

Estudio Cinético-Experimental y Modelado Matemático del Transporte de Oxígeno Molecular en Sistemas de Reacción Fotocatalítica Heterogénea Solar a Escala Piloto



Dr. Miguel Ángel Mueses, Ph.D. Profesor Asistente
Dr. José Ángel Colina Márquez, Ph.D. Profesor Asistente

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS D. T. y C.

2017

Estudio Cinético-Experimental y Modelado Matemático del Transporte de Oxígeno Molecular en Sistemas de Reacción Fotocatalítica Heterogénea Solar a Escala Piloto

Informe final de proyecto de ascenso para optar al cambio de categoría docente de Profesor Asistente a Profesor Asociado

Investigadores

Dr. Miguel Ángel Mueses, Ph.D. Profesor Asistente
Dr. José Ángel Colina Márquez, Ph.D. Profesor Asistente

UNIVERSIDAD DE CARTAGENA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CARTAGENA DE INDIAS D. T. y C.

2017

RESUMEN

Se evaluó el efecto del transporte molecular del oxígeno del aire sobre la cinética y proceso de degradación fotocatalítica heterogénea de ácido dicloroacético, utilizando TiO₂ P25 Degussa, a diferente concentración inicial de saturación de O₂ (91, 93, 98.6, 101.3 y 107.2%) en un Reactor Placa Plana a escala piloto solar. La saturación inicial se logró con burbujeadores de aire atmosférico. La concentración del contaminante fue de 120 ppm y la carga de catalizador de 0.35 g/L. El seguimiento de las concentraciones se realizó vía TOC. Se realizó una evaluación teórica del consumo estequiométrico del oxidante en la reacción utilizando un modelo cinético de consumo de O₂.

El estudio experimental se complementó con un modelo matemático global para la descripción de la cinética y del proceso de degradación fotocatalítica. Se utilizó un enfoque de parámetros globales isotrópicos constantes. El modelo fue un acoplamiento de balances de materia a un modelo cinético heterogéneo con consumo de O₂, las ecuaciones de transferencia de masa para transporte molecular del oxidante (Sherwood, Schmidt, Reynolds), la hidrodinámica de flujo y la cuantificación del campo radiante. Éste último fue descrito por ensamble de un modelo atmosférico de radiación, corregido por efectos de variabilidad de la radiación incidente y un método matemático de absorción de radiación denominado *Six Flux Model* con modificación de Henyey-Greenstein, SFM-HG, para el cálculo de la velocidad volumétrica de absorción de fotones, LVRPA.

Se obtuvo que el transporte molecular del oxígeno del aire es fundamental sobre la cinética de degradación del contaminante a escala piloto solar. Para sistemas sobresaturados la eficiencia fotónica global es alta en comparación a sistemas sin burbujeo o saturación parcial. El consumo estequiométrico del O₂ del sistema es compensado con el transporte molecular de masa del oxígeno del aire y favorece la cinética del sistema. El O₂ transferido fue satisfactoriamente cuantificado utilizando teoría de transporte de materia. Los procesos de transferencia de carga se favorecieron con sobresaturación de 107% alcanzando degradaciones del 80% y eficiencias fotónicas cercanas a las 6 moles/W·m³.

El modelo matemático implementado y el algoritmo de solución permitieron describir los datos experimentales con errores medios globales menores al 1%, con alta robustez y tiempos computacionales bajos.

Tabla de Contenido

	Pág.
1. Introducción.....	7
2. Objetivos.....	8
2.1 Objetivo General.....	8
2.2 Objetivos Específicos.....	8
3. Marco Referencial.....	9
3.1 Marco Conceptual.....	9
3.1.1 La fotocatalisis heterogénea.....	9
3.1.2 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico.....	9
3.1.3 Ácido dicloroacético	13
3.2 Antecedentes y Estado del Arte.....	14
4. Metodología.....	16
4.1 Materiales y Equipos	16
4.2 Procedimientos Experimentales.....	17
4.3 Modelado matemático del proceso.....	19
5. Resultados, Análisis y Discusión.....	29
5.1 Burbujeo de Aire.....	29
5.2 Hidrodinámica de flujo.....	29
5.3 Campo radiante.....	30
5.4 Estimación de Parámetros Ajustables.....	34
5.5 Efecto del transporte molecular de masa del oxígeno en la cinética del sistema.....	37
5.6 Degradación de ácido dicloroacético a escala piloto asistida con radiación solar natural.....	39
6. Conclusiones.....	42
7. Referencias.....	43

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Proceso que ocurre en la interface del semiconductor al aplicar alta energía. Modificado de: Chong, et al., 2010.....	9
Figura 2. Reactor tubular ubicado en la Plataforma Solar de Fotocatálisis, Universidad de Cartagena.....	12
Figura 3. Reactor CPC a escala banco, Plataforma Solar de la Universidad de Cartagena (arriba). Esquema de radiación incidente en involutas del reactor CPC (abajo).....	12
Figura 4. Reactor Solar de Placa Plana Inclinada a escala piloto. Plataforma Solar de Fotocatálisis, Universidad del Valle, Cali-Colombia.....	12
Figura 5. Reactor Placa Plana Inclinada. Plataforma Solar de Fotocatálisis, Universidad de Cartagena.....	16
Figura 6. Estructura metodológica de modelado matemático del proceso. Modificado de: Mueses et al, 2013.....	19
Figura 7. Esquema de la película descendente a lo largo de la placa del reactor.....	25
Figura 8. Perfil hidrodinámico de la película que desciende a lo largo de la placa plana.....	29
Figura 9. Mapa de radiación solar media total en Colombia. Adaptada de: Machuca-Martínez et al, 2016.....	30
Figura 10. Comparación día soleado (izq.) con día nublado (der.).....	32
Figura 11. Perfil de la LVRPA en el reactor de placa plana. Derecha: LVRPA a 0.35 g/L (superior), 0.1 g/L (medio) y 0.01 g/L (inferior). Izquierda: OVRPA en función de carga de catalizador para reactor CPC y Placa Plana (Adaptada de Machuca-Martínez et al, 2016).....	33
Figura 12. Algoritmo para ajuste de parámetros.....	35
Figura 13. Validación del modelo y algoritmo de ajuste de parámetros.....	36
Figura 14. Comportamiento del oxígeno estequiométrico (simulado) con oxígeno medido experimentalmente en la degradación de DCA.....	37
Figura 15. Concentración oxígeno transferido por transporte molecular.....	39
Figura 16. Degradación de ácido dicloroacético en un reactor de placa plana inclinada en presencia de TiO ₂ -P25, radiación solar natural y diferentes porcentajes de saturación de oxígeno molecular transferido del aire: a) 93%, b) 98.6%, c) 101.3%, y d) 107.2% de saturación de O ₂	40

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Reactores solares fotocatalíticos heterogéneos empleados a gran escala.....	12
Tabla 2. Efectos del oxidante en procesos de fotocátalisis heterogénea.....	14
Tabla 3. Condiciones de operación en el reactor solar para degradación fotocatalítica heterogénea de DCA.....	18
Tabla 4. Nomenclatura de las ecuaciones	20
Tabla 5. Pruebas de porcentajes de saturación de oxígeno en el tanque de tratamiento.....	29
Tabla 6. Valores promedios de la radiación incidente por prueba (W/m^2).....	30
Tabla 7. Propiedades ópticas del fotocatalizador usado.....	33
Tabla 8. Parámetros ajustables de las pruebas de degradación del ácido dicloroacético con oxígeno constante.....	36
Tabla 9. Porcentaje de degradación fotocatalítica heterogénea de DCA a diferentes condiciones de porcentaje de saturación de oxígeno.....	39

1. Introducción

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante por un sólido semiconductor de banda ancha, el cual genera especies transitorias electrón-hueco que participan en la producción de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) y que origina las reacciones de destrucción de los contaminantes. Los procesos de transferencia de carga requieren la presencia de un agente oxidante, que cumple la función de aceptar los electrones que se generan en la banda de conducción para la formación de radical superóxido y producir $\text{OH}\cdot$ en presencia de agua para atacar el contaminante. Es por esto que al igual que la carga de catalizador, la concentración inicial de contaminantes, la intensidad de radiación incidente UV, son parámetros fundamentales que afectan la velocidad de degradación, el transporte molecular del oxígeno del aire y su disolución a la temperatura de operación afectan el proceso fotocatalítico (Doménech, et al., 2001; Boulinguez, et al., 2008; Chen & Ray, 1998; Zalazar, et al., 2005b; Cabello, 2000).

Las investigaciones convencionales en fotocatalisis heterogénea a escala laboratorio utilizan oxígeno di-atómico puro como reactivo de reacción, garantizando saturación completa para incrementar las eficiencias de reacción (Zalazar et al, 2005a, b; Ballari et al, 2009, Sawague et al, 2009, Casano y Alfano, 2000). Sin embargo, al aplicar esta tecnología a escala piloto con aguas reales los costos de operación serían muy altos e inviables con O_2 puro, por tanto se utiliza inyección de aire para mantener las condiciones del oxidante.

El cálculo del transporte de masa del oxígeno del aire al sistema permite estimar su consumo y garantizar el escalamiento del proceso a reactores solares de mayor magnitud que usan radiación solar natural, flujos turbulentos y alto volumen de operación, aplicados en el tratamiento de aguas residuales industriales.

En esta investigación se realizó un estudio de la influencia del transporte molecular del oxígeno del aire a una reacción fotocatalítica modelo utilizando TiO_2 -P25 como semiconductor y radiación solar natural, para evaluar los efectos sobre la cinética de reacción y el desempeño del proceso. Se utilizó ácido acético como compuesto clave en un reactor de placa plana inclinada.

El modelo matemático del sistema de reacción incluyó la componente del transporte molecular de masa que proporciona el oxígeno del aire, ensamblado con un modelo cinético generalizado y al campo radiante descrito usando el modelo Six-Flux-Model HG.

2. Objetivos

2.1 General

Evaluar experimental y matemáticamente el efecto del transporte de masa del oxígeno del aire, en el desempeño del proceso de degradación fotocatalítica heterogénea de ácido dicloroacético en un reactor solar a escala piloto.

2.2 Específicos

- Obtener datos experimentales de la degradación fotocatalítica solar heterogénea de ácido dicloroacético en función de la energía acumulada, a diferentes condiciones de concentración inicial de oxígeno en un reactor de placa plana a escala piloto.
- Formular un modelo matemático para el reactor solar aplicado en la degradación de DCA con efectos del transporte de masa del oxígeno del aire, acoplado a la cinética de reacción del sistema para la evaluación del desempeño del proceso en función de la concentración del oxidante.
- Realizar el cálculo de los parámetros cinéticos por optimización matemática, la validación del modelo, la simulación y la evaluación teórica por análisis de sensibilidad del efecto del transporte de oxígeno del aire al sistema, para diferentes condiciones de operación.

3. Marco Referencial

3.1 Marco Conceptual

3.1.1 La fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la adsorción de energía radiante generalmente en el rango UV-visible por un semiconductor sólido de banda ancha. En la superficie del catalizador el efecto fotónico produce la generación de duplas electrón (e^-)-hueco (h^+) que son capturadas por portadores de carga para generar radicales hidroxilo por diferentes vías de reacción por su interacción con el agua. Los radicales hidroxilo atacan a los contaminantes presentes en la fase fluida y los (e^-)/(h^+) no capturados se recombinan. El proceso no genera transformaciones químicas estructurales en la superficie del semiconductor (Machuca-Martínez, et al 2016). La Figura 1 representa esquemáticamente el proceso.

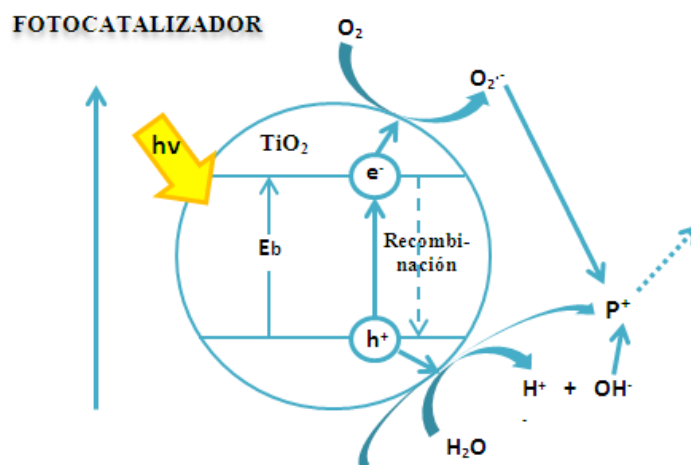


Figura 1. Proceso que ocurre en la interface del semiconductor al aplicar alta energía. Modificado de: Chong, et al., 2010.

3.1.2 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Radiación Incidente

La velocidad de degradación es proporcional a la intensidad de la radiación hasta cierto valor específico dependiendo del proceso. En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatalisis emplean como fuente radiante lámparas artificiales policromáticas, las más empleadas son las de mercurio de xenón y los denominados simuladores solares. El empleo de esta fuente permite que se proporcione una intensidad precisa y constante (Blanco, et al., 2001).

La fuente natural del sol es empleada para aplicaciones de tratamiento de aguas residuales, descontaminación de aguas, desinfección y potabilización, siendo esta un componente importante en los procesos verdes con energía alternativa. La radiación solar es compuesta de: radiación incidente, la cual es aquella que llega directamente a la superficie (no es reflejada ni dispersada); la radiación difusa, que está dispersada a su paso por la atmósfera y se encuentran aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar; y finalmente, la radiación reflejada por el terreno y que alcanza el área de medición. Los efectos de la intensidad de radiación se reflejan directamente en el desempeño cinético de los procesos. Para días claros y soleados la acumulación de radiación es más rápida, por tanto los tiempos de tratamiento son bajos y las velocidades de degradación son muy rápidas (menos de dos horas estándar de exposición). Para días nublados o lluviosos las velocidades de reacción son bajas dado la lenta acumulación de energía disponible y por tanto los tiempos de tratamiento muy altos (Colina-Márquez, et al 2009).

Sistema reactivo

El sistema reactivo es la componente clave para la aplicación del proceso de fotocátalisis; de este depende su viabilidad de la implementación de la tecnología. Contempla factores como la concentración inicial del contaminante, la concentración de oxidante, ph de la solución, temperatura, la coloración y turbidez.

Concentración inicial de contaminante: ésta influye en las reacciones fotocatalíticas, pues se asocia con los fenómenos superficiales y el desempeño de las duplas electrón – hueco. Esto se efectúa por medio de la cinética de degradación fotocatalítica (Garcés, et al., 2004).

Oxígeno: es el oxidante más empleado por el costo y por efectos de transporte de masa y adsorción molecular sobre el sustrato. El oxidante es el responsable de la captura de cargas negativas fotogeneradas para producir radicales superóxido que a su vez al reaccionar con agua forman radicales hidroxilo (Garcés, et al., 2004).

pH: Ésta variable se ha determinado de forma experimental y se ha encontrado que favorece la fotocátalisis cuando se trabaja en condiciones de acidez por debajo del ZPC del semiconductor. También es un factor determinante en las propiedades superficiales del catalizador ya que afecta significativamente la carga electrostática, el número de agregados y la posición de la banda de valencia y conducción del TiO₂ (Linsebigler, 1995).

Temperatura: Las velocidades de degradación fotocatalíticas no son afectadas significativamente con este factor. No obstante, el fenómeno de adsorción si puede verse afectado y si es dominante en la cinética, puede tener un efecto significativo en la degradación (Machuca-Martínez, et al 2016).

Turbidez y coloración: La presencia sólidos en suspensión y en suspensión, así como la alta coloración del agua a tratar restan eficiencia a la oxidación fotocatalítica, debido a la adsorción de radiación y apantallamiento de luz, efectos típicos asociados a moléculas orgánicas en solución y a la presencia de sólidos que interfieren el camino de los fotones. La turbidez inhibe el paso de luz ultravioleta hacia el catalizador, reduciendo la eficacia de la reacción de degradación (Garcés, et al., 2004).

Fotocatalizador



El semiconductor más utilizado es el dióxido de titanio Degussa P-25 en forma de anatasa (75)/Rutilo (25) por su mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y de bajo costo. El fotocatalizador tiene un ancho de banda de 3.2 eV (5.1267×10^{-19} J) y para las longitudes de onda los valores de energía de 365 y 403 nm son 5.44232×10^{-19} J y 4.92915×10^{-19} J respectivamente (Garcés, et al., 2004; Machuca, et al., 2008). A continuación se presentan las reacciones elementales de activación del semiconductor:



Tipo de reactor

La configuración geométrica del reactor, la disposición espacial del campo radiante y el tamaño son factores fundamentales en la evaluación de los procesos de fotodegradación catalítica heterogénea. Existen diferentes clases de reactores que son empleados a nivel experimental de laboratorio, a escala piloto e industrial (Malato et al, 2016).

Tabla 1. Reactores solares fotocatalíticos heterogéneos empleados a gran escala.

Características	Tipo de Reactor
<p><i>Tubular:</i> Consta de un arreglo de tubos de vidrio de alta transmitancia soportados sobre una estructura metálica y acoplados a un sistema de reciclo (Figura 2). Este reactor debe operar en régimen turbulento para evitar que el catalizador se sedimente. El diámetro óptico no solo depende de las características hidrodinámicas, sino del tipo de catalizador, la carga del mismo y la cantidad de energía incidente en el foto-reactor.</p>	 <p>Figura 2. Reactor tubular ubicado en la Plataforma Solar de Fotocatálisis, Universidad de Cartagena</p>
<p><i>Reactor CPC:</i> Los reactores CPC o Cilindro Parabólico Compuestos (Figura 3), son un tipo de reactores tubulares clasificados como de baja concentración que pueden capturar tanto la radiación directa como la difusa, lo que lo convierte en una de las mejores opciones para aplicaciones fotocatalítica solares a gran escala.</p> <p>Poseen la misma configuración geométrica de los reactores tubulares, pero en los ejes de simetría axial inferior poseen superficies reflectoras con materiales de alta reflectancia difusa (generalmente aluminio reflectivo).</p> <p>La superficie reflectora sigue una involuta que redirecciona los fotones incidentes y la radiación llega al área de apertura del colector. Hidrodinámicamente manejan altos flujos volumétricos y alta carga de volumen de tratamiento, por lo cual son implementados típicamente en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales industriales (Machuca-Martínez, et al 2016).</p>	  <p>Figura 3. Reactor CPC a escala banco, Plataforma Solar de la Universidad de Cartagena (arriba). Esquema de radiación incidente en involutas del reactor CPC (abajo)</p>
<p><i>Reactor Placa Plana:</i> Es un reactor solar estático no concentrador orientado hacia el Ecuador, formando un ángulo de inclinación específico en función de la latitud geográfica (Figura 4). Su principal ventaja es la simplicidad y bajo costo de fabricación y mantenimiento. No presenta calentamiento del agua de proceso, lo que evita la evaporación térmica y la sobrepresión. También posee una alta eficiencia óptica pues no posee dispositivos reflectantes y la transmisión de la luz es directa.</p> <p>Desde el punto fotónico son altamente eficientes,</p>	 <p>Figura 4. Reactor Solar de Placa Plana Inclinada a</p>

sin embargo los efectos hidrodinámicos y el alta área de exposición (por ser no concentradores) hacen que su desempeño sea bajo en el tratamiento de altos volúmenes de operación (Machuca et al, 2016). Esto se refleja en las bajas eficiencias cuánticas con respecto a sistemas concentradores tipo CPC. Otra desventaja del reactor es la posible evaporación de los contaminantes volátiles al estar expuesto directamente a los efectos atmosféricos.

escala piloto. Plataforma Solar de Fotocatálisis, Universidad del Valle, Cali-Colombia

3.1.3 Ácido dicloroacético

El ácido dicloroacético es la sustancia muy empleada para los estudios de procesos de fotocatalisis, como sustancia patrón, evaluación de catalizadores y reactores en diferentes escalas. Esto es debido a la simplicidad estequiométrica de la reacción y el fácil seguimiento experimental. Típicamente la reacción genera HCl, el cual puede ser medido usando un electrodo selectivo de iones Cl⁻.

La reacción de degradación por fotocatalisis heterogénea en presencia de TiO₂ es una oxidación isotérmica simple que se convierte en dióxido de carbono y ácido clorhídrico:



Según Zalazar y colaboradores (2005a, b) esta degradación se basa en el ataque directo del ion dicloroacetato por los huecos fotogenerados y el oxígeno interviene como aceptor de electrones, que mejora el proceso de degradación por la formación de radicales superóxido y reduce la recombinación de electrones/hueco en la superficie del TiO₂. Sin embargo, Turchi y Ollis (1990), Alfano y colaboradores (1997) y Mueses y colaboradores (2013) afirman que el mecanismo es basado en el ataque radical hidroxilo fotogenerado, y que la principal vía de oxidación es la ruptura de enlaces carbono-hidrogeno inducidas por el OH*.

3.2 Antecedentes y Estado del Arte

La fotocatalisis, tanto homogénea como heterogénea, es una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas residuales y destrucción de contaminantes orgánicos debido a su naturaleza no selectiva. En general los estudios de fotocatalisis se centran en el tipo de contaminante, la búsqueda de nuevos materiales, el diseño de reactores y la aplicación a escala solar. Sin embargo, en muy pocos estudios se ha mostrado los efectos del oxidante sobre el desempeño de los procesos de fotocatalisis y muy pocos en los efectos de transporte de masa (Machuca-Martínez et al, 2016). Los antecedentes y estado del arte se centran entonces en una revisión de los estudios del efecto del oxidante, más no en los efectos del transporte de materia del oxidante al sistema reactivo, puesto que no se reportan estudios experimentales o matemáticos.

Tabla 2. Efectos del oxidante en procesos de fotocatalisis heterogénea.

Referencias	Estudio
Turchi y Ollis (1990)	Se evaluó teóricamente el efecto del oxidante bajo la forma aparente de una expresión de Langmuir-Hinshelwood en la oxidación de fenol, no obstante, a pesar de la inclusión del término de la captura de los electrones por el oxígeno molecular dentro del mecanismo de reacción, no se realizó una evaluación experimental para su validación y se mantuvo la concentración de oxígeno constante.
Alfano et al (1997)	Se modificó la propuesta de Turchi y Ollis (1990) matemática y experimentalmente, con la inclusión de porcentajes en exceso del oxígeno con respecto a la demanda estequiométrica a concentración constante. Sin embargo, el efecto de los cambios en la concentración de oxígeno no fue incluido ni monitoreado.
Chen y Ray (1998)	Estudiaron la foto-mineralización del 4-nitrofenol en presencia de TiO ₂ donde evaluaron los efectos de la adsorción de oxígeno e intermediarios en la superficie del fotocatalizador. Además, mostraron que el oxígeno adsorbido inhibe el proceso de recombinación atrapando los electrones
Ballari et al (2008)	Se propuso un modelo para la oxidación fotocatalítica de fenol en solución acuosa que incluyó un término para la concentración de oxígeno disuelto. Sin embargo, el efecto directo del oxígeno molecular de la reacción no fue considerado
Zalazar et al (2005a)	Desarrollaron un modelo cinético para la mineralización de ácido dicloroacético a partir de una secuencia de reacción completa, agruparon las constantes cinéticas específicas y modelaron la dependencia de la velocidad de reacción con el oxígeno. El modelo consideró concentración constante del oxidante.
Zalazar et al (2005b)	En la parte II del estudio de Zalazar (2005a) se modeló la variación cinética del oxígeno en la reacción. Este modelo es más adecuado, pero funciona solo a escala experimental. Las pruebas experimentales fueron realizadas con oxígeno puro y no se consideraron los efectos de la transferencia de masa de mismo y sus limitaciones.
Ballari et al (2010)	Estudiaron las limitaciones de transporte de masa en la superficie del catalizador, en los aglomerados (reactivo de interés) y las limitaciones por difusión en el reactor. La concentración del oxidante fue considerada constante.
Boulingueza et al (2008)	Realizaron un estudio similar al realizado por Ballari y colaboradores en 2010 pero aplicado en la degradación fotocatalítica del amoníaco y del ácido butírico.
Machuca-Martínez et al (2008)	Degradaron ácido dicloroacético, utilizando como catalizador TiO ₂ , aplicando un campo de radiación de baja energía donde observaron el efecto de la geometría del

	reactor y la concentración inicial de sustrato. Aun así, mantuvieron la concentración de oxígeno constante cercana a la saturación a temperatura ambiente.
Mueses et al (2008)	Realizaron un estudio similar al de Machuca-Martínez y colaboradores en 2008 pero cuantificando el rendimiento cuántico y la velocidad volumétrica de global de absorción de fotones, utilizando la ecuación propuesta por Zalazar y colaboradores en 2005a. Los parámetros cinéticos cuantificados no consideraron los efectos de transporte de masa del oxígeno.
Liang et al (2008)	Degradaron 2,3-diclorofenol con películas de nanotubos de TiO ₂ anódico en la que investigaron los efectos del oxígeno. Encontraron que, a mayor concentración de oxígeno el porcentaje de degradación incrementaba y en presencia de aire aumentaba la eficiencia en casi un 100%, lo que les permitió inferir que en un sistema aire-agua proporcionaría electrones suficientes para degradar.
Assadi et al (2012)	Hicieron un análisis de la influencia de la transferencia de masa y la humedad relativa en la oxidación fotocatalítica de trimetilamina e isovaleraldehído en un reactor flujo pistón, desarrollando dos modelos cinéticos empíricos basados en el enfoque de L-H, con y sin los efectos de la transferencia de masa. Concluyeron que la transferencia de masa es un parámetro que se debe considerar en fotocatalisis heterogénea ya que afecta en el desempeño del proceso.
García-Fernández et al (2014)	Investigaron la influencia de algunos parámetros claves en la desinfección fotocatalítica tales como el oxígeno disuelto, la temperatura del aire entre otros, con el fin de determinar su importancia en la eficacia del proceso fotocatalítico, en dicha investigación se hicieron pruebas experimentales en las cuales se utilizó un reactor CPC con TiO ₂ suspendido. Se logró demostrar que la inyección de aire condujo a una importante mejora en la eficiencia de la inactivación de microorganismos resistentes a la fotocatalisis.
Otalvaro-Marín et al (2017)	Estudiaron los efectos del oxidante en el desempeño de una reacción fotocatalítica con DCA en reactores solares a gran escala en Cali-Colombia. El modelo y los experimentos propuestos consideraron variación de la concentración inicial del oxidante (oxígeno del aire y peróxido de hidrógeno). Los resultados mostraron por la vía experimental y de simulación, que los procesos de fotocatalisis solar se benefician en presencia de exceso de oxidante por efecto de la mayor eficiencia en la captura de cargas (electrones), aumentando la producción de radicales hidroxilos, disminuyendo la recombinación de duplas e ⁻ /h ⁺ y aumentando la eficiencia neta del proceso. Sin embargo, los efectos de transporte de masa del oxígeno del aire no fueron considerados.

4. Metodología

4.1 Materiales y Equipos

Para el análisis cinético experimental se utilizó Ácido Dicloroacético, Merk® grado reactivo 99.99% como sustancia de estudio, Dióxido de Titanio Evonik-Degussa® P-25 al 98.99% de pureza como fotocatalizador, oxígeno del aire y agua potable disponible del sistema de acueducto de la ciudad de Cartagena. Todas las pruebas de degradación fotocatalítica heterogénea se realizaron en un reactor de placa plana inclinada (véase la Figura 5) de la Plataforma Solar de Fotocatálisis de la Universidad de Cartagena del Grupo de Investigación Modelado y Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación (COL0110928), entre los meses de Mayo y Julio de 2016.



Longitud placa (m)	1.25
Ancho placa (m)	0.98
Inclinación (°)	5
Área expuesta(m ²)	1.20
Volumen total (L)	30
Volumen de reacción (L)	0.06

Figura 5. Reactor Placa Plana Inclinada. Plataforma Solar de Fotocatálisis, Universidad de Cartagena

Las mediciones en masa para la preparación en laboratorio de las soluciones se realizaron en una balanza analítica Radwag AS 220/C/2. El pH, oxígeno disuelto y temperatura se midieron con un multiparámetro Orion 5 Star. Para el seguimiento de la radiación solar se utilizó un Radiómetro Delta Ohm 2102.2 con una sonda LP471-UVA con un rango espectral de 315 – 400 nm. El suministro del oxígeno del aire se hizo con inyección con burbujeadores comúnmente usados en peceras. La separación del catalizador de la solución se hizo en una centrífuga Janetzki-T23. Las muestras reco-

lectadas y filtradas fueron analizadas con un equipo de Carbono Orgánico Total (TOC) Shimadzu, ASI-V-SA2.

4.2 Procedimientos Experimentales

Pruebas hidráulicas: La hidrodinámica de flujo fue ajustada para garantizar flujo turbulento en la placa ($Re = 3200$ para la placa y 65.000 para la tubería de reciclo) y garantizar suspensión de partículas en la operación. Se verificó ausencia de fugas y apertura completa de los difusores superiores del reactor.

Preparación de los substratos: El sistema reactivo se prepara en 1 L de solución y se agita durante 30 minutos antes de agregar al tanque de alimentación del reactor. Las cantidades son equivalentes en ppm para operación del reactor en modo recirculado con volumen total de 20 L, concentración inicial de DCA de 120 ppm y caudal de 75 L/min (Colina, 2009).

Pruebas de burbujeo de aire: se utilizaron aireadores para alcanzar las concentraciones iniciales de saturación de oxígeno requeridas para las pruebas experimentales. Aunque la saturación de oxígeno depende de las condiciones atmosféricas del día (intensidad de radiación temperatura ambiente), se logró obtener concentraciones de 94, 96, 100 y 110% de saturación, para temperaturas ambiente de $32 \pm 2^\circ\text{C}$. También se desarrolló una prueba con concentración de oxígeno sin burbujeo.

Pruebas preliminares a la fotodegradación: Se consideraron las siguientes pruebas preliminares para garantizar un adecuado análisis de los procesos de fotodegradación solar y la cuantificación de los parámetros cinéticos (Mueses et al, 2013):

- Adsorción molecular y catálisis: Sistema reactivo con catalizador sin presencia de radiación, con el fin de garantizar no presencia de reacciones catalíticas por la presencia del catalizador sin activación por luz y cuantificar la concentración inicial real en el inicio del procesos fotónico. El procedimiento se inició con la preparación de una solución de 700 mL del sistema reactivo con concentración de 300 ppm utilizando agua destilada. A partir de la solución madre se realizaron las diluciones necesarias para obtener 50 mL a la concentración inicial requerida del experimento a escala solar (120 ppm). Se llevó a agitación y se ajustó el pH en 3.5 (un valor promedio de las condiciones de operación de la fotodegradación), con NaOH o HCl 2M, dependiendo el caso. Se toma una alícuota para asociar el blanco de observación y

posteriormente se pesa y agrega el TiO₂-P25 a la solución agitada con una concentración equivalente de 0.35 g/L. Las soluciones se dejaron en agitación durante 6 horas. Terminado el periodo de agitación se mide el pH final y se lleva a filtración, centrifugación y análisis por TOC. Los experimentos se llevaran a cabo en una cámara oscura para evitar la activación del catalizador por el contacto con radiación natural y a temperatura ambiente (30 ± 2°C).

- Fotólisis directa: sistema reactivo sin catalizador, con el fin de evidenciar la no absorción de radiación por la fase homogénea (sistema reactivo). El proceso opera de forma análoga al procedimiento de fotodegradación.

Procesos de Fotodegradación: Se ajusta el caudal del reactor para garantizar flujo turbulento y mezcla homogénea de la suspensión de TiO₂, sin generar decantación sobre las tuberías del fotoreactor. El sustrato es agregado, se ajusta el pH y se recircula por 5 minutos para garantizar las condiciones de suspensión. Posteriormente, se enciende radiómetro y se realiza un tratamiento hasta 30 W·h/m² de energía solar UV acumulada. Las muestras se tomaron cada 5.0 W·h/m², se filtran (en un filtro de Nylon de 0.15 µm) y se analizan vía TOC (Colina, 2009). Las siguientes variables y condiciones de operación fueron fijadas en cada prueba:

Tabla 3. Condiciones de operación en el reactor solar para degradación fotocatalítica heterogénea de DCA

Condición/Variable de Operación	Valor (unidades)	Referencia
Carga de Catalizador	0.35 g/L	Mueses et al, 2013
Concentración inicial DCA	120 ppm	Machuca-Martínez et al, 2016
pH	3.5	Zalazar et al, 2005a
Volumen total	20 L	Colina-Márquez et al, 2016
Caudal	42 L/min	Colina-Márquez et al, 2016
Presión atmosférica (Cartagena, Col)	760 mmHg	Mueses et al, 2013.
Temperatura ambiente	34 ± 2°C	Colina-Márquez et al, 2009

Se estableció el porcentaje de degradación (%Deg) como variable de respuesta. El porcentaje de degradación en función de la energía acumulada (Q_{Acum}) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$\%Deg = \frac{C(Q_{Acum}) - C_0}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

siendo $C(Q_{Acum})$ la concentración en cualquier punto de la energía acumulado y C_0 la concentración inicial en Q_{Acum} igual a cero (inicio del procesos fotocataítico) (Machuca et al, 2008).

4.3 Modelado matemático del proceso

El modelado matemático del proceso en general, requiere la definición del sistema fotocatalítico, que incluye los reactivos (ácido dicloroacético y oxígeno), la geometría del reactor (Placa Plana), el catalizador que es el dióxido de titanio y la fuente radiante (radiación solar natural). La Figura 6 es adaptada de Mueses y colaboradores (2013) y representa metodológicamente los pasos a seguir en esta etapa:

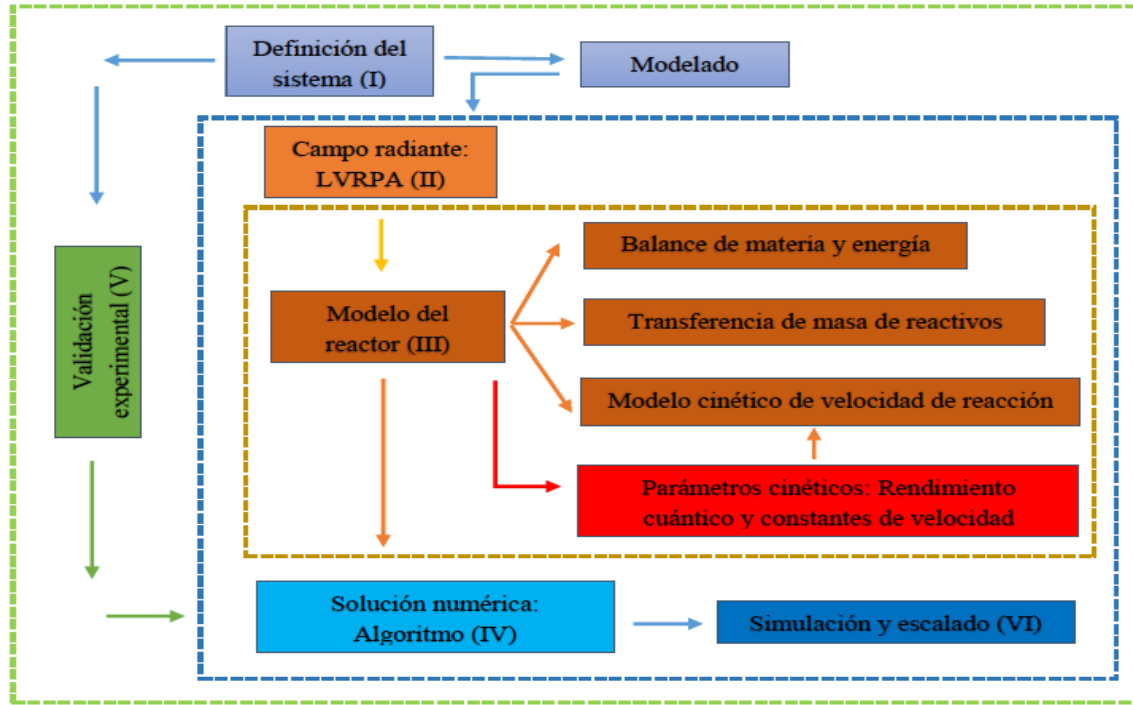


Figura 6. Estructura metodológica de modelado matemático del proceso. Modificado de: Mueses et al, 2013.

El modelo del sistema que compone el modelo del reactor incluye el balance de materia acoplado a la ecuación cinética de velocidad de reacción (Mueses et al, 2013; Machuca-Martínez et al, 2008; Zalazar et al, 2005); el campo radiante, el cual se describió usando un modelo de emisión (Colina-Márquez et al, 2009) para describir la radiación solar incidente sobre la superficie del reactor, y un modelo de adsorción-dispersión (*scattering*) para la estimación de la velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA). Para esta investigación la LVRPA se calculó utilizando el enfoque del *Six Flux Model* con modificación de Henyey-Greinstein, SFM-HG, propuesto Acosta y colaboradores (2016). La transferencia de masa de del oxígeno, se describió con modelos difusionales de transporte de masa en función de los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt.

El modelo hidrodinámico del fluido en la placa se modeló usando la teoría de capa límite (Machuca-Martínez et al, 2016).

La complejidad de las ecuaciones matemáticas del modelo, requieren de un algoritmo robusto de solución, tanto para el cálculo de los parámetros cinéticos, los coeficientes de transporte molecular de masa, la validación de los datos de predicción y la simulación del proceso de fotodegradación. En esta investigación se utilizó una estructura numérica robusta basada en el acoplamiento del método de Newton-Raphson con amortiguamiento de Broyden, el método de mínimos cuadrados no lineales y el algoritmo de Runge-Kutta de 4to orden con esquema de duplicación (Mueses et al, 2014).

Para una mejor comprensión de los modelos formulados, a continuación, se presenta la nomenclatura general para las variables de todo el sistema (véase Tabla 4):

Tabla 4. Nomenclatura de las ecuaciones

Símbolo	Nombre	Unidades
<i>a</i>	Parámetro SFM	--
<i>b</i>	Parámetro SFM	--
<i>C_{cat}</i>	Concentración del catalizador	gm^{-3}, gL^{-1}
<i>C_i</i>	Concentración DCA y O ₂	gm^{-3}, mgL^{-1}
<i>C_{O_{2,o}}</i>	Concentración inicial de oxígeno	gm^{-3}, mgL^{-1}
<i>C_{O_{2,i}}</i>	Concentración de oxígeno interfacial	gm^{-3}, mgL^{-1}
<i>C_{O_{2,L}}</i>	Concentración de oxígeno transferido	gm^{-3}, mgL^{-1}
<i>D_{AB}</i>	Difusividad	m^2s^{-1}
<i>e_λ^a</i>	Velocidad volumétrica local de absorción de fotones	$Einstein\ s^{-1}m^{-3}$
<i>E_g^a</i>	Velocidad volumétrica global de absorción de fotones	$Einst$ $\cdot\ in\ s^{-1}m^{-3}$
<i>g</i>	Gravedad	ms^{-2}
<i>I_o</i>	Flujo de radiación incidente en la superficie	Wm^{-2}
<i>k₁^{Obs}</i>	Constante cinética de reacción	$mol\ g^2s\ m^{-11}$
<i>k_{kinetic}</i>	Constante global cinética de reacción	$mol\ g^2s\ m^{-11}$
<i>K_L</i>	Coefficiente de transferencia de masa	ms^{-1}
<i>L_R</i>	Longitud del reactor	m
<i>N_{O₂}</i>	Flux másico de oxígeno	$Kgs^{-1}m^{-1}$
<i>p_b</i>	Probabilidad scattering hacia atrás	--
<i>p_f</i>	Probabilidad scattering hacia adelante	--
<i>p_s</i>	Probabilidad scattering hacia los lados	--
<i>Q</i>	Energía acumulada	Jm^{-2}
<i>Re</i>	Número de Reynolds	--
<i>r_H</i>	Radio hidráulico	m
<i>r_i</i>	Velocidad de reacción	$gs^{-1}m^{-3}$
<i>r_p</i>	Coordenada en la dirección del flujo del fotón	cm
<i>S_g</i>	Área de superficie específica del catalizador	m^2g^{-1}
<i>Sc</i>	Número de Smith	--
<i>Sh</i>	Número de Sherwood	--

t	Tiempo	s
u	Velocidad de placa plana	ms^{-1}
V_R	Volumen del reactor	m^3, L
V_T	Volumen de tratamiento	m^3, L
x, y	Coordenada cartesiana	--
β	Coefficiente específico de extinción	$cm^2 g^{-1}$
γ	Parámetro SFM	--
δ	Espesor de placa plana	m
ε	Capacidad o eficiencia de transferencia de masa de oxígeno	--
ε_t	Viscosidad de remolino	$m^2 s^{-1}$
θ	Ángulo de placa plana	rad
κ	Coefficiente de absorción específico	$cm^2 g^{-1}$
λ	Longitud de onda del fotón	m
λ_0	Camino libre de fotones	cm
$\lambda_{\omega_{corr}}$	Longitud de extinción	cm
μ	Viscosidad dinámica	Nsm^{-2}
ν	Viscosidad cinemática	$m^2 s^{-1}$
ρ	Densidad	Kgm^{-3}
σ	Coefficiente scattering específico	$cm^2 g^{-1}$
τ	Espesor óptico	--
τ_{app}	Espesor óptico aparente	--
ω	Scattering albedo	--
ω_{corr}	Scattering albedo corregido	--
$\ \Phi\ $	Rendimiento cuántico	$mol\ einstein^{-1}$
Φ	Rendimiento cuántico global	$mol\ einstein^{-1}$

Balance de materia

El balance de materia se formuló considerando el reactor de placa plana como un reactor batch con recirculación (Mueses et al, 2013). El modelo genera una ecuación dinámica en parámetro agrupados, con propiedades volumétricas y paramétricas isotrópicas constantes (aproximación de mezcla perfecta):

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V_T} \langle r_i(x, t) \rangle_{L_R} \quad (11)$$

$$\langle r_i(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} r_i(x, t) dx \quad (12)$$

Análisis matemático y modelado cinético del proceso de degradación de ácido dicloroacético

Para el análisis cinético teórico se consideró el modelo propuesto por Zalazar y colaboradores (2005) donde se describe la degradación de este compuesto, bajo el criterio de que el ataque directo

al ion dicloroacetato se da por los huecos fotogenerados. La ecuación de velocidad de reacción resultante se presenta en la ecuación (13).

$$r_{DCA} = - \frac{\|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x})}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + k_1^{obs} \frac{\|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x})}{2C_{ca}^2 C_{DCA} - C_{o_2}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

El modelo incluye los efectos de la concentración de oxígeno, pero no los efectos del transporte de masa hacia el sistema reactivo. Aunque la ecuación (13) describe satisfactoriamente los datos experimentales en sistemas a escala laboratorio a condiciones de operación controladas, no es capaz de modelar sistemas a escala solar (Mueses et al, 2013). Para sobrepasar esta limitante, este modelo fue generalizado por Machuca y colaboradores en 2008 en términos de parámetros isotrópicos globales constantes, significando que las propiedades y las densidades volumétricas de partículas constantes en toda la geometría del reactor, además que el ataque al contaminante se da por la reacción con los radicales hidroxilos. Para tal fin, se quitó la dependencia funcional de la LVRPA con las coordenadas espaciales del reactor y el rendimiento cuántico del proceso fue considerado un parámetro global de activación de la reacción. Topológicamente, la ecuación guarda la misma funcionalidad que el modelo de Zalazar, no obstante, su generalización con esta aproximación permite realizar cálculos policromáticos de manera más efectiva, reflejándose en su capacidad predictiva de sistemas a escala solar. El modelo se presenta en la ecuación (14).

$$r_{DCA} = - \frac{\phi E_g^a}{\frac{1}{2} + \left(1 + K_{kinetic} \frac{\phi E_g^a}{2C_{cat}^2 C_{DCA} - C_{o_2}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

En esta investigación el modelo de Machuca-Martínez y colaboradores (Machuca-Martínez et al, 2008) es acoplado al modelo de transporte molecular de masa del oxígeno del aire por efectos de transferencia de materia, el cuál se presenta más adelante.

Modelo cinético de degradación de DCA con variación estequiométrica del oxígeno

Zalazar y colaboradores (2005b) desarrollaron un modelo teniendo en cuenta el consumo estequiométrico de oxígeno en la degradación.

$$r_{DCA} = - \frac{\|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x})}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + k_1^{obs} \frac{\|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x})}{2S_g^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (15)$$

En esta investigación el modelo con efectos del consumo de oxígeno de Zalazar (2005b) fue extendido bajo el mismo criterio de parámetros isotrópicos globales el modelo de degradación del ácido dicloroacético propuesto por Machuca-Martínez en 2008. La ecuación extendida es:

$$r_{DCA} = - \frac{\phi E_g^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + K_{kinetic} \frac{\phi E_g^a}{2S_g^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

Modelo cinético de consumo de oxígeno

El modelo cinético del consumo del oxígeno en la reacción, se modela usando la ecuación cinética propuesta por Zalazar (2005b) (Ec. 17):

$$r_{O_2} = - \frac{\|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x})}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + k_1^{obs} \frac{\|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x})}{2S_g^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{2k_1^{obs}} S^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2} - \left(\frac{1}{2k_1^{obs}} S^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{1}{2k_1^{obs}} S^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2} + \|\phi\| \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda e_{\lambda}^a(\underline{x}) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

No obstante, presenta la misma limitación física de la ecuación para el DCA, por tanto, aplicando el concepto de parámetros isotrópicos globales constantes, la ecuación (17) fue extendida para generar un modelo aplicable a escala solar (Ec. 18):

$$r_{O_2} = - \frac{\phi E_g^a}{\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + K_{kinetic} \frac{\phi E_g^a}{2S_g^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{2K_{kinetic}} S_g^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2} \quad (18)$$

$$-\left(\frac{1}{2K_{kinetic}}S_g^2C_{cat}^4C_{DCA}-C_{O_2}\right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{1}{2K_{kinetic}}S_g^2C_{cat}^4C_{DCA}-C_{O_2} + \phi E_g^a\right)^{\frac{1}{2}}$$

Modelo de molecular de transporte de masa de oxígeno del aire

El modelo para transporte molecular de masa del oxígeno del aire se formuló considerando un componente pseudo-homogéneo en fase líquida, para aproximar como un sistema de soluto difundente en un medio estancado no difundente. El flujo molar del componente a partir del balance de materia del oxígeno que se transfiere del aire al líquido que desciende en el reactor placa plana en una sola vía se pueden describir en la ecuación (19) en función de los números adimensionales de Sherwood (Ec. 20), Smith (Ec. 21), Reynolds (Ec. 22) y los coeficientes de transferencia de masa (Treybal, 1980).

$$N_{O_2} = r \frac{u\delta}{L_R} (\overline{C_{O_2,L}} - C_{O_2,o}) = K_{L,pr} (C_{O_2,i} - \overline{C_{O_2,L}})_M \quad (19)$$

$$Sh_{pr} = \left[\frac{3}{2\pi} \frac{\delta}{L} Re Sc \right]^{1/2} \quad (20)$$

$$Sh = \frac{K_{L,pr}\delta}{D_{AB}} \quad (21)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (22)$$

$$Re = \frac{4\Gamma}{\mu} = \frac{4r_H\rho u}{\mu} \quad (23)$$

Donde Γ de la Ec. 23 se define como la razón de flujo másico líquido por unidad de ancho de la superficie. También está igualada a la definición de número de Reynolds para un flujo en un canal abierto (Mott, 2006).

Concentración de oxígeno total

La concentración total de oxígeno en el sistema, es una contribución de la concentración estequiométrica inicial más el oxígeno que llega al sistema vía transporte molecular de masa, el cual estará asociado por la capacidad de transferencia:

$$C_{O_2total} = C_{O_2} + \overline{C_{O_2,L}} * \varepsilon \quad (24)$$

Modelo hidrodinámico

La descripción hidrodinámica del sistema se formuló utilizando la teoría de capa límite para una película de líquido descendente (Véase Figura 7). El modelo para la velocidad media y el espesor medio en la película están dados por las ecuaciones (25) y (26), con las condición de frontera ($y = 0, u = 0$) [11, 12]:

$$u = \int_0^y \frac{g \sin \theta (\delta - y)}{\nu + \varepsilon_t} dy \quad (25)$$

$$\delta = 0.135 \left(\frac{\text{Re}^{1.75} \mu^2}{\rho^2 g \sin \theta} \right)^{1/3} \quad (26)$$

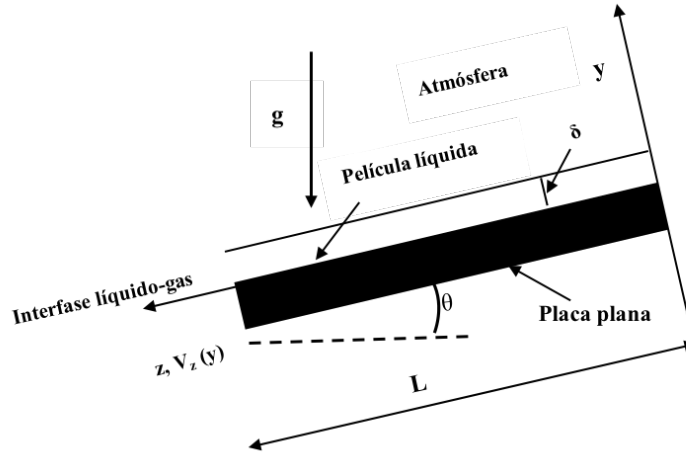


Figura 7. Esquema de la película descendente a lo largo de la placa del reactor.

El enfoque propuesto por Yih y Liu fue aplicado para modelar la viscosidad de remolino de la siguiente manera [13]:

$$\frac{\varepsilon_t}{\nu} = 0.5 + 0.5 \left\{ 1 + 0.64 y^{+2} \frac{\tau}{\tau_w} \left[1 - \exp \left(- \frac{y^+}{25.1} \left(\frac{\tau}{\tau_w} \right)^{0.5} \right) \right] f^2 \right\}^{0.5} \quad (27)$$

Para $y/\delta \leq 0.6$

$$\frac{\varepsilon_t}{\nu} = \frac{\varepsilon_t}{\nu} \Big|_{y/\delta=0.6} \quad (28)$$

Para $0.6 < y/\delta \leq 1$

$$\frac{\tau}{\tau_w} = 1 - \frac{y^+}{\delta^+} \quad (29)$$

$$f = \exp\left(\frac{-1.66y^+}{\delta^+}\right) \quad (30)$$

La ecuación 30 describe un factor de amortiguamiento propio de la turbulencia.

Modelo de Campo Radiante

Modelo de Emisión: La radiación incidente solar sobre el reactor I_0 se calcula utilizando la metodología propuesta por Colina Márquez y Colaboradores (2009; 2010). Se considera radiación solar constante en la dirección axial z del reactor (con radiación UV directa entre 295-384 nm y un 4.1% del total de la radiación solar); con intensidad total de radiación $I_{0,Total}$ fija en $30W/m^2$; la relación entre radiación difusa a directa se consideró constante y se fijó un 75% de transmitancia UV a través de las nubes. La radiación directa y difusa se corrigió por la posición geográfica y tiempo del año, así:

$$\frac{I_{0,direct}}{I_{0,Total}} = 1 - \frac{I_{0,diff}}{I_{0,Total}} = 1 - \frac{4}{3} K_C \cdot h_d \quad (31)$$

Siendo K_C la relación de nubosidad evaluada con respecto a la radiación H recibida en la localización de interés ($K_C=H/H_0$) y h_d la corrección de energía difusa a total:

$$h_d = 1 - \frac{H_d}{H_0} = \begin{cases} 0.01 & \text{for } K_C \leq 0.17 \\ -0.188 + 2.272K_C - 9.473K_C^2 + 21.856K_C^3 - 14.648K_C^4 & 0.17 < K_C \leq 0.80 \end{cases} \quad (32)$$

$$H_0 = 24 \frac{S}{\pi} E_0 [h_a - \tan(h_a)] \sin(\phi) \sin(\varpi) \quad (33)$$

$$E_0 = 1 + 0.033 \cos \eta_{dy} \quad (34)$$

$$\varpi = 0.006918 - 0.399912 \cos(\eta_{dy}) + 0.070257 \sin(\eta_{dy}) - 0.006758 \cos(2\eta_{dy}) + 0.000907 \sin(2\eta_{dy}) - 0.002697 \cos(3\eta_{dy}) + 0.00148 \sin(3\eta_{dy}) \quad (35)$$

$$\eta_{dy} = \frac{2\pi d_y}{365} \quad (36)$$

$$h_a = \arccos(-\tan \phi \tan \varpi) \quad (37)$$

Donde ϕ es la latitud geográfica, η_{δ} es la fracción del año para el día d_y expresada como ángulo (ejm. $d_y = 1$ para 01 de enero), $\tilde{\omega}$ es el ángulo de declinación y h_a la hora solar angular. H_0 es la radiación solar global calculada para un día claro soleado, E_0 un factor de corrección de excentricidad y S la constante solar ($S= 1.367 \text{ KWh/m}^2$).

Modelo de adsorción-Scattering

El SFM-HG modificado por Acosta et al (2016) permite calcular la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, LVRPA (Ec. 38):

$$\frac{LVRPA}{I_o} = \left[\left(\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} \right) e^{(-r_p/\lambda\omega_{corr})} + \gamma \left(\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} \right) e^{(r_p/\lambda\omega_{corr})} \right] x \left(\lambda\omega_{corr}\omega_{corr}(1 - \gamma) \right)^{-1} \quad (38)$$

Las consideraciones se tomaron de Otálvaro-Marín (2014) para un reactor placa plana. La LVRPA es función de los coeficientes de scattering (Ec. 39) y absorción (40) del fotocatalizador. El SFM requiere de un parámetro de corrección, que incluye las probabilidades de las direcciones de los fotones (Ec. 41) (Acosta et al, 2016):

$$\langle \sigma^* \rangle = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \sigma_{\lambda}^* I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda) d\lambda} \quad (39)$$

$$\langle \kappa^* \rangle = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \kappa_{\lambda}^* I(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I(\lambda) d\lambda} \quad (40)$$

$$\omega_{corr} = \frac{b}{a} \quad (41)$$

$$a = 1 - \omega p_f - \frac{4\omega^2 p_s^2}{(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s)} \quad (42)$$

$$b = \omega p_b + \frac{4\omega^2 p_s^2}{(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s)} \quad (43)$$

$$\lambda_0 = \frac{1}{\beta C_{cat}} \quad (44)$$

$$\lambda_{\omega_{corr}} = \frac{\lambda_0}{a\sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} \quad (45)$$

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} e^{(-2\tau_{app})} \quad (46)$$

$$\tau_{app} = \tau a \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} \quad (47)$$

$$\tau = \frac{\delta}{\lambda_0} \quad (48)$$

Esto se acopla al balance de materia y a las ecuaciones cinéticas que describen la degradación del contaminante y del consumo de oxígeno. El transporte molecular de masa de los reactivos, en este caso del oxígeno, se desarrolla en función de los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt. Además, se ensamblaron con un modelo hidrodinámico que describe la turbulencia de la película que desciende en la placa (Castilla, et al, 2016).

5. Resultados, Análisis y Discusión

5.1 Burbujeo de Aire

La Tabla 5 muestran los resultados para la saturación del oxígeno a las condiciones térmicas e hidrodinámicas de operación.

Tabla 5. Pruebas de porcentajes de saturación de oxígeno en el tanque de tratamiento.

Arreglos	%Saturación Teórica	%Sat. Experimental	[O ₂] disuelto (mg/L)
Sin accionar la bomba	--	79	5.72
Bombeo sin aireadores	90	91	6.14
1 Aireador	94	93	6.29
2 Aireadores	96	98.6	6.78
3 Aireadores	100	101.3	7.17
4 Aireadores	110	107.2	7.50

Teóricamente se esperaba obtener porcentajes de saturación de 90 (sin aireadores, saturación a la temperatura ambiente), 94, 96, 100 y 110%, sin embargo, las condiciones de mezcla en el tanque de reciclo, los efectos atmosféricos, la turbulencia de flujo del sistema y el flujo de aire no controlado en los burbujeadores generaron fluctuaciones del set-point esperado. No obstante, los resultados obtenidos experimentalmente para la saturación tienen discrepancias menores a 2.5%, por lo cual no se consideran influyentes para la experimentación. Los efectos de bombeo son realmente importantes (79% sin bombeo a 91% con el flujo ajustado en la bomba) y ratifican la influencia de la transferencia de masa del oxígeno del aire por efectos de turbulencia del sistema reactivo. Se establece entonces que la hidrodinámica de flujo afecta directamente el desempeño del proceso. Estos efectos son importantes en las capturas de carga de los electrones fotogenerados, beneficiando la oxidación, la producción de radicales hidroxilo y por tanto la eficiencia de la reacción fotocatalítica sobre el contaminante (Turchi y Ollis, 1990).

5.2 Hidrodinámica de flujo

Se consideró la placa plana del reactor como un canal abierto. Para las condiciones de caudal en las que se trabajó, el número de Reynolds es 3276.04 que está dentro del régimen de turbulencia ya que el régimen de transición inicia a partir de 500 y de turbulencia a partir de 2000 (Mott, 2006).

El espesor de placa se calculó a partir de una función que incluye el régimen de flujo y el ángulo de inclinación del reactor. El valor medido experimentalmente fue aproximadamente 2 mm y el calcu-

lado (Ec. 26) es de 1.67 mm, se puede afirmar que el modelo describe satisfactoriamente el valor experimental. En la Figura 8 se presenta el perfil hidrodinámico del fluido en la placa.

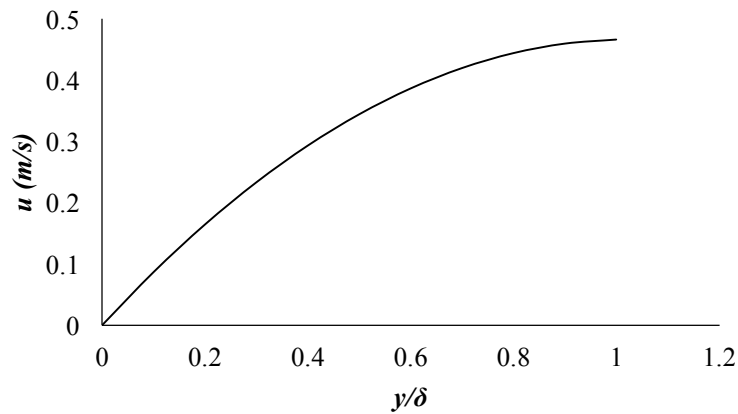


Figura 8. Perfil hidrodinámico de la película que desciende a lo largo de la placa plana.

Cuando se desarrolla el perfil de velocidades completo del líquido que desciende en la placa de vidrio se alcanza una velocidad de aproximadamente 0.47 m/s. El valor teórico calculado con la ecuación (25) fue de 0.53 m/s, lo que garantizó la validez del modelo para los cálculos de simulación en el análisis cinético. La hidrodinámica de flujo afecta directamente el desempeño de los perfiles de energía radiante (Machuca-Martínez et al, 2016), puesto que influye en los efectos asociados a la mezcla perfecta y la suspensión de partículas en el fluido, garantizando un adecuado contacto de los fotones en cualquier punto de la capa límite hidrodinámica y fotónica (Otalvaro-Marín et al, 2014).

5.3 Campo radiante

Radiación solar incidente. La radiación incidente, que llega a todo el sistema fotocatalítico fue medida experimentalmente por el radiómetro tomando por cada experimento un valor medio para 3 horas de operación y validada con el modelo matemático de emisión (ecuaciones 31 a 37). Los resultados son consistentes con el mapa de radiación media solar reportados por el IDEAM, Figura 9 (Machuca-Martínez et al, 2016).

Tabla 6. Valores promedios de la radiación incidente por prueba (W/m²).

Saturación de oxígeno (%)	Energía Acumulada Experimental (KW/m ²)	Energía Calculada (KW/m ²)	Acumulada
90	11.7	13	
94	14.5	15	
96	12.6	14	
100	14.7	15	
110	16.7	17	

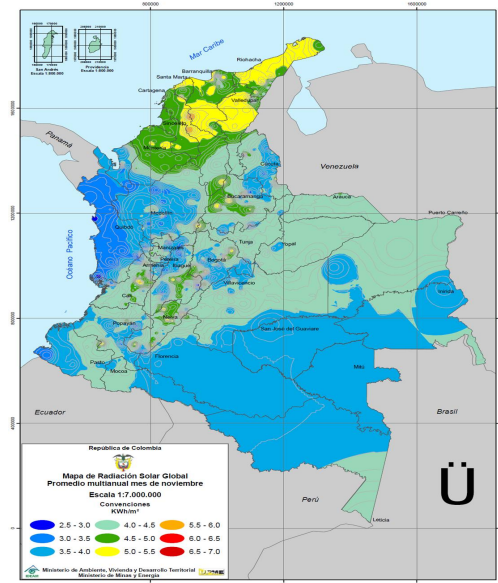


Figura 9. Mapa de radiación solar media total en Colombia. Adaptada de: Machuca-Martínez et al, 2016.

Los resultados obtenidos para la radiación solar incidente medidos experimentalmente y calculados vía simulación muestran variaciones de la energía acumulada por los diferentes experimentos, debido a las condiciones atmosféricas. Esta limitación implica que para días claros y soleados, la acumulación de energía es más rápida, los tiempos de tratamiento más cortos, pero los porcentajes de degradación de los contaminantes son más altos (Ochoa, 2015). Malato y colaboradores (1999) propusieron una estandarización de la radiación solar para sistemas a gran escala, tomando como base una radiación estándar media global acumulada de 30W/m² (Ecs. 49 y 50):

$$t_{30W,i} = t_{30W,i-1} + \Delta t_n \frac{UV V_R}{30 V_T} \quad (49)$$

$$\Delta t_n = t_i - t_{i-1} \quad (50)$$

Aunque esta ecuación es ampliamente utilizada (Machuca et al, 2016), no permite la corrección por las variaciones atmosféricas. Para poder comparar los datos cinéticos en una misma unidad de medida, en esta investigación se propone una modificación simple, tomando las derivadas de la concentración del contaminante en función del tiempo y cambiando por regla de la cadena en función de la energía acumulada, como se muestra en la ecuación (51):

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \left(\frac{dC_i(t)}{dQ(t)} \right) \left(\frac{dQ(t)}{dt} \right) \quad (51)$$

Donde las variaciones de $Q(t)$ en función del tiempo, son las pendientes de las curvas $Q(t)$ vs t (véase Figura 10).

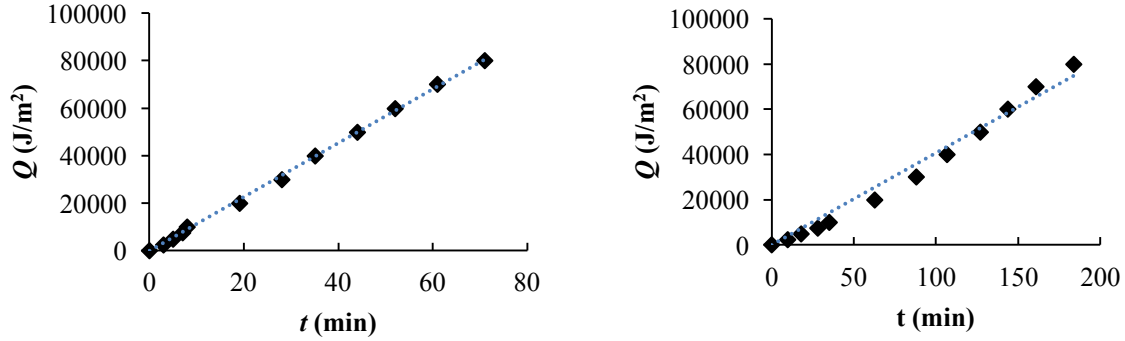


Figura 10. Comparación día soleado (izq.) con día nublado (der.).

Las pendientes de las curvas de radiación acumulada son lineales y sin fluctuación para día claro y soleado (Figura 10 izquierda), en tiempos bajos de operación. En día nublado (Figura 10 derecha) se presentan fluctuaciones de acumulación y los tiempos de opera La modificación de la Ec. (51) permite una extensión del balance de masa en función de la pendiente de la radiación con respecto al tiempo. Reemplazando la Ec. (11) en la Ec. 51, el balance de materia se expresa así:

$$\frac{dC_i(t)}{dQ(t)} = \frac{1}{Q^*} \frac{V_R}{V_T} \langle r_i(x, t) \rangle_{L_R} \quad (52)$$

Donde Q^* es la pendiente que se obtiene al relacionar los datos de radiación acumulada con el tiempo empleado en cada prueba.

Energía Absorbida-Estimación de la LVRPA: El modelo de campo radiante es independiente del desempeño cinético del reactor. Los parámetros del modelo de velocidad de reacción (Ec. 16 y Ec.18) son desacoplados de la velocidad volumétrica de absorción de fotones, LVRPA (Colina-Márquez et al, 2009), por tanto, es posible estimar este parámetro en función de la carga de catalizador y la radiación solar incidente obtenida anteriormente, usando las ecuaciones (38 a 48), implementadas para el reactor de placa plana. Los parámetros calculados para la estimación de la LVRPA con el SFM-HG se presentan Tabla 7 para el $\text{TiO}_2\text{-P25}$, con una concentración de 0.35 g/L

y con probabilidades p_b , p_f y p_s de la función de fase HG de 0.71, 0.11 y 0.045 respectivamente (Acosta-Herazo et al, 2016).

Tabla 7. Propiedades ópticas del fotocatalizador usado.

Parámetro		Valor
Coefficiente de scattering	$\langle\sigma^*\rangle \times 10^{-4}$	$5.42 \text{ cm}^2/\text{g}$
Coefficiente de absorción	$\langle\kappa^*\rangle \times 10^{-3}$	$2.87 \text{ cm}^2/\text{g}$
Coefficiente de extinción	$\beta \times 10^{-4}$	$5.71 \text{ cm}^2/\text{g}$
Scattering albedo	ω	0.95
Scattering albedo corregido	ω_{corr}	0.87

La Figura 11, representa el perfil de la LVRPA obtenido para la placa plana para 0.35, 0.1 y 0.01 g/L de carga de catalizador (izquierda), y su desempeño comparado con el CPC (derecha).

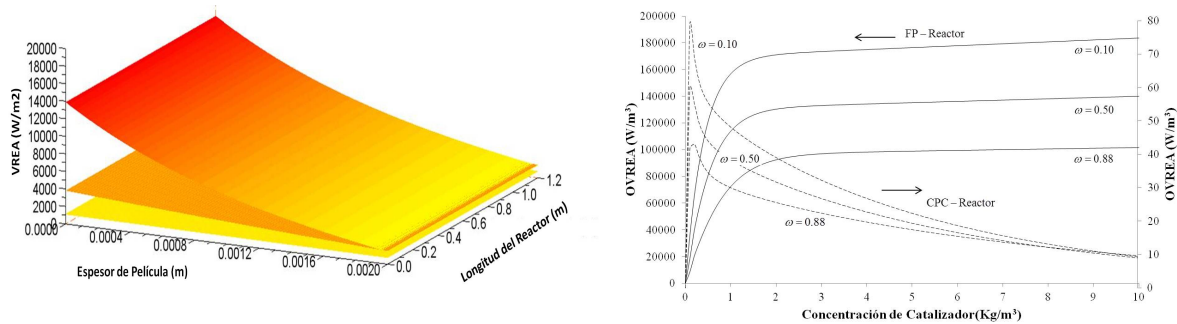


Figura 11. Perfil de la LVRPA en el reactor de placa plana. Derecha: LVRPA a 0.35 g/L (superior), 0.1 g/L (medio) y 0.01 g/L (inferior). Izquierda: OVRPA en función de carga de catalizador para reactor CPC y Placa Plana (Adaptada de Machuca-Martínez et al, 2016)

La simulación mostrada en la Figura 11, evidencia la disponibilidad de energía radiante en el Reactor Placa Plana. Como es de esperar para concentraciones más altas de catalizador, la energía radiante es más alta y por tanto la probabilidad de activación del catalizador es mayor y así mismo su eficiencia en el desempeño en el ataque de radicales hidroxilo (Mueses et al, 2015). Sin embargo, incrementos superiores a 2.0 g/L generan apantallamiento y por tanto la eficiencia global disminuye. Esto se puede ver en la Figura 11 (derecha), donde se ha comparado el desempeño del placa plana con el CPC a diferentes condiciones de albedo y cargas de catalizador. Desde el punto de vista óptico, el placa plana es más eficiente que el CPC (Machuca-Martínez et al, 2016).

5.4 Estimación de Parámetros Ajustables

El modelo de velocidad de reacción para el ácido dicloroacético con consumo de oxígeno (ecuaciones 16, 18 a 23) tiene en su estructura dos parámetros ajustables: Φ y $K_{kinetic}$. El primer término obedece al rendimiento cuántico efectivo (Mueses et al, 2013), el cual representa el número de moles globales transformadas por unidad de energía radiante absorbida y es el parámetro de la velocidad de reacción en la etapa primera de activación. El segundo término es la constante global de cinética específica de la reacción independiente del campo radiante, que es una función fuerte de la velocidad de degradación del contaminante y del consumo de oxígeno.

Para cuantificar los parámetros ajustables, se estableció un algoritmo que inicia con la definición de todas las variables constantes de las ecuaciones de los modelos. La siguiente función objetivo fue usada para el ajuste (Ec. 53)

$$FO = \sum(C_{DCA,exp} - C_{DCA,cal})^2 + \sum(C_{O_2,exp} - C_{O_2,cal})^2 \quad (53)$$

El método de optimización de Nelder y Mead (Otalvaro et al, 2014), fue aplicado a la función objetivo, con el fin de encontrar los valores óptimos, acoplado al algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden. Se estableció una tolerancia numérica de 10^{-7} para los errores de discrepancia de las variables Φ y $K_{kinetic}$. Esquemáticamente el algoritmo se muestra en la Figura (12).

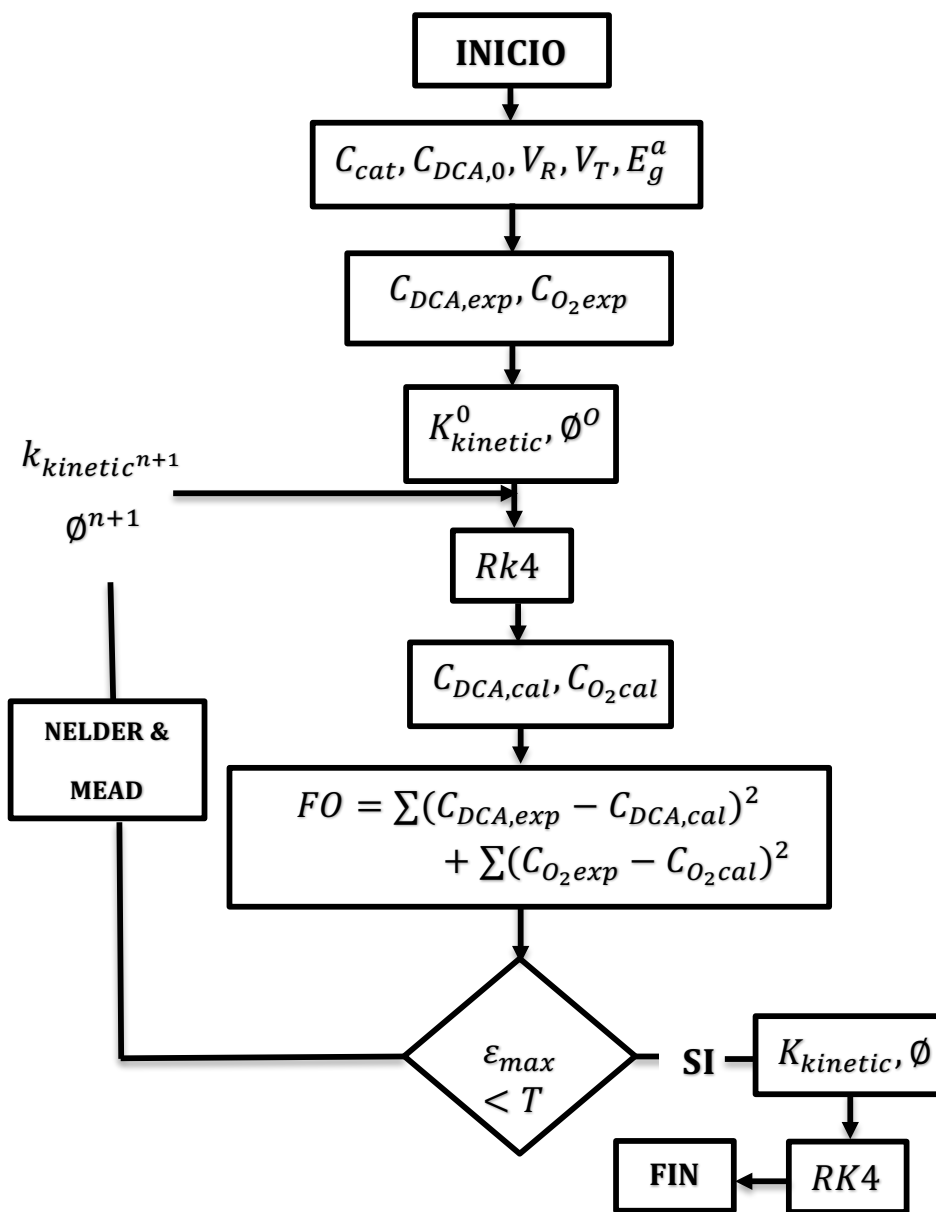


Figura 12. Algoritmo para ajuste de parámetros.

El valor medio obtenido de los parámetros ajustables fue de 0.63 (mol/Einstein) para el rendimiento cuántico efectivo y $2.0 \cdot 10^{-10}$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^2_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{cm}^{-11}$) para la constante cinética de velocidad de reacción (Tabla 8).

Tabla 8. Parámetros ajustables de las pruebas de degradación del ácido dicloroacético con oxígeno constante.

Prueba	ϕ <i>mol/einstein</i>	$K_{kinetic} \times 10^{10}$ <i>mol g²s/cm⁻¹¹</i>	R^2
Libre (91%)	0.63	1.80	0.997
93%	0.66	0.80	0.989
98.6%	0.60	2.00	0.999
101.3%	0.62	1.05	0.998
107.2%	0.63	1.75	0.996
Promedio	0.63 ± 0.03	1.41 ± 0.60	-

Los parámetros obtenidos son similares en orden de magnitud a los reportados en la literatura para degradación de DCA con TiO₂-P25 a condiciones similares de operación (Zalzar et al, 2005a, b; Machuca et al, 2008; Mueses et al, 2013).

La Figura 13 muestra la predicción de datos experimentales de degradación de DCA para 120 ppm, carga de catalizador de 0.35 g/L en un nublado en función del tiempo de tratamiento estándar, para el sistema libre sin presencia de aireadores (91% de saturación natural). Con este resultado se valida el algoritmo de ajuste de parámetros. El error global medio del modelo es inferior al 0.5% con un R^2 de 0.9999.

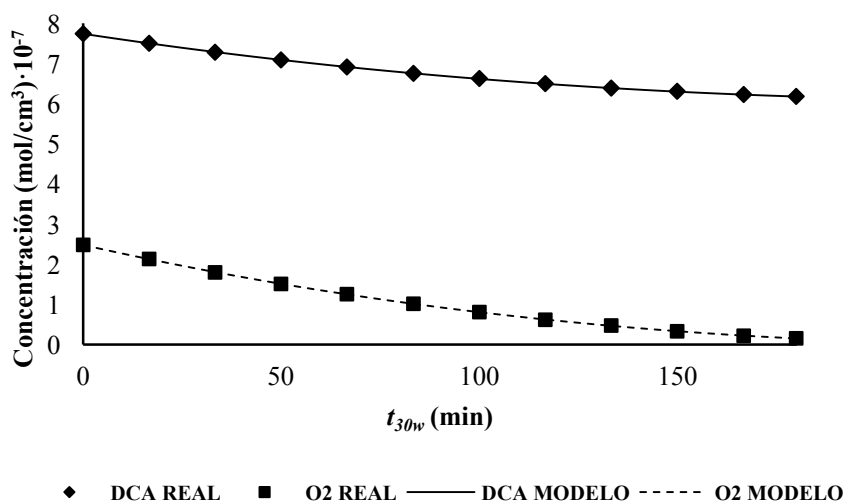


Figura 13. Validación del modelo y algoritmo de ajuste de parámetros.

Estos resultados permiten corroborar la robustez del algoritmo de solución propuesto no solo para los ajustes de parámetros sino también para la predicción de los datos experimentales descritos con los modelos cinéticos de degradación del ácido dicloroacético y de consumo de oxígeno. Las dis-

crepancias obtenidas son cercanas a cero para los datos experimentales tomados a escala piloto solar (menores al 0.5%).

5.5 Efecto del transporte molecular de masa del oxígeno en la cinética del sistema

La oxidación del ácido dicloroacético en presencia de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ genera un alto consumo oxígeno disuelto en la reacción (Sagawe et al, 2010). Esto se evidencia en la Figura 13 donde se aprecia la disminución de la concentración del O_2 durante la reacción fotocatalítica. Para complementar este resultado, se realizó una evaluación teórica de su comportamiento simulando el oxígeno estequiométrico consumido en la reacción, la cual se presenta en la Figura 14 considerando idealmente un reactor aislado para el aire.

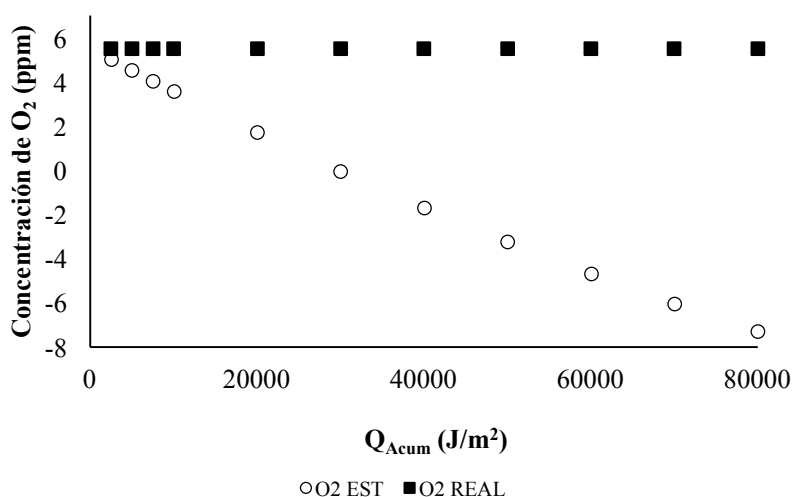


Figura 14. Comportamiento del oxígeno estequiométrico (simulado) con oxígeno medido experimentalmente en la degradación de DCA.

Para establecer los efectos del transporte molecular del oxígeno sobre la cinética de degradación del contaminante, la Figura 14 compara el desempeño entre datos experimentales de oxígeno medido en la reacción, sin presencia de aireadores al 91% de saturación, y datos de simulación del consumo estequiométrico del oxígeno evaluado con el modelo matemático sin transporte molecular del oxidante (Ecuaciones 16, 18, 25-52), en función de la energía acumulada en un día claro y soleado, concentración de ácido dicloroacético de 120 ppm y concentración de catalizador de 0.35 g/L. Para energías acumuladas de 30.000 J/m^2 teóricamente el oxígeno disuelto del aire se habrá consumido y, por tanto, la reacción sería truncada. Sin embargo, en las pruebas experimentales reales este reactivo se mantuvo prácticamente constante, lo cual se considera que es debido al transporte molecular de masa del aire al sistema. Resultados similares de medición de oxígeno disuelto en el sistema para

reactores a gran escala fueron obtenidos por Mueses y colaboradores en 2013 y Machuca y colaboradores en 2008.

El hecho de que el oxígeno permanezca constante permite mantener el sistema con suficiente agente oxidante necesario para realizar la reacción hasta la degradación final, esto es beneficioso desde el punto de vista económico porque evita el uso de adiciones de peróxido de hidrogeno, compuesto típicamente usado como oxidante para incrementos de la velocidad de reacción (Malato et al, 2013). La presencia de aireadores mejora las condiciones en exceso de la reacción de oxidación por lo tanto la velocidad de degradación se incrementa. Para el caso de la placa plana y el volumen de operación empelado (30 L), el transporte molecular del aire es suficiente para mantener las condiciones adecuadas de la reacción, sin embargo, para reactores tubulares tipo CPC (más eficientes y prácticos para aplicaciones a gran escala) (Colina-Márquez et al, 2009), el agotamiento del oxidante puede ser crítico para longitudes de tubos grandes (Malato et al, 2016) o tiempos de residencia altos. En esos casos los burbujeadores de aire son un requerimiento obligado para una operación óptima y unas eficiencias fotónicas altas en el sistema reactivo (Mueses et al, 2013).

La cuantificación teórica del oxígeno molecular transferido del aire se realizó usando las ecuaciones 19 a 24 y fue validado con las discrepancias globales de los datos de simulación estequiométrica y medidos, reportados en la Figura 14. Los valores de las relaciones adimensionales en función de Reynolds, Schmith y Sherwood obtenidos mediante mediciones experimentales permitieron calcular el transporte molecular de masa de oxígeno y con esto obtener un valor teórico de concentración que se puede transferir a la placa. La Figura 15 muestra las concentraciones que se pueden transferir a la placa para la prueba libre (91% de saturación).

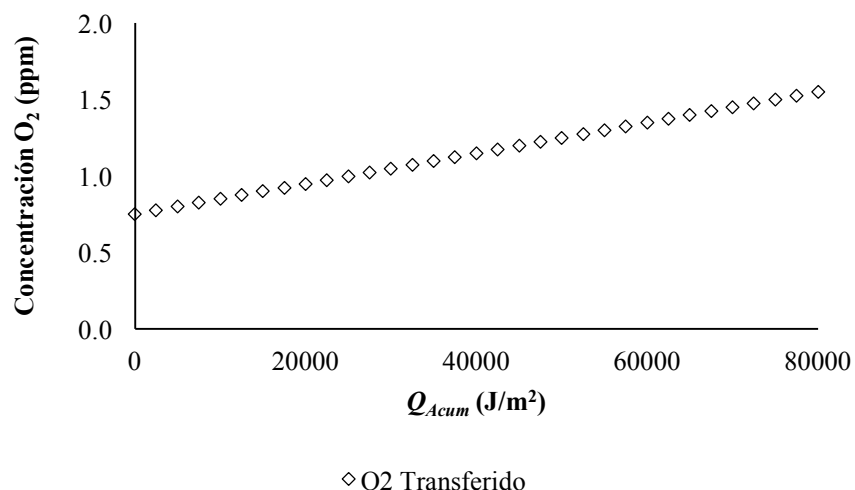


Figura 15. Concentración oxígeno transferido por transporte molecular.

5.6 Degradación de ácido dicloroacético a escala piloto asistida con radiación solar natural

La presencia de los aireadores en el sistema de reacción garantizó que la transferencia de masa del oxígeno del aire mantuviese la concentración del oxidante constante durante la degradación fotocatalítica heterogénea en presencia de TiO₂-P25 y radiación solar natural. En la Figura 16 se muestran los desempeños cinéticos de los datos experimentales y simulados con el modelo matemático implementado en esta investigación. La Tabla 9 resume los porcentajes de degradación obtenidos para cada prueba experimental y las eficiencias fotónicas globales del proceso calculadas usando la ecuación (54) (Mueses y Machuca, 2012).

$$\eta = \frac{\langle R_i \rangle_{Reactor}}{LVRPA} \quad (54)$$

Tabla 9. Porcentaje de degradación fotocatalítica heterogénea de DCA a diferentes condiciones de porcentaje de saturación de oxígeno

%Saturación O ₂	%Degradación DCA	$\eta \cdot 10^3$ (mol/(W·m ³))
93	59.20	4.23
98.6	69.10	4.94
101.3	76.77	5.48
107.2	80.04	5.72

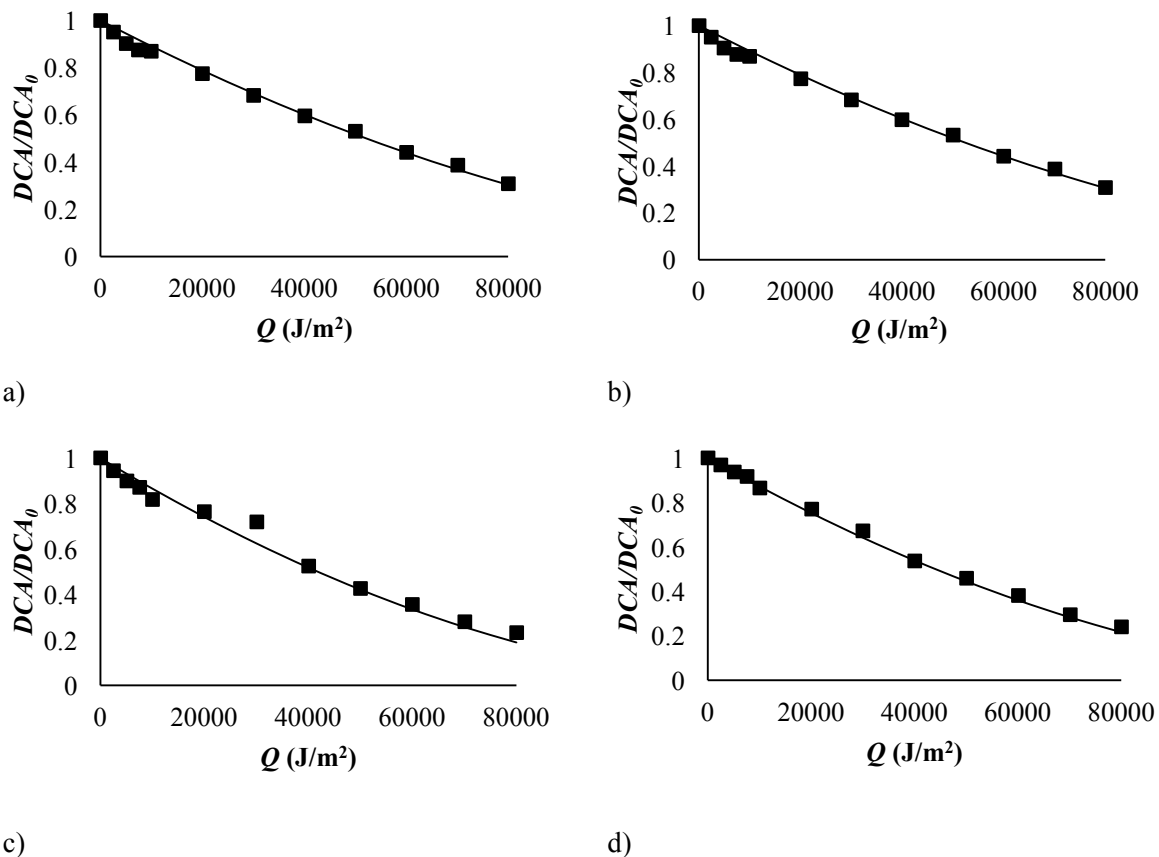


Figura 16. Degradación de ácido dicloroacético en un reactor de placa plana inclinada en presencia de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, radiación solar natural y diferentes porcentajes de saturación de oxígeno molecular transferido del aire: a) 93%, b) 98.6%, c) 101.3%, y d) 107.2% de saturación de O_2 .

El efecto de la sobresaturación de oxígeno molecular a partir de aire genera mejoras apreciables en el sistema de reacción. Se obtienen porcentajes de degradación mucho más altos para los sistemas sobresaturados (Tabla 7). Esto se ve reflejado en las eficiencias fotónicas globales por efectos directos de la preponderancia de la captura de cargas. Mientras que los huecos generados reaccionan con el agua y con los iones hidroxilos, los electrones que se encuentran en exceso reaccionan con el oxígeno y forman los radicales superóxidos e incluso pueden formar peróxido de hidrógeno (García-Fernández et al, 2014). La presencia de sobresaturación del oxígeno con aireadores disminuye la probabilidad que los pares electrón – hueco se recombinen o que los electrones sean capturados por especies adsorbidas en el fotocatalizador inhibiendo la producción de los radicales hidroxilo.

Las cinéticas presentadas en la Figura 16 muestran que el desempeño de la velocidad de degradación es un fenómeno que depende de la transferencia de oxígeno del aire. El transporte de masa molecular de oxígeno al sistema es fundamental en el proceso de homogenización del sistema reactivo, así como su función directa en el consumo del oxidante. Un agotamiento de éste en la reacción

frenaría por completo la cinética de degradación. Los consumos de O₂ molecular estequiométrico son compensados con el transferido del aire.

El DCA presenta velocidades de reacción altas para energías acumuladas estándar en tiempos de tratamiento menores a 80 minutos (Fig. 10 y Fig. 16) para días claros y soleados. Estas se deben a la disponibilidad de fotones que activan la superficie del catalizador (la alta disponibilidad fotónica en el placa plana es una garantía de alta activación, Fig. 11) y al mecanismo de ataque simultaneo sinérgico de huecos fotogenerados (h⁺) y radicales hidroxilo al ion dicloroacetato disociado en la fase acuosa (Zalazar et al, 2005; Inanova et al 2016; Dillet et al, 1999). Para el pH de operación (3.2) mucho menor al ZPC del TiO₂-P25 utilizado (6.8) (Mueses et al., 2013) las diluciones de DCA tienen alta actividad fotocatalítica por la presencia de dos vías de reacción. La primera es el ataque directo del ion dicloroacetato, formando radical dicloroacetato que por descarboxilación forma CO₂ y radicales diclorometil. Estos reaccionan con oxígeno molecular adsorbido en la superficie del catalizador formando el radical diclorometilperoxil. Estas dos moléculas combinadas forman peróxido de hidrogeno y fosgeno. El H₂O₂ incrementa las capturas de carga de los electrones beneficiando la formación de radicales hidroxilo y el fosgeno se hidroliza para mineralizar a HCl y CO₂ (Zalazar et al, 2005). La segunda vía es la oxidación avanzada por ataque de radicales hidroxilo (Sagawe et al, 2010, Dillet et al, 1999). Aunque los mecanismos de reacción son intrínsecos a la naturaleza del reactivo y su degradación en presencia de TiO₂ y no dependen directamente de la geometría de reacción, el efecto de la trayectoria fotónica dentro del espacio fase de reacción y su disponibilidad global de energía son fundamentales para los procesos de activación, generación de duplas electrones-hueco y radicales hidroxilo (Malato et al 2015).

Finalmente, se puede apreciar que el modelo matemático y el algoritmo de solución propuesto para este estudio cinético son altamente eficientes y robustos, con lo cual se pueden realizar a futuro escalamientos del sistema con este compuesto u otros contaminantes. Los porcentajes de error global obtenidos son menores al 1% en todos los casos evaluados.

6. Conclusiones

Se obtuvieron datos experimentales acertados de degradación de ácido dicloroacético en función de la saturación inicial de oxígeno disuelto a la temperatura de operación. Las pruebas mostraron que, el suministro del oxígeno molecular del aire por burbujeo afecta la velocidad de la reacción, favoreciendo la misma para valores sobre saturados (mayores al 100%). Para la experimentación sin uso de burbujeadores para similares condiciones de energía acumulada, se obtuvieron los más bajos porcentajes de degradación del contaminante. Para mayor cantidad de oxidante, los electrones fotogenerados son atrapados, se evita la recombinación y se aumenta la producción de radicales hidroxilos.

Se cuantificó teóricamente el oxígeno estequiométrico consumido y se obtuvo que la presencia del oxidante en el sistema de reacción es debido al transporte molecular directo del oxígeno del aire, por lo cual, la aireación y burbujeo son necesarias, sobre todo en sistemas a escala piloto solar.

El modelo cinético para el ácido dicloroacético, el consumo de oxígeno y las ecuaciones de transporte molecular de masa para el oxidante, implementados en esta investigación permitieron describir con errores menores al 1% las cinéticas de degradación de DCA a las condiciones reales en presencia de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y radiación solar natural. Cuando se integra el efecto estequiométrico y de transferencia para el oxígeno, las curvas de simulación ajustan satisfactoriamente a los datos de eliminación del contaminante.

El algoritmo solución implementado es altamente robusto y estable tanto para los ajustes de los parámetros cinéticos como para las simulaciones del sistema. Los parámetros ajustables y la velocidad volumétrica de absorción de fotones se pueden expresar como parámetros isotrópicos globales constantes y el mecanismo de ataque por medio de radical hidroxilo fotogenerados es el correcto para determinar cinéticas en fotocatalisis heterogénea solar.

7 Referencias

- Alfano, O., Cabrera, M. & Cassano, A., 1997. Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack. I. Reactions kinetics formulation with explicit photon absorption effects. *Journal of Catalysis*, Volumen 172, pp. 370-379.
- Alfano, O., Negro, A., Cabrera, M. & Cassano, A., 1995. Scattering effects produced by inert particles in photochemical reactors. 1. Model and experimental verification. *Industrial and Engineering Chemical Research*, Volumen 34, pp. 488-499.
- Arrieta, R. & Guerra, M., 2012. Modelado de un reactor fotocatalítico heterogéneo solai con TiO₂ para el tratamiento de efluentes contaminados con residuos farmacéuticos. *Tesis de pregrado, Programa de Ingeniería Química, Universidad del Cartagena, Colombia*.
- Assadi, A., Bouzaza, A. & Wolberta, D., 2012. Photocatalytic oxidation of trimethylamine and isovaleraldehyde in an annular reactor: Influence of the mass transfer and the relative humidity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volumen 236, pp. 61-69.
- Ballari, M., Alfano, O. & Cassano, A., 2010. Mass transfer limitations in slurry photocatalytic reactors: Experimental validation. *Chemical Engineering Science*, Volumen 65, pp. 4931-4942.
- Ballari, M., Brandi, R., Alfano, O. & Cassano, A., 2008. Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions I. Concentration profiles in the bulk. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 136, pp. 50-65.
- Blanco, J., 2005. El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. En: *Proyecto Solar Safe Water*. Iguazú-Misiones-Argentina: s.n.
- Blanco, J. y otros, 2001. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. En: M. A. Blesa, ed. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. La Plata-Argentina: CYTED.
- Boulingueza, B., Bouzaza, A., Merabet, S. & Wolbert, D., 2008. Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volumen 200, pp. 254-261.
- Cabello, S., 2000. Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO₂ modificado con metales de transición y sulfato. *Tesis doctoral, Universidad de Málaga, Málaga-España*.
- Cassano, A. & Alfano, O., 2000. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalysis reactors. *Catalysis Today*, Volumen 58, pp. 167-197.
- Chen, D. & Ray, A., 1998. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Wat. Res.*, Volumen 32, pp. 3223--3234.

- Chen, D. & Ray, A., 1999. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volumen 23, pp. 143-157.
- Colina-Márquez, J., 2009. Aplicabilidad de la fotocatalisis heterogénea como alternativa complementaria en el acople con un sistema biológico para la eliminación de pesticidas. *Tesis de doctor en ingeniería, Universidad del Valle, Cali-Colombia*.
- Colina-Márquez, J., Machuca-Martínez, F. & Li Puma, G., 2009. Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in an pilot-scale solar CPC reactor: Photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field. *Environmental Science & Technology*, 43(23), pp. 8953-8960.
- Doménech, X., Jardim, W. & Litter, M., 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Buenos Aires: s.n.
- Garcés, L., Mejía, E. & Santamaría, J., 2004. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, Volumen 1, pp. 83-92.
- García-Fernández, I., Fernández-Calderero, I., Polo-López, M. & Fernández-Ibáñez, P., 2014. Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catal. Today*, in press.
- García, O. & Kichi, T., 2010. Fotodegradación heterogénea de ácido dicloroacético en un reactor solar de placa plana. *Tesis de pregrado en ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia*.
- Guzmán, K. & Castilla, D., 2012. Diseño, construcción y evaluación de un reactor fotocatalítico solar de placa plana para degradar ácido tereftálico. *Tesis de pregrado, Programa de Ingeniería Química, Universidad del Cartagena, Colombia*.
- Li Puma, G. & Brucato, A., 2007. Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models. *Catalysis Today*, Volumen 122, pp. 78-90.
- Liang, H., Li, X., Yang, Y. & Sze, K., 2008. Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3-dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films. *Chemosphere*, Volumen 73, pp. 805-812.
- Li, D. y otros, 2011. Process intensification of heterogeneous photocatalysis with static mixer: Enhanced mass transfer of reactive species. *Catalysis Today*, Volumen 175, pp. 322-327.
- Machuca, F., Mueses, M. & Colina, J., 2008. Degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético al aplicar un campo de radiación de baja energía. *Ingeniería y Desarrollo*, Volumen 24.
- Manahan, S., 2007. *Introducción a la Química Ambiental*. Primera ed. México: Editorial Reverte.

- Mott, R., 2006. *Mecánica de Fluidos*. Sexta ed. México: Pearson Educación .
- Mueses, M., 2007. Modelo de rendimiento cuántico y campo de radiación para la determinación de cinética de reacciones fotocatalíticas heterogéneas. *Tesis de maestría en ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, Cali-Colombia*.
- Mueses, M., Machuca-Martínez, F. & Camargo-Amado, R., 2014. Modelado y simulación de la degradación fotocatalítica heterogénea de 4-clorofenol en un reactor CPC a escala piloto. *Información Tecnológica*, 25(6), pp. 67-76.
- Mueses, M., Machuca-Martínez, F. & Colina-Márquez, J., 2008. Determination of quantum yield in a heterogeneous photocatalytic system using a fitting-parameters model. *J. Adv. Oxid. Technol.*, Volumen 11, pp. 42-48.
- Mueses, M., Machuca-Martínez, F. & Li Puma, G., 2013. Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors. *Chemical Engineering Journal*, Volumen 215-216, pp. 937-947.
- Otálvaro-Marín, L., Mueses, M. & Machuca-Martínez, F., 2014. Boundary layer of photon absorption applied to heterogeneous photocatalytic solar flat plate reactor design. *International Journal of Photoenergy*, Volumen 2014, p. 8.
- Petro, J. & García, K., 2012. Evaluación del modelo y simulación de un reactor fotocatalítico solar de placa plana aplicado a la descontaminación de efluentes agroindustriales. *Tesis de pregrado, Programa de Ingeniería Química, Universidad del Cartagena, Colombia*.
- Treybal, R., 1980. *Operaciones de transferencia de masa*. Segunda ed. México: Mc Graw Hill.
- Wang, Y. & Hong, C., 2000. TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Wat. Res.*, 34(10), pp. 2791-2797.
- Yih, S. & Liu, J., 1983. Prediction of heat transfer in turbulent falling liquid films with or without interfacial shear. *AIChE Journal*, Volumen 29, pp. 903-909.
- Zalazar, C., Martín, C. & Cassano, A., 2005b. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid. *Chemical Engineering Science*, Volumen 60, pp. 4311-4322.
- Zalazar, C., Romero, R., Martín, C. & Cassano, A., 2005a. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid. *Chemical Engineering Science*, Volumen 60, pp. 5240-5254.