de 2700 L con doble propósito, continuar con el tratamiento biológico y servir de reservorio para alimentar un tanque de recirculación con capacidad de 1400 L. En el tanque de recirculación se deben añadir los reactivos del proceso fotocatalítico: especies oxidantes, fotocatalizador, oxígeno y reactivos para el control del pH. Una vez que la solución de trabajo es homogénea, entonces se traslada del tanque de recirculación a un campo de 36 colectores solares tipo CPC de 1 sol con área total de capitación de 84.82 m^2 . El campo de colectores está compuesto por 3 hileras de 12 colectores solares con 10 CPC cada uno. El total de tubos receptores es de 360 y el volumen iluminado de todo el campo de colectores es de 897.4 L. El sistema permanecerá en recirculación en el campo de colectores hasta alcanzar el nivel deseado de calidad de agua. Finalmente, el agua tratada pasara a un tanque de neutralización para eliminar la sal de hierro antes de ser expulsada de la planta por la tubería de salida. El tanque de recirculación, una vez vacío, recibe una nueva carga de 1 400 L procedente del segundo birreactor y el proceso de tratamiento se repite. Un aspecto importante del diseño es que el proceso de tratamiento debe optimizarse previamente para asegurar que todo el H_2O_2 sea consumido durante el tratamiento. En la [figura 5.6](#) se muestra un esquema del diseño que se propone para una planta fotocatalítica a nivel industrial.

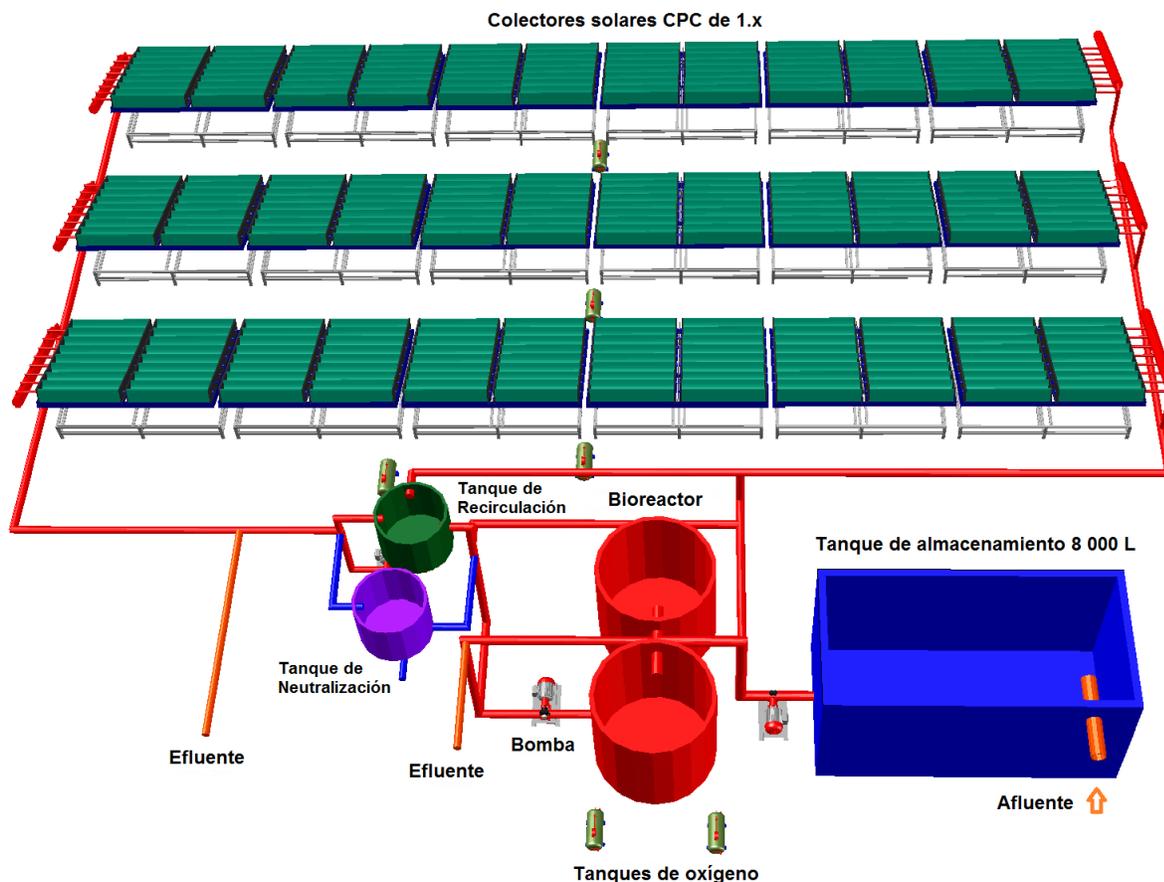


Figura 5.6. Esquema del diseño propuesto de una planta fotocatalítica a nivel industrial.

Un modo alternativo de operación ha sido considerado para el caso cuando el agua a tratar tenga un alto nivel de toxicidad, de tal manera que represente un peligro para los microorganismos de los bioreactores. En este caso, el agua residual pasa directamente del tanque de almacenamiento de 8 000 L al tanque de recirculación y de ahí al campo de colectores solares para recibir el primer tratamiento con foto-Fenton, El sistema permanecerá en recirculación hasta que el nivel de toxicidad del agua sea tolerable para los microorganismos de los bioreactores aerobios. En los bioreactores se llevará a cabo la fase final del tratamiento hasta alcanzar el nivel deseado de calidad de agua. En la [figura 5.7](#) se muestra la vista lateral de la propuesta de planta fotocatalítica a nivel industrial.

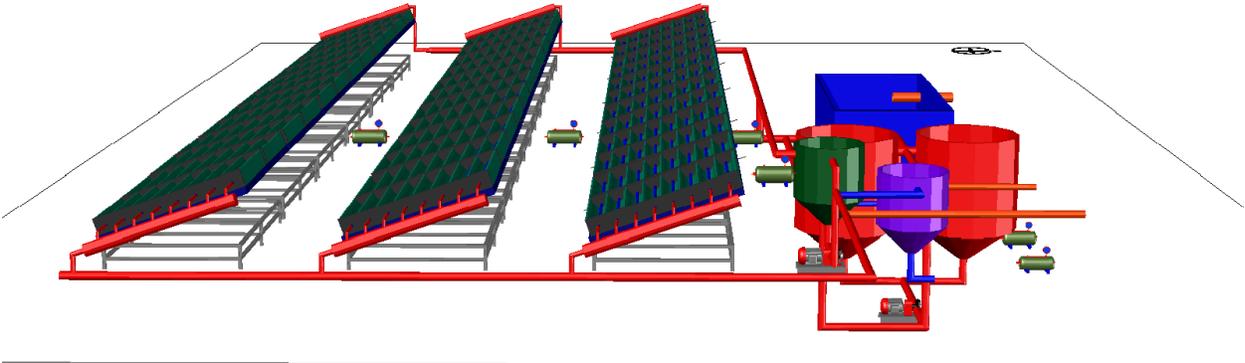


Figura 5.7. Vista lateral de una planta fotocatalítica a nivel industrial.

CAPÍTULO 6. RESULTADOS DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL PLAGUICIDA CARBARILO.

6.1 ESTUDIOS DE FOTODEGRADACIÓN A NIVEL PROTOTIPO.

6.1.1 Efecto de la concentración del contaminante y concentración solar.

Con el propósito de determinar los parámetros experimentales que a nivel prototipo optimicen el proceso de degradación fotocatalítica, primeramente se determinará la concentración inicial de contaminante más adecuada. Para ello se utilizará el reactor solar CPCM. De dicho reactor se emplearon 2 de sus 5 canales disponibles; los correspondientes a la concentración solar de 1 y 2 soles. En la [figura 6.1 a](#)) se muestra la curva de degradación fotocatalítica del carbarilo (C/C_0) en función del tiempo de exposición a la radiación utilizando un colector CPC de 1 sol para diferentes valores de concentración inicial de carbarilo 10 (\blacktriangledown), 25(\blacktriangle), 35(\bullet) y 50 (\blacksquare) mg/l. En todos los experimentos se utilizó peróxido de hidrógeno al 30% de la marca Fermont como agente oxidante a razón de 3 ml/l (0.036 Mol L^{-1}) y se manejó un volumen total de solución contaminada de 2 l por cada captador solar. La concentración del fotocatalizador inmovilizado de TiO_2 fue de 0.347 g/l y la razón de volumen iluminado entre volumen total fue de 40%. La [figura 6.1 b](#)) corresponde a las pruebas de degradación fotocatalítica de carbarilo bajo las mismas condiciones de la figura 6.1 a) con la diferencia que se utilizó un CPC de 2 soles de concentración.

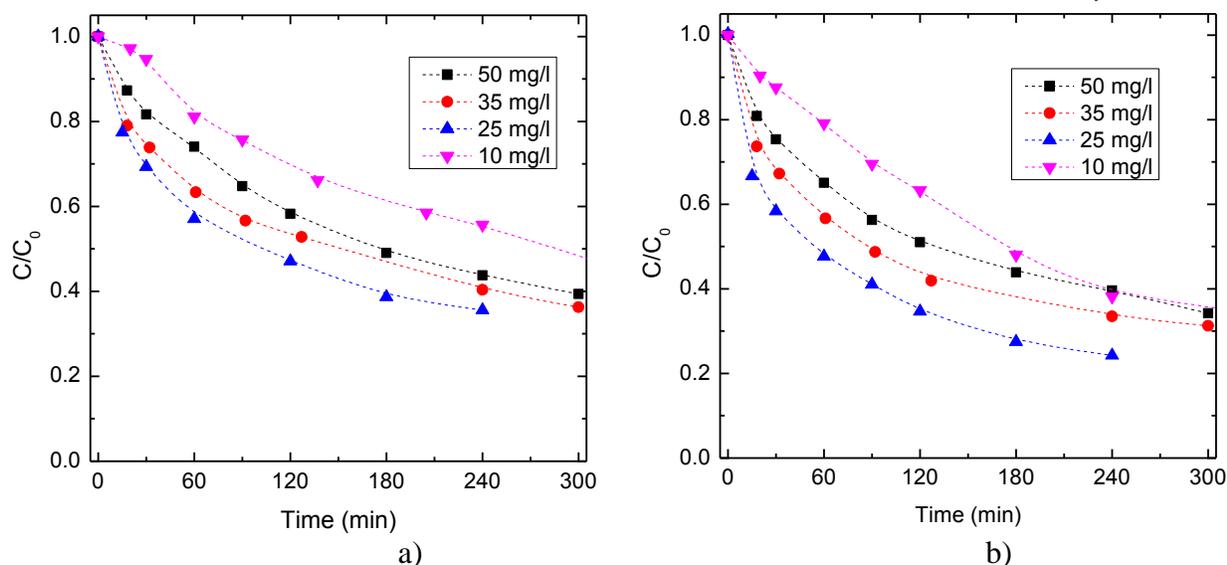


Figura 6.1. Degradación fotocatalítica del carbarilo (C/C_0) en función del tiempo de exposición a la radiación utilizando colectores solares CPC de a) 1 y b) 2 soles de concentración para diferentes valores de concentración inicial de carbarilo 10 (\blacktriangledown), 25(\blacktriangle), 35(\bullet) y 50 (\blacksquare) mg/l.

En un proceso fotocatalítico, especialmente cuando se utiliza una fuente de radiación variable como la energía solar, resulta más correcto evaluar la razón de degradación en función de la energía UV absorbida por unidad de volumen de la solución de trabajo. Como se mencionó en el capítulo 2, determinar la radiación UV absorbida por la solución no es simple, por lo que en su lugar se puede evaluar en función de la energía UV acumulada colectada. La figura 6.2 muestra la curva de degradación del carbarilo (C/C_0) en función la energía UV acumulada colectada para diferentes valores de concentración inicial 10 (\blacktriangledown), 25(\blacktriangle) y 35(\bullet) mg/l al utilizar colectores solares CPC de a) 1 sol y b) 2 soles de concentración. Para ambos casos, se encuentra que la mayor razón de degradación fotocatalítica se alcanza a una concentración inicial de carbarilo de 25 mg/l.

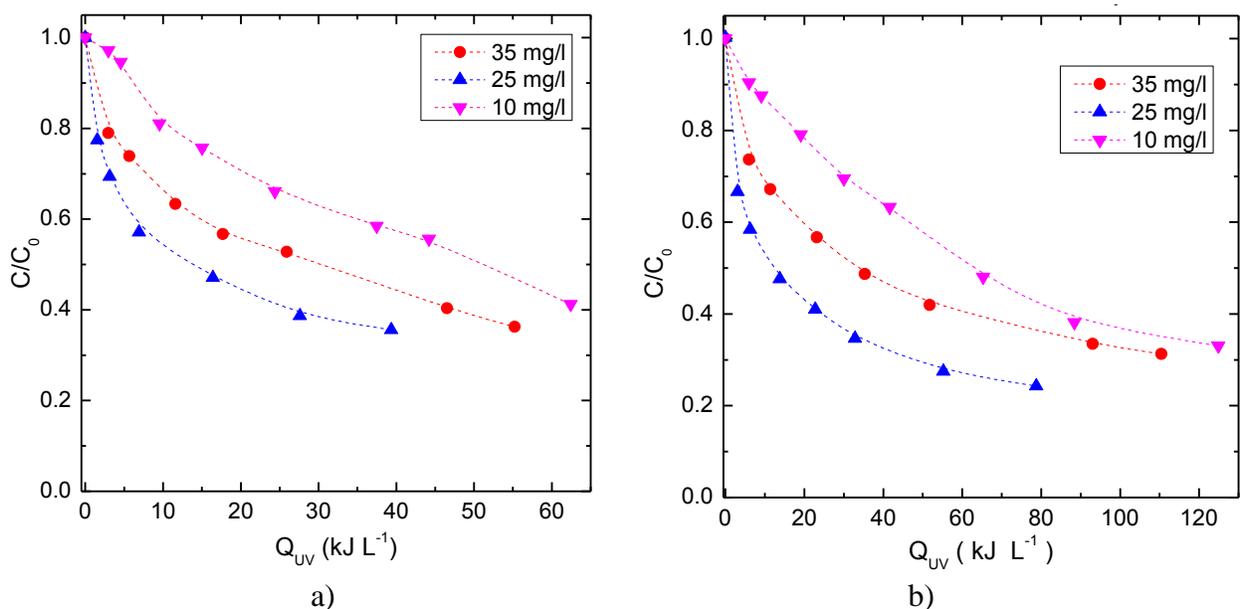


Figura 6.2. Curvas de degradación fotocatalítica del carbarilo (C/C_0) en función la energía UV acumulada colectada para diferentes valores de concentración inicial: 10 (\blacktriangledown), 25(\blacktriangle) y 35(\bullet) mg/l al utilizar colectores solares CPC de a) 1 sol y b) 2 soles de concentración.

En la literatura se ha reportado un incremento lineal de velocidad de degradación al aumentar la concentración inicial de contaminante. Este comportamiento se da únicamente en bajas concentraciones iniciales ya que hay un punto de saturación del sistema a partir del cual la velocidad de degradación ya no crece con el incremento en la concentración del contaminante. Este efecto se debe a la saturación de los sitios activos en la superficie del fotocatalizador. Al haber un mayor número de moléculas de contaminante, estas son adsorbidas en la superficie del catalizador y evitan la absorción de otras especies químicas que al reaccionar producen radicales HO^\bullet . Al disminuir la generación de radicales HO^\bullet , la velocidad de la degradación también disminuye. La figura 6.3 muestra la velocidad inicial de la degradación del carbarilo en función de la concentración inicial de carbarilo al utilizar los colectores CPC de 1 y 2 soles de concentración, respectivamente.

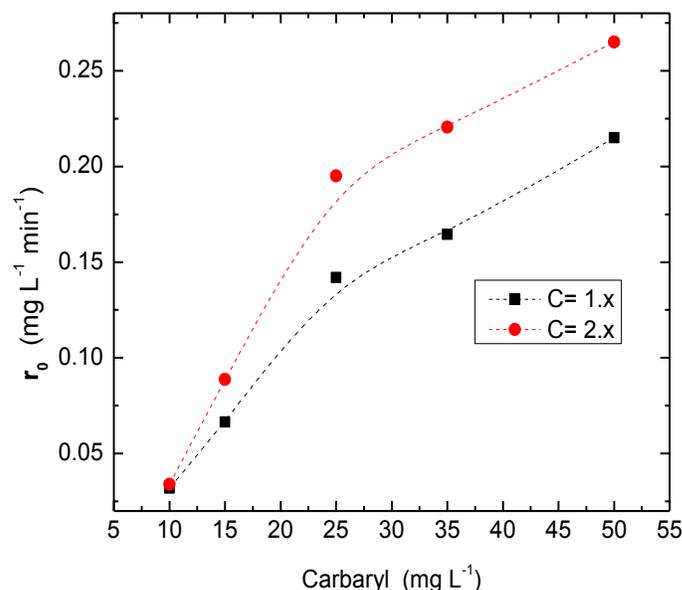


Figura 6.3. Velocidad inicial de la degradación fotocatalítica (r_0) en función de la concentración inicial de carbarilo al utilizar los colectores solares CPC de 1(■) y 2(●) soles de concentración, respectivamente.

Los resultados mostrados en la [figura 6.3](#) van en concordancia con lo reportado en la literatura, al aumentar la concentración inicial de carbarilo de 10 a 25 mg/l la velocidad de la degradación incrementa de manera lineal, sin embargo en el rango de los 35 y 50 mg/l, el crecimiento en la velocidad de la degradación sigue un comportamiento como de raíz cuadrada. También se puede ver que en todos los casos la velocidad de la degradación fotocatalítica es mayor al utilizar el colector CPC de 2 soles concentración.

6.1.2 Efecto de la concentración solar.

La literatura reporta una dependencia lineal de la velocidad de la degradación en bajas intensidades de radiación y una dependencia como de raíz cuadrada en altas intensidades de radiación [Okamoto et al, 1985]. El comportamiento de raíz cuadrada se debe al incremento de la recombinación de los pares electrón-hueco a altas intensidades de radiación, la cual representa es una de las principales desventajas de los procesos fotocatalíticos, al impedir utilizar altos flujos de radiación para acelerar la reacción. Sin embargo, ubicar la intensidad de radiación donde se da la transición entre la dependencia lineal y la cuadrática, aun no es claro. Estudios recientes han ubicado la región de transición en cerca de 20-25 mW/cm² (200-250 W/m²) [Thakur al, 2010][Ahmed et al, 2010] [Herrmann, 2010]. En términos de razón de concentración solar, ese valor de intensidad se consigue con aproximadamente 5-6 soles. El problema es que se suele confundir la intensidad de radiación [W m²] con la energía acumulada [kJ L⁻¹], donde esta última es la integral de la primera.

En la [figura 6.4](#) se muestra la degradación fotocatalítica de carbarilo a una concentración inicial óptima (25 mg/l) en función de la concentración solar de 1(■) y 2(●) soles. La [figura 6.4 a](#)

describe la disminución de la concentración relativa del contaminante (C/C_0) en función del tiempo de iluminación; dicha gráfica muestra una mayor velocidad de degradación cuando se utiliza un colector CPC de 2 soles que cuando se utiliza el CPC de 1 sol. Con el CPC de 1 sol se consigue eliminar el 63% de los 25mg/l después de 4 hrs, mientras que con el CPC de 2 soles se consigue eliminar el 75% en el mismo intervalo de tiempo.

En la figura 6.4 b) se evaluó la foto degradación del carbarilo en función de la energía UV acumulada, cuyo comportamiento de la degradación es casi idéntico al utilizar la concentración solar de 1(■) y 2(●) soles. De la figura 6.4 b) se observa que en el rango de 1 a 2 soles de concentración, la energía proporcionada por ambos colectores CPC de 1 y 2 soles de concentración es igualmente aprovechada por el fotocatalizador para degradar el plaguicida carbarilo, con la diferencia que con el CPC de 2 soles se consigue una mayor extensión de la reacción con mayores valores de energía acumulada permitiendo alcanzar un mayor nivel de degradación (75%). En la figura 6.4 b) se observa que la degradación de carbarilo en función de la energía UV acumulada no se ve afectado por la intensidad en la cual se suministra esta energía. Este resultado es muy importante, porque demuestra la conveniencia de utilizar en aplicaciones de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 un CPC de 2 soles.

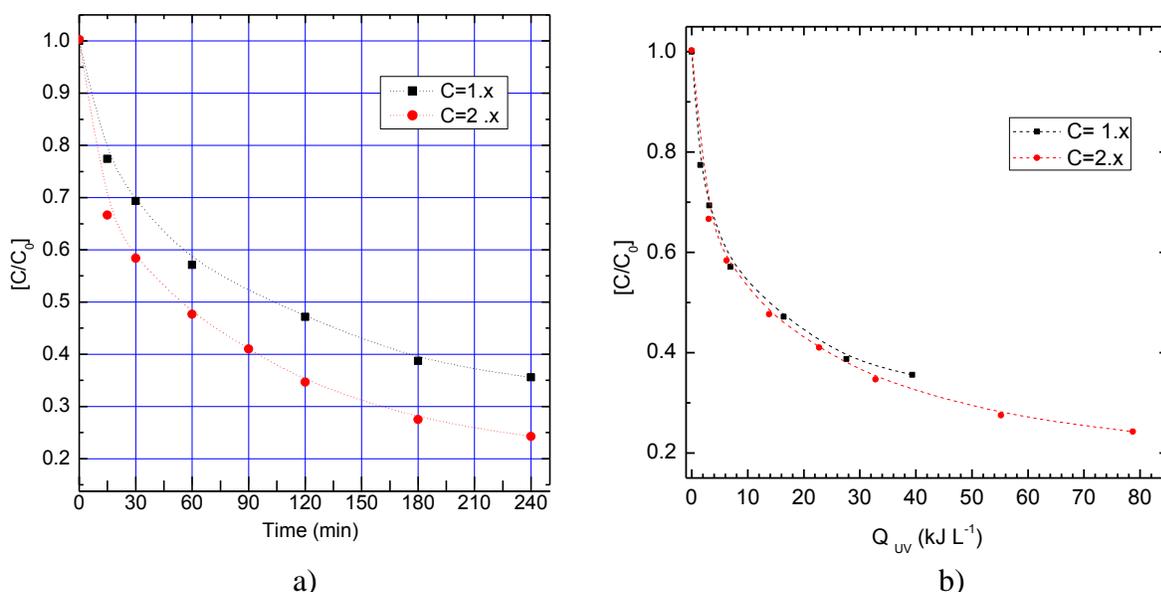


Figura 6.4. Degradación de 25 mg/l de carbarilo en función (a) del tiempo de exposición y (b) de la energía UV acumulada por litro cuando se utilizan colectores CPC de 1(■) y 2(●) soles de concentración.

6.1.3 Determinación de la cinética de degradación fotocatalítica en función de la concentración solar.

Para estudiar la cinética de degradación fotocatalítica del carbarilo en función de la concentración solar se empleó el reactor solar CPCM. En este caso se emplearon 4 de sus canales CPC (1, 1.5, 1.75 y 2 soles de concentración). El volumen de trabajo fue de 2 l, mientras la concentración del catalizador TiO_2 inmovilizado se mantuvo constante en 0.347 mg/l. Para cada

experimento se calculó la constante de velocidad de pseudo-primer orden k_0 , y la constante k' en función de la raíz cuadrada de la energía UV acumulada colectada por litro.

En la **figura 6.5 a)** se muestran las curvas de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo en función del tiempo de exposición para diferentes razones de concentración solar 1 (■), 1.5 (●), 1.75 (▲) y 2 (▼) soles. La concentración inicial de carbarilo fue de 15 mg/l. La **figura 6.5 b)** corresponde al mismo experimento a) con la diferencia que la degradación fotocatalítica del carbarilo es evaluada en función de la energía UV acumulada colectada. El gráfico insertado corresponde a los datos de radiación solar UV global [W m^{-2}] a partir de los cuales se calculó la energía UV acumulada [kJ L^{-1}].

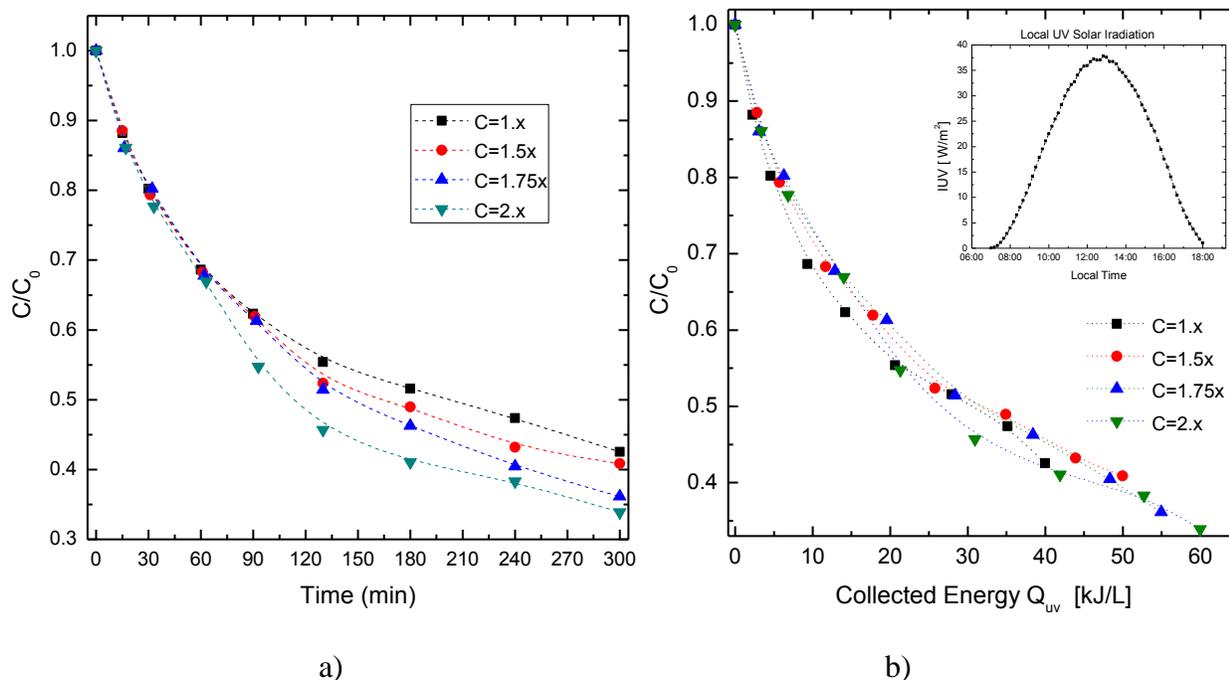


Figura 6.5. Degradación fotocatalítica de carbarilo ($C_0 = 15 \text{ mg/l}$) en función a) del tiempo de exposición y b) de la energía UV acumulada colectada para las diferentes razones de concentración solar 1 (■), 1.5 (●), 1.75 (▲) y 2 (▼) soles. La irradiación local UV global se muestra en el gráfico insertado.

En la **figura 6.5 a)** se observa un decaimiento exponencial de la concentración relativa del contaminante (C/C_0) en todos los CPC (1, 1.5, 1.75 y 2 soles), siendo el mayor valor de degradación el alcanzado con el CPC de 2 soles. El decaimiento exponencial $C = C_0 e^{-kt}$ se ve con mayor claridad con ayuda de la **figura 6.6 a)**.

En la **figura 6.5 b)** se observa un decaimiento muy similar de la concentración de contaminante en función de la energía UV acumulada colectada para todas las razones de concentración solar (1, 1.5, 1.75 y 2 soles) utilizadas. Se observa que los incrementos en energía UV acumulada colectada en el intervalo de 1 a 2 soles de concentración solar, no afecta la disminución de la concentración relativa del contaminante (C/C_0), como sucede el caso cuando se utiliza concentraciones solares del orden de los 40 soles [Román, 2001][Bandala, 2004].

Un incremento en el flujo de radiación se traduce en un aumento proporcional en la energía absorbida por el fotocatalizador, lo cual sugiere que una concentración solar de 1 sol no es suficiente para alcanzar una saturación en la generación de pares electrón-hueco en el fotocatalizador de TiO_2 y por lo tanto en la generación de radicales hidroxilo. Por otro lado, una generación excesiva de pares electrón-hueco eleva su probabilidad de recombinación, reduciendo la velocidad de la degradación fotocatalítica. Tomando en cuenta los procesos de generación y recombinación de pares electrón-hueco durante la excitación del fotocatalizador, los resultados experimentales demuestran que un incremento en la concentración solar de los colectores en el intervalo de 1 a 2 soles, disminuye sustancialmente el tiempo de tratamiento y refuerzan el beneficio utilizar CPC de 2 soles en aplicaciones de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 .

En la **figura 6.6** a) y b) se muestran los valores de las constantes k_0 y k' , respectivamente, descritas en el capítulo 2 por medio de las ecuaciones 2.44 y 2.57, las cuales describen el comportamiento cinético del proceso de degradación en función del tiempo de irradiación y la energía UV acumulada colectada para diferentes valores de la concentración solar. De manera general se encuentra que mientras mayor sea la razón de concentración, mayor es la velocidad de degradación del contaminante. Asimismo se confirma que existe un decaimiento tipo exponencial en función del tiempo durante los primeros 90 minutos de exposición a la radiación del contaminante. Claramente se observa que la constante de velocidad de pseudo primer orden aumenta al elevar la concentración solar de 1 a 2 soles de concentración. Por otra parte, la **figura 6.6 b)** muestra el $\ln(C/C_0)$ en función de la raíz cuadrada de la energía UV acumulada captada por unidad de volumen y de la concentración solar. En este caso se observa que los valores de la constante de velocidad k' son muy similares para las diferentes razones de concentración solar 1 (■), 1.5 (●), 1.75 (▲) y 2 (▼) soles.

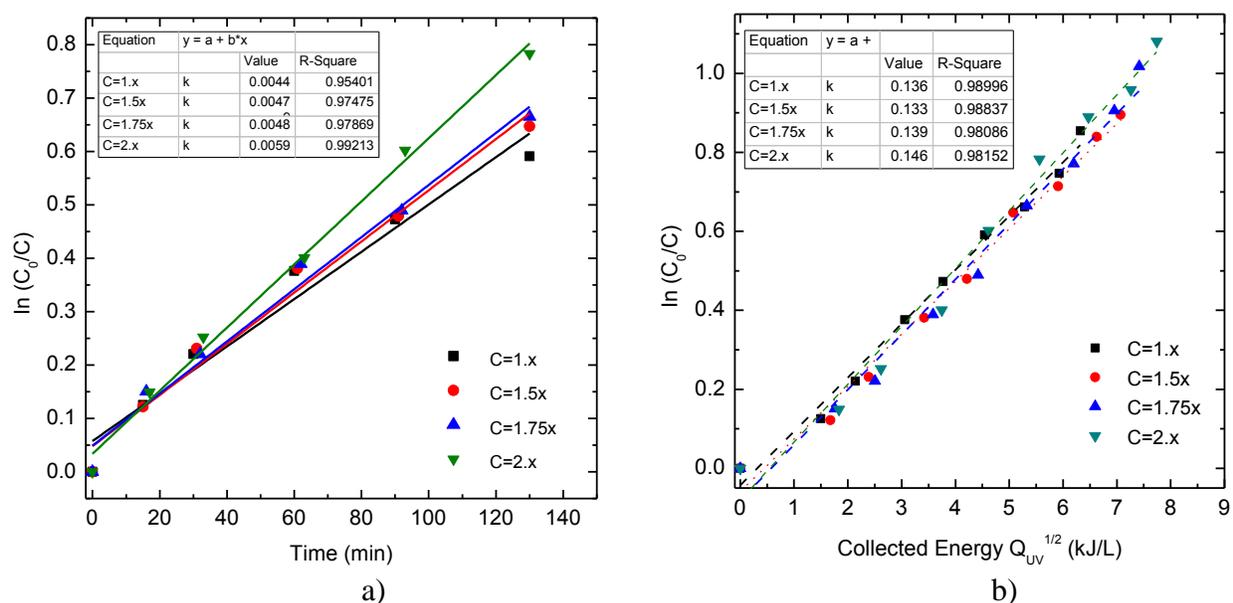


Figura 6.6 Constantes k_0 y k' en la degradación fotocatalítica de carbarilo ($C_0=15 \text{ mg/l}$) para razones de concentración solar de 1 (■), 1.5 (●), 1.75 (▲) y 2 (▼) soles, a) análisis en función del tiempo de exposición a la radiación solar y b) de la energía UV acumulada colectada.

La energía acumulada colectada por el sistema (kJ L^{-1}) es la integral de la intensidad de la radiación (W m^{-2}). El que el orden de la cinética de la degradación sea dependiente de la raíz cuadrática de la energía total suministrada al sistema, no implica una dependencia de raíz cuadrada de la intensidad. Así lo demuestra la figura 6.6b, para conseguir mayores % de degradación se debe suministrar el cuadrado de energía, sin embargo el sistema no distingue la intensidad con la que esa energía es suministrada en este intervalo de concentración solar. Este resultado es muy importante porque sustenta la pertinencia de utilizar concentradores CPC de 2 soles al disminuir el tiempo de tratamiento sin que la eficiencia energética disminuya drásticamente.

Las constantes globales de velocidad k_0 y k' son de gran utilidad para evaluar de manera sencilla el efecto de los principales parámetros experimentales sobre la velocidad de la reacción, tales como concentración solar, concentración de catalizador, concentración inicial de carbarilo, etc. En la figura 6.7 a) se observa un comportamiento cercanamente lineal de la constante global de velocidad de pseudo-primer orden k_0 al incrementar la concentración de la radiación de 1 a 2 soles. En la figura 6.7 b) se muestra la variación de la constante global (pseudo-primer orden) de velocidad k_0 en función de la concentración inicial de carbarilo al utilizar la razón de concentración solar de 1 y 2 soles. En la figura 6.7 b) se puede ver que para todas las concentraciones de carbarilo, la velocidad de degradación al utilizar el CPC de 2 soles fue mayor que al utilizar el CPC de 1 sol. Con ayuda de esta figura se determina fácilmente la concentración inicial máxima de carbarilo que optimiza el proceso de degradación cuando se utiliza ya sea el concentrador CPC de 2 soles (25 mg/l) o el CPC de 1 sol de concentración (21 mg/l).

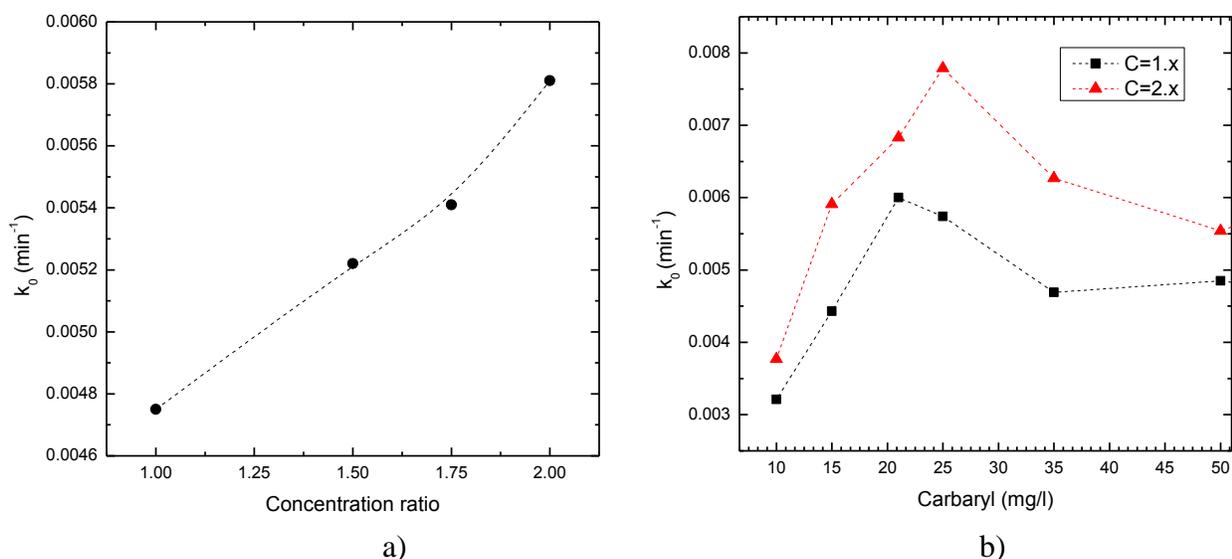


Figura 6.7. a) Variación de la constante de pseudo-primer orden en función de la razón de concentración solar ($C_0 = 15 \text{ mg/l}$). b) Variación de la constante de pseudo-primer orden en función de la concentración inicial de carbarilo, para 1 sol (■) y 2 (●) soles de concentración.

En la tabla 6.1 se resumen los valores de constantes de velocidad k_0 para diferentes parámetros operacionales tales como concentración inicial de carbarilo, concentración solar, volumen de trabajo, razón de volumen iluminado entre volumen total y concentración de TiO_2 . El valor de la

velocidad inicial de degradación r_0 ha sido calculado en base a la constante de pseudo-primer orden k_0 obtenida con los datos experimentales de las 2 primeras horas. Este método asume un decaimiento exponencial de la concentración inicial del contaminante en función del tiempo. La velocidad de degradación r_0 obtenida no es instantánea sino que considera el comportamiento promedio del sistema durante las 2 primeras horas de exposición a la radiación.

Tabla 6.1. Resumen los parámetros experimentales en la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo.

<i>Carbaryl</i> (mg/l)	C_{solar}	V_T	V_i/V_T (%)	$[TiO_2]$ (g/l)	k_0 (min^{-1})	r_0 (mg/ min g)
55	1				0.00475	0.75288184
	2				0.00581	0.92089337
50	1				0.0043	0.619596
	2				0.0053	0.76368
35	1				0.0047	0.474063
	2				0.0063	0.635446
25	1	2	40	0.347	0.00568	0.409221
	2				0.0078	0.561959
21	1				0.006	0.36311239
	2				0.0068	0.41152738
15	1				0.00443	0.19149856
	2				0.00591	0.2554755
10	1				0.0032	0.09221902
	2				0.0037	0.10662824

Para comparar los resultados obtenidos en este trabajo, en la [tabla 6.2](#) se muestran las constantes cinéticas k_0 obtenidas durante la degradación fotocatalítica de carbarilo por otros grupos de investigación, así como las condiciones experimentales en que se obtuvo dichas constantes.

Tabla 6.2. Constante cinética k_0 del proceso de degradación fotocatalítica del carbarilo obtenida por otros grupos de investigación.

Tecnologías: catalizador	C_0 Carbarilo [mg L ⁻¹]	pH	C catalizador [mg L ⁻¹]	V [L]	Radiación [W]	k_0 [min ⁻¹]	Referencia
TiO ₂ /UV	40	6	1000	.25	125	0.0082	Rajeswari & Kanmani, 2009
TiO ₂ /UV/O ₃	40	6	1000	.25	125	0.0267	
TPP*	50	3	10	0.25	300 (Xe)	0.003	Arques et al, 2009
TPTP**	50	3	10	0.25	300 (Xe)	.002	
TiO ₂ /UV	50		200	.25	300 (Xe)	0.007	García-Ripoll et al, 2008
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	25	7	347		45 (Solar)	0.0078	Salgado-Transito, 2011

*-TPP-1Triphenylpyrylium; **-TPTP-Triphenylthiapyrylium.

6.2 ESTUDIO DE DEGRADACIÓN A NIVEL DE PLANTA PILOTO UTILIZANDO EL REACTOR FOTOCATALÍTICO CON CPC DE 2 SOLES.

A continuación se presentan los resultados de las pruebas de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo utilizando el reactor fotocatalítico a nivel piloto FH-CPC-2x. En la [figura 6.8](#) se ilustra la degradación fotocatalítica de 35 mg/l del plaguicida carbarilo (Sevin® 80%) en función del tiempo de exposición a la radiación solar bajo 3 diferentes condiciones: a) degradación de carbarilo únicamente por los efectos de radiación solar UV (UV); b) radiación solar y peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂) y c) radiación solar, TiO₂ y peróxido de hidrógeno (UV/TiO₂/ H₂O₂). La cuantificación del carbarilo durante el proceso de degradación se lleva a cabo por espectrofotometría UV-VIS a una longitud de 280 nm donde se presenta la máxima absorbancia óptica del carbarilo. En los casos donde se añadió peróxido de hidrógeno, este se agregó a razón 3 ml/l (0.036 Mol L⁻¹). Se manejó un volumen total de solución contaminada de 30 L. La concentración del fotocatalizador inmovilizado de TiO₂ calculada utilizando la [Ec. 3.1](#) fue de 0.329 g/l y la razón de volumen iluminado entre volumen total fue de 46%. De la curva 6.8 a) se observa que después de 5 hrs y solo por efectos de radiación solar (▲) se degradó el 40 % del carbarilo, por la fotólisis del contaminante. Cuando se utiliza H₂O₂ y radiación UV (▼) se logra un buen resultado alcanzando una remoción final de contaminante del 88%, lo cual ocurre principalmente por la generación de radicales hidroxilo proporcionados por el agente oxidante y el ataque respectivo de estos al contaminante. Finalmente, cuando se utilizó conjuntamente radiación solar, el fotocatalizador de TiO₂ y peróxido de hidrógeno (●) se logra eliminar el 100 % del plaguicida carbarilo en 215 minutos.

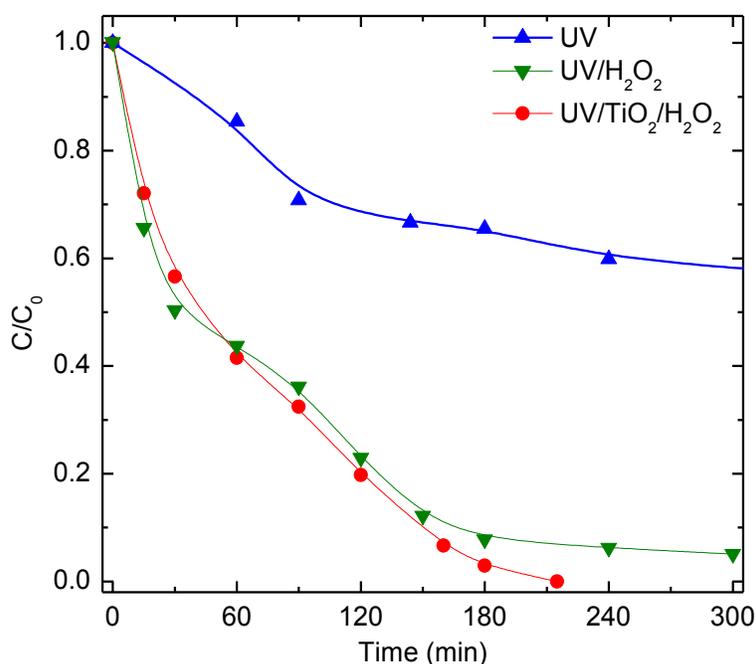


Figura 6.8. Degradación 35 mg/l del plaguicida (Sevin® 80%) bajo diferentes condiciones de oxidación.

La eliminación total del carbarilo como vista por el espectrofotómetro UV-VIS no garantiza que este no se haya transformado en otros sub-productos orgánicos incapaces de ser vistos por la

misma espectrofotometría UV-VIS, que incluso pudieran ser de mayor toxicidad. Una determinación del Carbono Orgánico Total (COT) nos da información en forma global de los compuestos de carbono residuales en la solución durante el proceso de degradación. En la [figura 6.9](#) se ilustra la curva de decaimiento del COT en función del tiempo de tratamiento al emplear las dos configuraciones: radiación UV/H₂O₂ (▼) y UV/H₂O₂/TiO₂ (●).

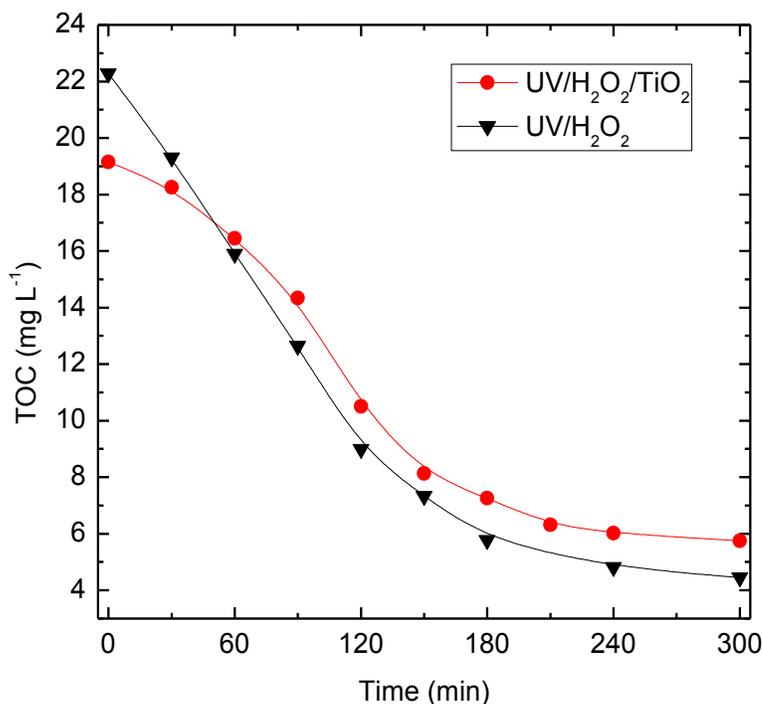


Figura 6.9. Variación del COT durante la degradación fotocatalítica de 35 mg/l de Sevin utilizando radiación UV/H₂O₂ (▼) y UV/H₂O₂/TiO₂ (●).

La [figura 6.9](#) muestra un COT inicial alrededor de 22 mg L⁻¹ correspondiente a una solución acuosa de 35 mg/l de Sevin. Después del tratamiento fotocatalítico durante 5 hrs se logra disminuir la carga orgánica a 4.45 mg/l (eliminación del 80 %) bajo condiciones de radiación solar UV/ H₂O₂ (▼), y a 5.75 mg/l (eliminación del 72%) bajo condiciones de radiación solar UV/TiO₂/H₂O₂ (●). Este resultado contrasta con lo obtenido en la [figura 6.8](#). En este punto es conveniente mencionar que de acuerdo a la Norma [\[NOM-014-CONAGUA-2003\]](#), que establece los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual, el límite máximo permitido de COT es de 16 mg/l para recargas superficiales y de 1 mg/l para directas.

Otra forma de evaluar el grado de contaminación del agua es a través de la determinación de la demanda química de oxígeno DQO, la cual mide la cantidad de sustancias disueltas en una muestra líquida susceptibles de ser oxidadas por medios químicos. Esto significa que a mayor DQO en una solución existe una mayor cantidad de sustancias orgánicas susceptibles de ser oxidadas por métodos no biológicos. Las aguas no contaminadas tienen valores de DQO de 1 a 10 mg/l o algo superiores, las aguas residuales domésticas suelen contener entre 250 y 600 mg/l y en las residuales industriales dependiendo del proceso las concentraciones pueden ser de varias decenas de miles de mg/l. En la [figura 6.10](#) se grafica la DQO durante el proceso de degradación

de 35 mg/l de carbarilo al ser únicamente irradiado con ayuda del CPC de 2 soles de concentración (▲). En la gráfica se observa el efecto nulo de la radiación solar en la disminución de la DQO de la solución, ya que esta se mantiene constante en 60 mg/l durante las 5 hrs. Esto viene a corroborar que pese a que el carbarilo si se degrada por efectos de la radiación solar, este solo se trasforma y la carga orgánica del agua permanece constante.

Al adicionar 3 ml/l (.036 Mol L⁻¹) de peróxido de hidrógeno (▼), la DQO incrementó de forma inmediata a 80-90 mg/l, sin embargo al exponer la solución a la radiación UV, la DQO disminuye sustancialmente durante los primeros 180 min, para posteriormente alcanzar un valor cercanamente constante. Bajo estas condiciones (UV/H₂O₂), después de 5 hrs. se logra disminuir la DQO en 77% para finalizar en un valor de 22 mg/l. Los mejores resultados se obtienen bajo la condición experimental de UV/ TiO₂/H₂O₂ (●) con lo cual se logra disminuir la DQO a un valor de 10 mg/l (87.5%). Este valor de DQO es indicativo de un nivel bajo de contaminación del agua, lo cual demuestra la eficacia del sistema como método de tratamiento.

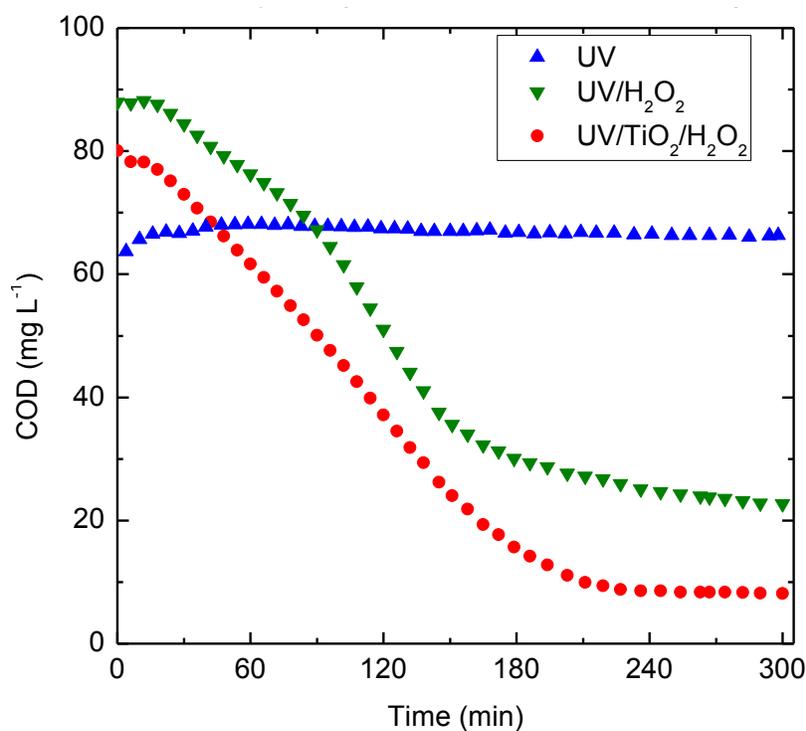


Figura 6.10. Demanda Química de Oxígeno durante la degradación fotocatalítica de 35mg/l de carbarilo.

En la figura 6.11 (▲) ilustra el comportamiento del pH durante la degradación fotocatalítica de 35mg/l del plaguicida carbarilo en solución acuosa utilizando únicamente la radiación solar del colector CPC de 2 soles de concentración. La degradación del carbarilo ocasiona que el pH experimente una caída lenta de 6.7 a 5.5 después de 5 hrs. debido a un incremento de ácidos minerales como productos de degradación. Un valor relativamente alto de pH (= 5.5) está en concordancia con los resultados de la figura 6.10, los cuales indican que el carbarilo solo se trasforma en otros subproductos sin que el contenido de materia orgánica neta disminuya. En cambio, al utilizar las condiciones UV/H₂O₂ (▼) y UV/H₂O₂/TiO₂ (●), el pH disminuye durante los primeros 90 minutos desde valores de 6.5 y 7 hasta un mínimo de 5.25 y 5.5,

respectivamente, después del cual el pH se vuelve a incrementar hasta un valor de 7. El pH disminuye al inicio de la degradación fotocatalítica debido a un aumento en la concentración de ácidos minerales producto de la degradación del carbarilo, sin embargo mientras continua el tratamiento fotocatalítico, la concentración de estos productos intermedios alcanza un máximo para posteriormente disminuir [Pramauro et al, 1997], en consecuencia al disminuir la concentración de productos intermedios, el pH comienza a aumentar. También el pH puede aumentar debido a una transición de ácidos minerales (H_2CO_3) y CO_2 a la fase gaseosa y a una probable generación de sales minerales ($CaCO_3$)

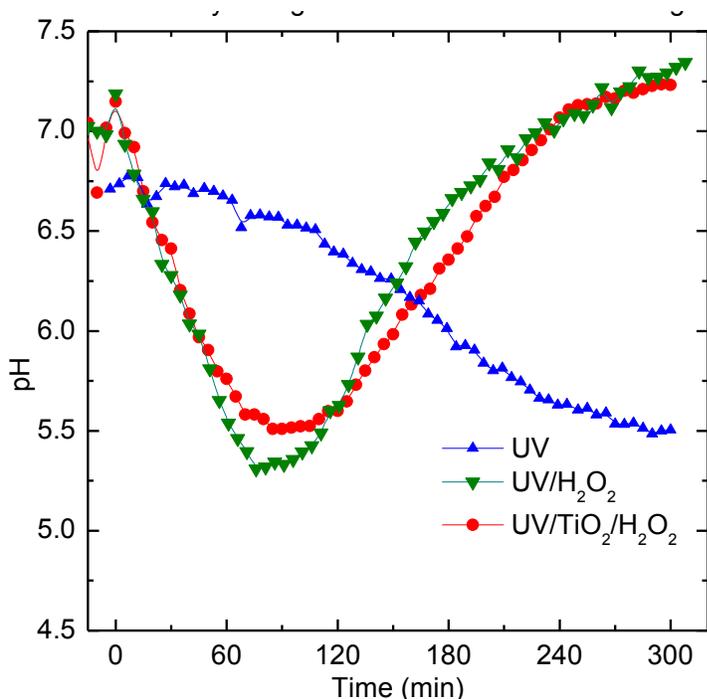


Figura 6.11. Comportamiento del pH durante el proceso de degradación de 35 mg/l de Sevin.

El oxígeno disuelto es la cantidad de oxígeno molecular disuelto en el agua, cuyos valores recomendados de OD para una buena calidad de agua son de 7–10mg/l. El oxígeno disuelto tiene efectos importantes durante la degradación fotocatalítica debido a que funciona como aceptor de electrones. La reacción de oxígeno pre-adsorbido en la superficie del fotocatalizador con los electrones fotogenerados es relativamente lenta por lo que mantener el oxígeno disuelto en exceso favorece la transferencia de los electrones fotogenerados vía la ecuación 2.5 y evita su posible recombinación con los huecos de la banda de valencia, hecho el cual se traduce en un incremento en la degradación fotocatalítica .

En la figura 6.12 se ilustra el comportamiento del oxígeno disuelto (OD) durante la degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo (35mg/l) para tres diferentes condiciones: a) bajo radiación UV (\blacktriangle), donde el valor de OD inicia en 8 mg/l y durante las 2 primeras hrs. de irradiación disminuye lentamente hasta alcanzar un valor de 6 mg/l, para después mantenerse casi constante, b) Para una condición de irradiación mas peróxido de hidrógeno ($h\nu/H_2O_2$) (\blacktriangledown), donde el OD inicia en 9 mg/l, disminuye, se incrementa a un valor cercano a 8 mg/l y posteriormente decrece de manera casi lineal a un valor de 7 mg/l, y c) para una condición de irradiación, peróxido de

hidrógeno y fotocatalizador de TiO_2 ($h\nu/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$) (\bullet), donde el valor del oxígeno disuelto al inicio del proceso es 7 mg/l; pero durante los primeros 30 minutos se incrementa de manera paulatina hasta valores de 12-13 mg/l, debido probablemente a la producción de O_2 por la reacción entre el H_2O_2 y los huecos foto generados en el TiO_2 vía la ecuación 2.21 y las reacciones subsiguientes vía las ecuaciones 2.23 y 2.26. Posteriormente oxígeno disuelto decrece a aprox. 10.6 mg/l y nuevamente vuelve a crecer hasta cerca de los 12 mg/l durante los primeros 180 minutos de irradiación, para después experimentar una caída abrupta a 6 mg/l. El decrecimiento en OD después de los primeros 60 minutos de irradiación contrasta con el decrecimiento en el valor de pH, ver figura 6.11. La falta de oxígeno afecta significativamente la velocidad de la degradación fotocatalítica, la cual se ve disminuida por la falta de aceptores de electrones foto-generados. Este resultado sugiere la necesidad de añadir oxígeno molecular o alternativamente H_2O_2 a la solución de trabajo cuando el OD disminuye demasiado.

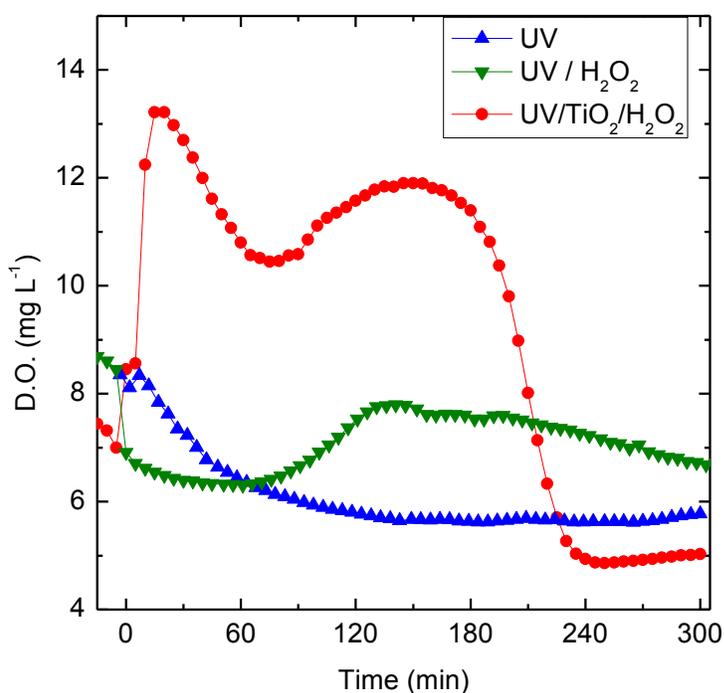


Figura 6.12. Variación del Oxígeno Disuelto (Dissolved Oxygen) durante la degradación 35 mg/l del plaguicida Sevin.

La adición de H_2O_2 como agente oxidante es fundamental ya que puede reaccionar tanto con los huecos vía la ecuación 2.21 como con los electrones fotogenerados vía la ecuación 2.22 y producir radicales hidroxilo. Asimismo puede generar radicales hidroxilo vía la ecuación 2.23 y oxidar los productos intermedios. Como visto en la gráfica 6.12, el H_2O_2 , incrementa la concentración de oxígeno molecular y con ello el nivel de degradación fotocatalítica ya que el oxígeno funciona como aceptor de electrones y disminuye la recombinación de los pares electrón-hueco. Adicionalmente, el H_2O_2 se separa por fotólisis vía la ecuación 2.24 generándose radicales hidroxilo de forma directa.

Por otro lado, se realizaron pruebas adicionales de degradación fotocatalítica de una solución de carbarilo (35 mg/l) para evaluar las diferencias en el proceso de degradación al sustituir la dosis única inicial de 3 ml/l de H₂O₂ por 6 dosis diferidas de 0.5 ml cada 60 min cuyos resultados revelan una degradación del 90% a dosis única y del 70 % por dosis diferida. Este resultado sugiere que es más conveniente aplicar inicialmente los 3ml/l de H₂O₂ que en forma diferida. La adición de 3ml/l de H₂O₂ en dosis única se utilizó por un estudio previo de optimización para el caso de la degradación fotocatalítica de carbarilo [Román, 2001].

6.3 ESTUDIO A NIVEL DE PLANTA PILOTO: REACTOR FOTO-FENTON CADOX.

En esta sección se presentan los resultados al degradar fotocatalíticamente el plaguicida carbarilo utilizando el reactor fotocatalítico CADOX a nivel de planta piloto, el cual basa su funcionamiento en el proceso foto-Fenton. Para las pruebas de degradación fotocatalítica se trabajó con una concentración inicial de 35 mg/l del plaguicida carbarilo, un flujo de operación de 25 l/min y un pH inicial de 2.28. La concentración del reactivo de Fenton, sulfato de hierro, fue de 20 mg/l y de peróxido de hidrógeno a razón de 0.2 ml/L. En la [figura 6.13](#) se ilustra la disminución de la concentración relativa de carbarilo (C/C_0) en función del tiempo de exposición a la radiación solar. Antes de ser expuesto a la radiación solar, el carbarilo se había ya degradado en un 33%, muy probablemente debido a reacciones de Fenton en oscuridad. Durante la exposición a la radiación solar, el carbarilo se degrada en un 96 % durante los primeros 30 minutos. En la [figura 6.14](#) se muestra la variación del COT durante el proceso de degradación fotocatalítica del carbarilo (Sevin[®] 80%) mediante un proceso foto-Fenton. Con ayuda de estas figuras se observa que después de 30 minutos se ha eliminado un 96.1% del carbarilo mientras que el COT ha disminuido en un 90%.

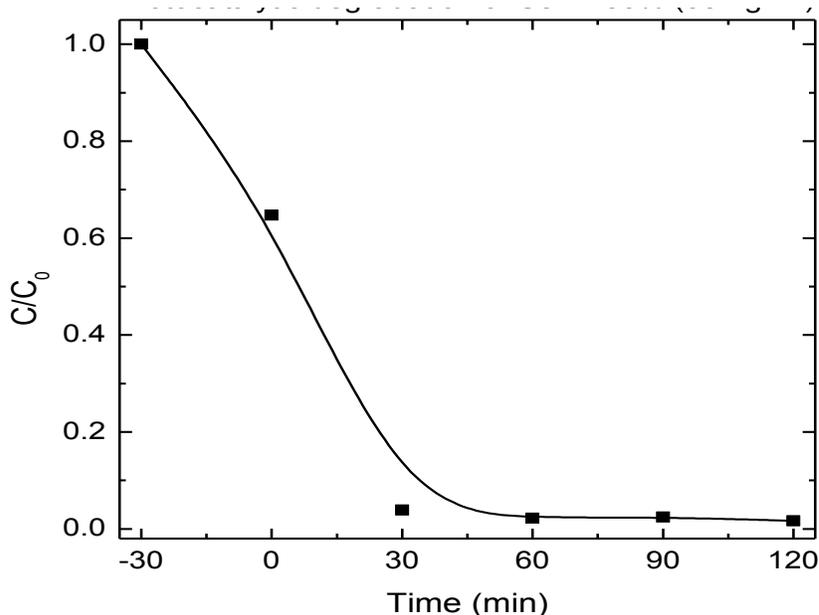


Figura 6.13 Disminución de la concentración de carbarilo ($C_0 = 35$ mg/l, Sevin[®] 80%) remanente durante su degradación fotocatalítica utilizando la planta piloto CADOX.

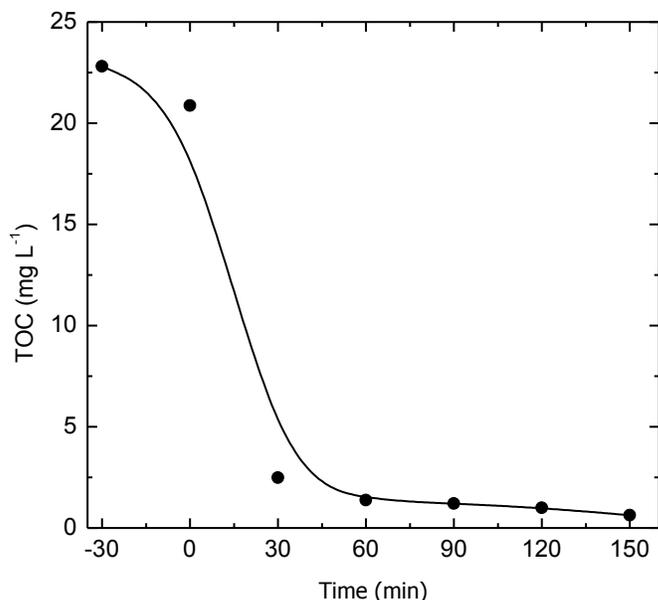


Figura 6.14. Cambio del COT durante la degradación fotocatalítica de 35 mg/L de Sevin[®] 80% utilizando la planta piloto CADOX.

En la [figura 6.15](#) se muestra la variación de pH y temperatura durante el proceso de degradación fotocatalítica del carbarilo (35 mg/L) utilizando la planta piloto CADOX. La [figura 6.15 a\)](#) muestra como el pH disminuye de 2.6 a 2.4 después de 180 min de exposición a la radiación, lo cual se debe a la generación de subproductos ácidos durante el tratamiento. La [figura 6.15 b\)](#) muestra el incremento en temperatura durante el mismo tratamiento, la cual comienza a partir de los 28 °C hasta alcanzar los 45 °C durante el mismo período de tiempo de tratamiento.

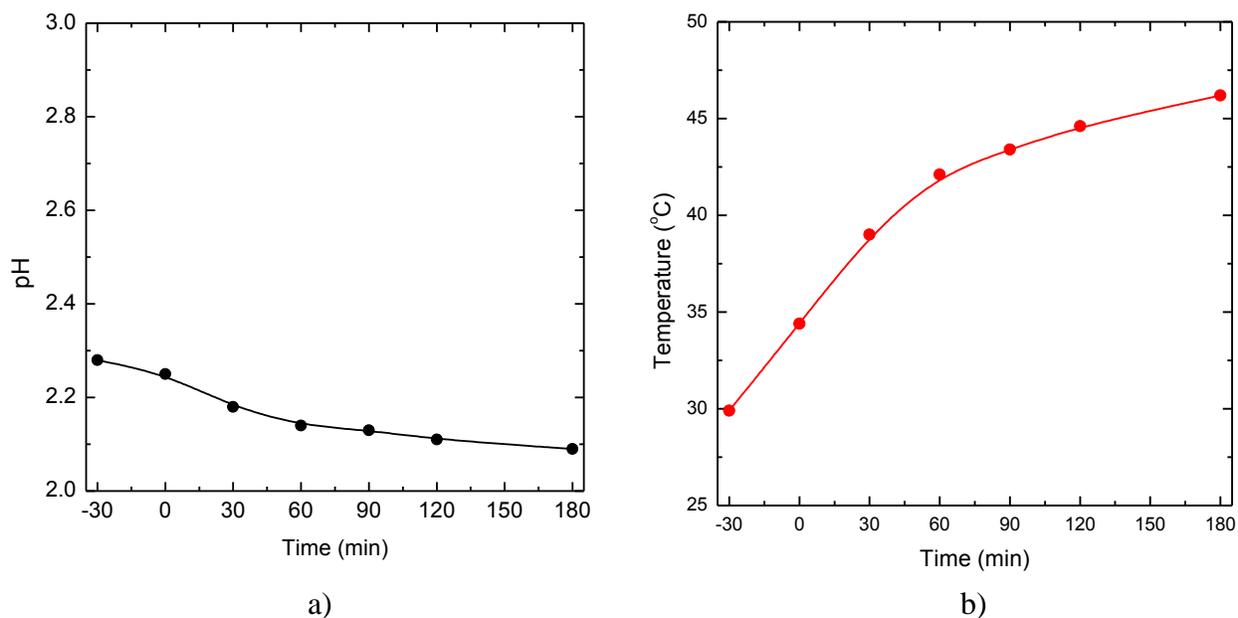


Figura 6.15. a) Decrecimiento del pH e b) incremento de la temperatura durante el proceso de degradación fotocatalítica del carbarilo (35 mg/L; Sevin[®] 80%) utilizando la planta piloto CADOX.

Los resultados obtenidos en la planta piloto CADOX son preliminares, sin embargo, debido a su alto grado de eficiencia y corto tiempo de exposición a la radiación, estos resultados demuestran un gran potencial de aplicación del proceso foto-Fenton en el tratamiento de contaminantes orgánicos en fase acuosa.

Al intentar hacer una pequeña comparación entre los procesos de degradación con el proceso foto-Fenton y con fotocátalisis con TiO_2 uno encuentra lo siguiente: al degradar una solución de 35 mg/l del plaguicida carbarilo mediante el proceso foto-Fenton, se consiguió eliminar el 96 % del carbarilo tan solo en 30 minutos de exposición, mientras que al utilizar el reactor fotocatalítico con CPC de 2 soles y TiO_2 inmovilizado se consiguió eliminar el plaguicida al mismo porcentaje de degradación en 180 minutos. Sin embargo, la eliminación (o recuperación) de óxido de hierro y la neutralización de pH y H_2O_2 representan pasos adicionales en el tratamiento que pudieran tomar más tiempo y mayores costos que no son necesarios al utilizar el catalizador de TiO_2 inmovilizado. Otra diferencia es que con el catalizador inmovilizado de TiO_2 únicamente se requiere una inversión inicial de fotocatalizador, el cual puede ser reutilizado durante un gran periodo de tiempo, además de que puede ser fácilmente reactivado por medio de tratamientos térmicos. En contraste, para el caso del proceso foto-Fenton hay que estar suministrando en cada tratamiento el reactivo de Fenton, y ajustar el pH, y posterior al tratamiento recuperar en lo posible el reactivo de Fenton y compuestos de hierro formados, neutralizar el pH y H_2O_2 . Las ventajas y desventajas de uno y otro método para el tratamiento de diferentes tipos de contaminantes se consideran importantes, pero ya no relevantes dado que el objetivo principal de degradar plaguicidas por medio de Procesos de Oxidación Avanzada se ha alcanzado. La buena noticia es que tanto la planta piloto CADOX como el reactor fotocatalítico FH-CPC-2x se encuentran en operación y serán de gran ayuda en el estudio de procesos de degradación fotocatalítica de nuevos contaminantes.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

7.1 CONCLUSIONES.

Con base en los objetivos y metas planteadas al inicio de este proyecto, a continuación se describen las conclusiones más relevantes obtenidas en este proyecto de tesis doctoral:

1. Se considera que a lo largo de este proyecto se logra el objetivo general de contribuir al desarrollo de una tecnología alternativa en el tratamiento de aguas residuales como lo es la fotocatalisis solar al haber implementado reactores fotocatalíticos tipo CPC comerciales y de fabricación propia con los cuales se logró degradar exitosamente el contaminante carbarilo al utilizar el fotocatalizador TiO_2 inmovilizado y radiación solar como fuente de excitación.
2. Se contribuye al desarrollo de una metodología de fabricación de reactores fotocatalíticos integrados con colectores solares ensamblados en módulos de 8 canales tipo CPC de 2 soles de concentración solar en materiales de acero inoxidable y aluminio de alta reflectividad. Este diseño asegura una elevada resistencia a la corrosión por exposición al medio ambiente, robustez y una alta reflectividad del concentrador CPC hacia el receptor (reactor fotocatalítico). Para la construcción de los concentradores CPC, se diseña un troquel macho-hembra para troquelado de los canales CPC y dos roladoras industriales de 1 1/4" y 3" de diámetro de rodillo para rectificación de la sección involuta y parabólica, respectivamente de los canales CPC.
3. Se diseñaron, fabricaron y pusieron en marcha dos reactores fotocatalíticos integrados con colectores solares CPC de 1 y 2 soles de concentración, con un área de captación de 1 m^2 y una capacidad de tratamiento de 6 l por cada uno. Los reactores fueron integrados en una estructura-soporte de perfil de hierro, equipados con un sistema de inclinación, e integrados por 8 y 4 canales CPC de 1 y 2 soles de concentración respectivamente.
4. Se diseñó, fabricó, instrumentó y puso en marcha un reactor fotocatalítico denominado *FH-CPC-2x* integrado por colectores solares CPC de 2 soles de concentración, con una área de captación de 7.68 m^2 y una capacidad de tratamiento de 60 l en un tiempo de exposición de 3.5 h. El reactor está integrado por una estructura-soporte de aluminio, un sistema de inclinación para optimizar la captación de los rayos solares y 32 colectores solares CPC de 2 en aluminio de alta reflectividad instalados en 4 módulos. Como fotocatalizador se utilizó

TiO₂ inmovilizado sobre tubos de vidrio pyrex. Adicionalmente, este reactor se instrumentó con un sistema de sensores para medir en tiempo real flujo, pH, temperatura, OD y DQO.

5. Se adquirieron 3 reactores fotocatalíticos con la empresa española Ecosystem: a) uno para fotocátalisis con TiO₂, b) un para procesos foto-Fenton y c) un reactor híbrido (CADOX; 60 l) foto-Fenton acoplado a un reactor biológico. A los dos primeros es todavía necesario realizar la instrumentación con el sistema de sensado correspondiente (pH, T, OD y DQO) y la puesta en marcha mientras el fotorreactor CADOX fue posible ponerlo en marcha por medio de un proceso foto-Fenton.
6. Se puso en marcha la Planta Solar Fotocatalítica para el Tratamiento de Aguas Residuales (PSFTAR) a nivel piloto en las instalaciones del nuevo Laboratorio de Sistemas de Concentración Solar y Química Solar en el CIE-UNAM. La PSFTAR está integrada por 7 reactores fotocatalíticos en total (4 fabricados en el CIE-UNAM y 3 comprados a la empresa ECOSYSTEM,. De estos equipos, 5 reactores fotocatalíticos basan su funcionamiento en fotocátalisis heterogénea con TiO₂ y 2 en el proceso foto-Fenton. El área total de captación de la planta es de 22.38 m² con una capacidad para tratar un volumen de agua de 260 L en un tiempo menor a 3.5 h de exposición a la radiación solar.
7. Para la alimentación de los reactores fotocatalíticos con el fotocatalizador, se llevó a cabo el depósito químico sol-gel de tantos tubos de vidrio Pyrex (60 cm de largo x 6 mm diámetro exterior x 1 mm de espesor) como fuese necesario, lo tubos están recubiertos con una película cristalina de TiO₂ en fase anatasa, la más activa fotocatalíticamente.
8. Con el propósito de evaluar el desempeño de cada uno de los reactores fotocatalíticos, se realizaron procesos de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo como contaminante modelo. Para ello, el plaguicida carbarilo fue degradado fotocatalíticamente utilizando los reactores fotocatalíticos tanto con TiO₂ como por medio de procesos foto-Fenton. Cada uno de los procesos de degradación fotocatalítica fueron analíticamente caracterizados por medio de espectrofotometría UV-VIS, COT, pH, T, OD y DQO.
9. Con los resultados obtenidos en los procesos de degradación del plaguicida carbarilo mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂, se llevó a cabo un estudio de la cinética del proceso por medio del cual se analizó el comportamiento de velocidad de la degradación fotocatalítica del carbarilo en función del tiempo de exposición, concentración solar en el intervalo de 1 a 2 soles de concentración y energía acumulada. Se calcularon las constantes cinéticas de pseudo-primer orden k_0 (min⁻¹) y la constante aparente de primer orden k' (kJ⁻¹ L)^{1/2} con lo cual fue posible demostrar que el incremento en la concentración solar de los colectores CPC incrementa la velocidad de la reacción fotocatalítica.
10. Desde un punto de vista de eficiencia energética, la degradación fotocatalítica en función de la energía UV acumulada mostró un comportamiento muy similar en el intervalo de 1 a 2 soles de concentración para todas las curvas de degradación, lo que implica que el incremento en la intensidad de 1 a 2 soles no perjudica la velocidad de la reacción. Por otro lado, las ventajas que se obtienen al utilizar concentradores CPC de 2 soles son: a) menor tiempo de tratamiento, b) mejor aprovechamiento de la capacidad del fotocatalizador TiO₂

para generar radicales hidroxilo y c) menores costos de fabricación. En contraste, su principal desventaja es la necesidad de mayores áreas de terreno para captación de la radiación solar.

11. Al llevar a cabo un estudio comparativo de degradación fotocatalítica del plaguicida carbarilo utilizando los reactores fotocatalíticos CADOX (proceso foto-Fenton) y FH-CPC-2x (TiO_2 inmovilizado) se encuentra que el carbarilo se degrada en tiempos de exposición de 30 y 215 minutos, respectivamente. Bajo las condiciones experimentales de cada fotorreactor, la degradación del carbarilo fue 5 veces mayor por medio del proceso foto-Fenton, lo cual demuestra el enorme potencial de esta técnica. Sin embargo su principal desventaja es el suministro constante de reactivos y la necesidad de un post-tratamiento para eliminar el hierro remanente del efluente; situación que no se presenta con el fotocatalizador inmovilizado de TiO_2 , ya que este permanece de continuo en el reactor, solo se alimenta por única vez durante un período largo de tiempo (1 año) y el catalizador puede ser reactivado fácilmente mediante un tratamiento térmico. Se hace notar que todavía es necesario incrementar y optimizar la cantidad de tubos de catalizador de TiO_2 de acuerdo al incremento en concentración solar de 1 a 2 soles de concentración.

7.2 PERSPECTIVAS

1. La construcción de la PSFTAR no ha concluido, de los 7 reactores fotocatalíticos contemplados en un inicio, aun restan por instrumentar dos de los reactores adquiridos a la empresa Ecosystem, uno para procesos de fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y otro para procesos foto-Fenton, por lo que este trabajo deberá ser terminado. En este mismo sentido, por el momento se lleva a cabo el trabajo necesario para poner en marcha el reactor biológico de la planta CADOX y con ello poder evaluar los efectos sinérgicos de ambas tecnologías para el tratamiento de agua.
2. Aun cuando ya se ha iniciado con dos reactores fotocatalíticos, se tiene planeado ampliar y complementar la red de sensores por medio de la cual se puedan monitorear los parámetros operacionales de todos los reactores fotocatalíticos que integran la PSFTA, procurando que la adquisición de datos sea centralizada. También se considera necesario pasar a sistemas adquirentes de datos con más capacidad, más versátiles y con un software más poderoso, para lo se considera que los sistemas National Instruments operados desde una plataforma Lab View es la mejor alternativa.
3. Es necesario continuar con el escalamiento de la planta piloto compuesta por colectores solares CPC de 2 soles de concentración. La planta piloto FH-CPC-2x cuenta con un área de captación de 7.68 m^2 la cual puede aumentar su tamaño fácilmente colocando en serie otros colectores CPC. Si se añaden tres pares de colectores más, el área de captación aumentará a 19.2 m^2 y el volumen de tratamiento a 180 L. Con el escalamiento a mayores áreas de captación será posible incrementar la velocidad de la degradación fotocatalítica ya que se incrementa el tiempo efectivo de exposición del contaminante a la radiación solar y se disminuye el tiempo de no iluminación.
4. Se recomienda evaluar el proceso de degradación fotocatalítica de otros contaminantes en solución acuosa preparada a nivel laboratorio, ya sean herbicidas, plaguicidas, colorantes

textiles, saborizantes y fármacos para validar la eficiencia de cada reactor fotocatalítico en un espectro más amplio de contaminantes.

5. Una vez que se tenga una mayor experiencia en el manejo de las variables operacionales de procesos fotocatalíticos con soluciones sintéticas, se recomienda proceder a realizar procesos de degradación fotocatalítica de aguas residuales reales procedentes de las industrias textil, farmacéutica, de perfumes, de saborizantes, y de plaguicidas.

REFERENCIAS.

- Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments*. *Desalination*, **261** (1-2), pp. 3-18. (2010)
- Almanza, R., Lentz, A. Electricity production at low powers by direct steam generation with parabolic troughs. *Solar Energy*, **64** (1-3), pp. 115-120. (1998)
- Aly OM., El Dib MA. *Studies on the persistence of some carbamate insecticides in the aquatic environment. I. Hydrolysis of Sevin, Baygon, Pyrolan and Dimetilan in waters*. *Water Research*, **5**, pp. 1191-1205. (1971)
- Aly OM, El Dib MA. *Photodecomposition of some carbamate insecticides in aquatic environments*. In: Faust SJ & Hunter JV ed. *Proceedings of the Rudolfs Research Conference on Organic Compounds in Aquatic Environments*. New York, Basel, Marcel Dekker, Inc., pp 469-493. (1971a)
- Anpo M, Shima T, Kubokawa Y. "Esr and photoluminescence evidence for the photocatalytic formation of hydroxyl radicals on small TiO_2 particles". *Chemistry Letters*, The Chemical Society of Japan. **14** (12) pp. 1799-1802. (1985)
- Aponte Vargas D. Jiménez González A. "Desarrollo de catalizadores inmovilizados para concentradores solares CPC y su aplicación en procesos de descontaminación" *Memoria ANES* pp 225-230. (2005).
- Arancibia-Bulnes, C.A., Jiménez, A.E., Estrada, C.A. *Development and Modeling of Solar Photocatalytic Reactors*. *Advances in Chemical Engineering*, **36**, pp. 185-227. (2009)
- Arques A., Amat A.M., Santos-Juanes L., Vercher R.F., Marín M.L., Miranda M.A. *Abatement of methidathion and carbaryl from aqueous solutions using organic photocatalysts*. *Catalysis Today*, **144** (1-2), pp. 106-111. (2009)
- Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: Solar energy applications. *Solar Energy*, **77** (5), pp. 445-459. (2004)
- Bandala Gonzalez, Erick Roberto. *Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en la fotocatalisis de plaguicidas*. Tesis Doctorado. CIE-UNAM. (2004)
- Bandala, E.R., Estrada, C. *Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants*. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, **129** (1), pp. 22-26. (2007)
- Behnajady M.A., Modirshahla N., Fathi H. *Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes*. *Journal of Hazardous Materials*, **136** (3), pp. 816-821. (2006)
- Bermudez, V.M. *Ab initio study of the interaction of dimethyl methylphosphonate with Rutile (110) and anatase (101) TiO₂ surfaces*. *Journal of Physical Chemistry C*, **114** (7), pp. 3063-3074. (2010)
- Blanco J., Malato S., Fernández, P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K.-H., Sattler C., Vincent M., Collares-

- Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. *Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications*. Solar Energy, **67** (4-6), pp. 317-330. (1999)
- Blanco Galvez J. “*Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*”. CIEMAT, (2002).
- Blanco-Galvez J., Fernández-Ibáñez P., Malato-Rodríguez S. *Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, **129** (1), pp. 4-15. (2007)
- Bokhimi AM, Novaro O, López T, Sanchez E and Gomez R. *Effect of hydrolysis Catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel TiO₂ crystalline phases*. J. Mater. Res. **10** (11) pp. 2788-2796 (1995)
- Braham R.J., Harris A.T. *Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **48** (19), pp. 8890-8905. (2009)
- Brinker Jeffrey C., Scherer George W. *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, p.4, 547. (1990)
- Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M. *Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, **16** (6), pp 697. (1976)
- Cheng H and Selloni A. *Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile*. Phys. Rev. B. **79** (9) p.p 92101. (2009).
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S, Parsons S, Poullos I, Mantzavinos D. *Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **83**, pp.769–776 (2008)
- CONAGUA. Cap. 4 Infraestructura hidráulica. Estadísticas del Agua En México, Edición 2010.
- Curcó D., Malato S., Blanco J., Giménez J. *Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **44** (2), pp. 199-217. (1996)
- Dillert R., Volliner S., Schober M., Theurich J., Bahnemann D., Arntz H.-J., Pahlmann, K., Wienefeld, J., Schmedding, T., Sager, G. *Photocatalytic treatment of an industrial wastewater in the double-skin sheet reactor*. Chemical Engineering and Technology, **22** (11), pp. 931-934. (1999)
- Domènech, X., Jardim W y Litter M. *Procesos avanzados de oxidación para eliminación de contaminates*. En Blesa M, Sanchez B (Eds). Red CYTED VIII-G, (2001).
- Duffie J. A. Beckman W. A. *Solar Engineering of Thermal Processes*. Wiley, N. Y. (2006).
- Evgenidou E. Bizani E, C. Christophorous and K. Fytianos. *Heterogeneous photocatalytic treatment of carbamate, an organophosphorous and a triazine pesticide in aqueous solutions*, Procc. of the 10th Int. Conference on Environmental Science and Technology. Greece. (2007)
- Feitz, A.J., Boyden, B.H., Waite, T.D. *Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors*. Water Research, **34** (16), pp. 3927-3932. (2000)

- Fenton H.J.H. *Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. J. Chem Soc., **65**, pp. 899. (1894).
- Frank, S.N., Bard, A.J. *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders*. Journal of Physical Chemistry, **81** (15), pp. 1484. (1977)
- Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D. *TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, **99** (3-4), pp. 398-406. (2010)
- Fujishima, A., Honda, K. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature, **238** (5358), pp. 37-38. (1972).
- Fujishima Akira. "Photocatalysis" Editor Kaneko M and Okura I. Biomedical and Medical Physics Series Capitulo 2. (2002).
- García-Ripoll A., Arques A., Vicente R., Domenech A., Amat, A.M. *Treatment of aqueous solutions containing four commercial pesticides by means of TiO₂ solar photocatalysis*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, **130** (4), pp. 0410111-0410115. (2008)
- Gelover S, Mondragon P, Jimenez AE., *Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **165** (1-3), pp 241-246. (2004)
- Gelover Santiago Silvia. "Sensibilización de TiO₂ como catalizador prototipo y su aplicación a la degradación de contaminantes orgánicos en agua". Tesis de Doctorado, CIE-UNAM. (2005).
- Gernjak W, M. Fuerhacker b, P. Fernández-Ibañez a, J. Blanco a, S. Malato. *Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control*. Applied Catalysis B: Environmental **64** p.121–130. (2006)
- Goodeve, C.F., Kitchener, J.A. *Photosensitisation by titanium dioxide*. Transactions of the Faraday Society, **34**, pp. 570-579. (1938)
- Gordon JM. Rabl A. "Truncation of CPC solar collectors and its effect on energy collection". Solar Energy. **35** (5) (1983).
- Goslich, R., Dillert, R., Bahnemann, D. *Solar water treatment: Principles and reactors*. Water Science and Technology, **35** (4), pp. 137-148. (1997)
- Goswami, D.Y. *A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, **119** (2), pp. 101-107. (1997)
- Haber F. and Weiss J. *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. Proc. Roy. Soc., **147**, 332-351. (1934)
- Hammond G and Turro N. Science Vol. **142** p. 1541. (1963)
- Hayward, K., Drinking water contaminant hit-list for US EPA. Water 21, September–October, 4. (1999).
- Herrmann, J.-M. *Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications*. Topics in Catalysis, **34** (1-4), pp. 49-65. (2005)

- Herrmann, J.-M. *Fundamentals and misconceptions in photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **216** (2-4), pp. 85-93. (2010)
- Hinterberger, H., Winston, R. *Efficient light coupler for threshold Čerenkov counters*. Review of Scientific Instruments, **37** (8), pp. 1094-1095. (1966)
- Hu, L., Yoko, T., Kozuka, H., Sakka, S. *Effects of solvent on properties of sol-gel-derived TiO₂ coating films*. Thin Solid Films, **219** (1-2), pp. 18-23. (1992)
- Ishibashi, K.-I., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. *Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **134** (1-2), pp. 139-142. (2000)
- Jiménez González A.E, J. G. Cambray. *“Deposition of NiO_x thin films by the sol-gel technique”*. J. Surface Engineering **16** pp.73-76. (2000)
- Jiménez A.E., Estrada C.A., Cota A.D., Román A. *Photocatalytic degradation of DBSNa using solar energy*. Solar Energy Materials and Solar Cells, **60** (1), pp. 85-95. (2000a)
- Jiménez González A.E. and S Gelover Santiago. *“Structural and optoelectronic characterization of TiO₂ films prepared using the sol-gel technique”*, Semiconductor Science and Technology, **22** pp.709-716. (2007)
- Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F. *Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study*. Catalysis Communications, **9** (1), pp. 82-84. (2008)
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Curcó, D., Giménez, J. *Low-concentration CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector*. Water Science and Technology, **35** (4), pp. 157-164. (1997)
- Malato S, Blanco J, Maldonado I, Fernandez, Alarcon, Collares, Farinha, J. Correia. *Engineering of solar photocatalytic collectors*, Solar Energy, **77**, pp. 513-524. (2004)
- Malato S, Blanco J, Alarcón D, Maldonado M, Fernández-Ibáñez P., Wolfgang Gernjak. *“Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors”*. Catalysis Today **122** 137–149. (2007)
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Oller, I., Gernjak, W., Pérez-Estrada, L. *Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant*. Journal of Hazardous Materials, **146** (3), pp. 440-446. ((2007a))
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W. *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today, **147** (1), pp. 1-59. (2009)
- Mills, A., Le Hunte, S. *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **108** (1), pp. 1-35. (1997)
- Mills, A., Wang, J. *The kinetics of semiconductor photocatalysis: Light intensity effects*. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, **213** (1), pp. 49-58. (1999)

- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. *Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of pentachlorophenol*. Chemosphere, **26** (12), pp. 2103-2119. (1993)
- Molozhanova EG. *Circulation of Sevin in compartments of the environment*. Gig Primen Toxicol Pestic Klin Otrav, 1968: 355-362 (in Russian). (1968)
- Molozhanova EG. *Factual content of Sevin in compartments of the environment and quantities of the formulation apt at getting into human organism*. Gig Primen Toxicol Pestic Klin Otrav, 1970: 170-174 (in Russian). (1970)
- Mondragón Reyna Pedro. *Desarrollo de catalizadores prototipo de TiO₂ puros para uso en procesos de degradación fotocatalítica*. Tesis Instituto Tecnológico de Zacatepec. (2001).
- NOM-014-CONAGUA-2003. *Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual*, Secretaria de Salud, Mexico. SEMARNAT, (2009.)
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., Matsumura, M. *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*. Journal of Catalysis, **203** (1), pp. 82-86. (2001)
- Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H. and A. Itaja. *Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **58** (7) pp.2023-2028. (1985)
- Oller I, S. Malato, J.A. Sanchez-Perez, W. Gernjak, M.I. Maldonado, L.A. Perez-Estrada, C. Pulgarin, "A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale". Catalysis Today **122**, 1-2, pp. 150-159 (2007)
- Ollis D.F. and Al-Ekabi H. *Photocatalysis Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Science. (1993).
- Pacheco J, Prairie M, Evans L, Yellowhorse L. *Engineering-scale experiments of solar photocatalytic oxidation of trichloroethylene*. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, **5**, pp. 141-145. (1990)
- Pignatello J.J., Liu D. and Huston P. *Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton reaction*. Env. Sci. Technol., **33**, 1832-1839. (1999).
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **36** (1), pp. 1-84. (2006)
- Pramauro, E., Prevot, A.B., Vincenti, M., Brizzolesi, G. *Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions*. Environmental Science and Technology, **31** (11), pp. 3126-3131. (1997)
- Rabl Ari. *Active Solar Collectors and Their Applications*. Oxford University Press. (1985)
- Rajeswari, R., Kanmani, S. *A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation*. Desalination, **242** (1-3), pp. 277-285. (2009)

- Román Rodríguez, A. *Diseño y construcción de un dispositivo solar para la eliminación de compuestos tóxicos orgánicos en agua*. Tesis profesional de Ingeniería Química. ITZ. (1995)
- Román Rodríguez, A. *Estudios de fotocatalisis en los compuestos orgánicos tóxicos DBSNA y carbarilo en solución acuosa*. Tesis DEPI-UNAM. Morelos, (2001).
- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R. and Cater S.R. *The use of iron in Advanced Oxidation Processes*. J. Adv. Oxid. Techn., **1**, 18-26. (1996).
- Salgado-Transito I. *Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea*. Tesis de Maestría. CIE_UNAM, Morelos (2007)
- Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C. *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **159** (1), pp. 89-99. (2003)
- Savory, D.M., Warren, D.S., McQuillan, A.J. *Shallow electron trap, interfacial water, and outer-sphere adsorbed oxalate ir absorptions correlate during UV irradiation of photocatalytic TiO₂ films in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry C, **115** (4), pp. 902-907. (2011)
- Sclafani, A., Herrmann, J.M. *Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions*. Journal of Physical Chemistry, **100** (32), pp. 13655-13661. (1996)
- Sirtori, Carla. *Evaluacion analitica de procesos de transformacion biologica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos en agua*. Tesis Doctoral. Universidad de Almería. (2010)
- Sumita, M., Hu, C., Tateyama, Y. *Interface water on TiO₂ anatase (101) and (001) Surfaces: First-principles study with TiO₂ slabs dipped in bulk water*. Journal of Physical Chemistry C, **114** (43), pp. 18529-18537. (2010)
- Suty, H., De Traversay, C., Cost, M. *Applications of advanced oxidation processes: Present and future*. Water Science and Technology. **49** (4), pp. 227-233. (2004)
- Tanaka, K., Blyholder, G. *Photocatalytic and thermal catalytic decomposition of nitrous oxide on zinc oxide*. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, (18), pp. 1130-1131. (1970)
- Tanaka, K., Blyholder, G. *Photocatalytic and thermal catalytic reaction of carbon monoxide with nitrous oxide and oxygen over zinc oxide*. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, (14), pp. 736b-738. (1971a)
- Tanaka, K.-I., Blyholder, G. *Photocatalytic reactions on semiconductor surfaces. I. Decomposition of nitrous oxide on zinc oxide*. The Journal of Physical Chemistry, **75** (8), pp. 1037-1043. (1971b)
- Tanaka, K., Blyholder, G. *Adsorbed species of oxygen on dark and on illuminated zinc oxide*. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, (21), pp. 1343b-1344. (1971c)
- Tanaka, K.-I., Blyholder, G. *Photocatalytic reaction on zinc oxide. II. Oxidation of carbon monoxide with nitrous oxide and oxygen*. Journal of Physical Chemistry, **76** (13), pp. 1807-1814. (1972)

Tang, H., Prasad, K., Sanjinès, R., Schmid, P.E., Lévy, F. *Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films*. Journal of Applied Physics. **75** (4), pp. 2042-2047. (1994)

Thakur, R.S., Chaudhary, R., Singh, C. *Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review*. Journal of Renewable and Sustainable Energy, **2** (4) art. no. 042701, (2010)

Van Well, M., Dillert, R.H.G., Bahnemann, D.W., Benz, V.W., Mueller, M.A. *A novel nonconcentrating reactor for solar water detoxification*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, **119** (2), pp. 114-119. (1997)

WHO. *ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 153: Carbaryl*. Geneva, World Health Organization. (1994)

Winston R, Hinterberger H, *Principles of cylindrical concentrators for solar energy*, Solar Energy, **17** (4), pp 255-258. (1975).

Wolfe NL, Zepp RG, Paris DF. *Carbaryl, propham and chlorpropham: A comparison of the rates of hydrolysis and photolysis with the rate of biolysis*. Water Res, **12** (8): 565-571. (1978)

Wolkenstein TH. *The Electronic Theory of Photocatalytic Reactions on Semiconductors*. In: D.D. Eley, Herman Pines and Paul B. Weisz, Editor(s), Advances in Catalysis, Academic Press, Volume 23, Pages 157-208. (1973)

Wynes P., Klausner J.F., Goswami D.Y., Schanze K.S. *Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors Part 1: flat-plate configuration*. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, **116** (1), pp. 2-7. (1994)

Xu Y; Zheng W; Liu W *Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **122** (1) pp. 57-60. (1999)

Yoko T, Kamiya y Sakka S. *Photoelectrochemical properties of TiO₂ films prepared by sol-gel method*. Yoyo-Kyokai-Shi **95** 150-155. (1987).