

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**

Determinación de la Eficiencia de Tres Concentradores Solares Utilizados en la Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Disueltos en Agua.

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
ÁREA INGENIERÍA AMBIENTAL**

P R E S E N T A

LEÓNIDAS ARMANDO PÉREZ ESTRADA



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

Índice de figuras	ix
Índice de tablas	xii
Nomenclatura	xiii
Resumen	xv
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Química Solar	1
1.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación	6
1.3 Tratamiento de aguas por medio de fotocatalisis	8
1.4 Concentradores solares utilizados en tratamiento de aguas	10
1.5 Actinometría Química	15
1.6 Objetivos	16
2. RADIACIÓN SOLAR Y FOTOCATÁLISIS	
2.1 Radiación Solar	17
2.2 Radiación Global	22
2.3 Radiación Directa	22
2.4 Radiación Difusa	23
2.5 Medición de las Componentes de la Radiación Solar	27
2.6 Medición de la Radiación Solar Directa	28
2.7 Medición de la Radiación Solar Global	29
2.8 Radiación Ultravioleta	31
2.9 Fotoquímica	33
2.10 Fotocatálisis	34
3. ACTINOMETRÍA QUÍMICA	
3.1 Actinómetro	36
3.2 Actinómetro Químico	36
3.3 Ventajas y Desventajas de la Actinometría Química	37
3.4 Características de Calidad de un Actinómetro Químico	38
3.5 Campos de Aplicación de la Actinometría Química	39
3.6 Errores Potenciales en Actinometría Química	40
4. METODOLOGÍA Y ARREGLO EXPERIMENTAL	
4.1 Metodología del Proceso Actinométrico	42
4.2 Uranilo – Ácido Oxálico	44
4.3 Arreglo experimental del CP	45
4.4 Arreglo experimental del CPC	48
4.5 Arreglo experimental del CCP	52
4.6 Sistema de Recirculación	56
4.7 Intervalo espectral de operación	57
4.8 Tiempo de exposición	58

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1 Cálculo de Radiación	60
5.2 Energía en el Concentrador	61
5.3 Energía dentro del Fotorreactor	64
5.4 Energía Absorbida por la Solución Actinométrica	65
5.5 Factor de Eficiencia	66
5.6 Resultados Actinométricos en el Colector Plano	67
5.7 Resultados Actinométricos en el CPC	70
5.8 Resultados Actinométricos en el DICEF	73
5.9 Eficiencia de Colección	76
5.10 Distribución de Radiación	80
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
6.1 Conclusiones	85
6.2 Recomendaciones	87
REFERENCIAS	88
APENDICES	
A. Técnica de preparación del actinómetro Uranilo – Ácido Oxálico	94
B. Determinación de la concentración de Ácido Oxálico	95
C. Códigos de simulación para distribución de radiación solar.	100

Índice de Figuras

Figura		página
1.1	Esquema de las aplicaciones solares, donde SC es un semiconductor, $h\nu$ energía que recibe el SC, e^- electrón, p^+ protón, E_g energía necesaria para excitar al SC.	2
1.2	Oxidación del Pentaclorofenol y de furfural, ambos en proceso fotoquímico.	4
1.3	Colector Plano	12
1.4	Colector de Canal Parabólico (DICEF)	13
1.5	Concentrador de Canal Parabólico Compuesto (CPC)	14
2.1	Capas interiores y exteriores del Sol	18
2.2	La Constante Solar, las ventanas espectrales del Ultra Violeta, el Visible y el Infrarrojo cercano, y el Espectro de Absorción de la Atmósfera.	20
2.3	Absorción de Radiación en las Diferentes Capas de la Atmósfera.	21
2.4	Esquema de la Radiación Directa	23
2.5	Difusión, Absorción y Reflexión de la Radiación en la Atmósfera	26
2.6	Banda de bloqueo para medición de radiación difusa	27
2.7	Características exteriores de un pirheliómetro marca Eppley©	28
2.8	Características interiores de un pirheliómetro marca Eppley©	29
2.9	Imagen de un piranómetro marca Eppley©	30
2.10	Características de un piranómetro marca Eppley©	30
4.1	Esquema del CP	46
4.2	Fotografía del CP durante el experimento actinométrico utilizando el CP	47

4.3	Esquema del arreglo experimental utilizando el CPC	49
4.4	Fotografía del CPC durante el experimento actinométrico	50
4.5	(a) Vista en perspectiva del CPC; (b) Vista lateral de un canal CPC	51
4.6	Esquema del experimento actinométrico utilizando el DICEF	53
4.7	Fotografía del DICEF durante el experimento actinométrico	54
4.8	Vista lateral del DICEF y Vista frontal del DICEF	55
4.9	Rango Espectral del actinómetro utilizado	58
5.1	Degradación de Oxálico en función de la energía acumulada	80
5.2	Distribución de radiación en el CP	81
5.3	Diseño de CPC originales	82
5.4 a	Distribución de radiación en el CPC	83
5.4 b	Esquema del CPC utilizado	83
5.5	Distribución de radiación en el DICEF	84
C1	Radiación Directa en el CP	99
C2	Radiación Difusa en el CP	100
C3	Sección del CP tomada en cuenta	101
C4	Distribución de radiación en el CP, de 0 a $\pi/2$	101
C5	Distribución de la radiación en el CP, de $-\pi/2$ a $\pi/2$	101
C6	Esquema del DICEF	102
C7	Distribución de radiación en la parte inferior del reactor del DICEF	105
C8	Consideraciones para el cálculo de la sombra que proyecta el reactor en el DICEF	106

C9	Generación de la sombra del reactor en el colector para el DICEF	107
C10	Figura generada por el código de simulación para el DICEF	109
C11	Sección del CPC tomada en cuenta por el código de simulación, sección de línea continua	117
C12	Figura generada por el código de simulación para el CPC	118

Índice de Tablas

Tabla		página
1.1	Tecnologías Avanzadas de Oxidación	7
4.1	Reactivos utilizados para formar la solución actinométrica	42
4.2	Características de los componentes del sistema de recirculación y de los medidores de radiación solar utilizados	57
5.1	Radiación total acumulada para cada equipo	61
5.2	Variación de la distribución espectral, f_{λ} , y diferentes parámetros de la solución actinométrica: μ_{λ} coeficiente de absorción en medio líquido, ϕ_{λ} rendimiento cuántico, $\Phi_{T\lambda}$ transmitancia del fotorreactor en el rango activo del actinómetro	63
5.3	Radiación acumulada en el DICEF	67
5.4	Concentraciones de ácido oxálico desde $t = 0$ a $t = 15$ min, en el CP	68
5.5	Parámetros utilizados en las ecuaciones para el CP	69
5.6	Radiación acumulada en el CPC	70
5.7	Disminución de la concentración de ácido oxálico en el CPC desde el $t = 0$ a $t = 15$ min	71
5.8	Parámetros para cálculos actinométricos en el CPC	72
5.9	Radiación acumulada en el DICEF	73
5.10	Concentraciones de ácido oxálico desde $t = 0$ a $t = 15$ min, para el DICEF	74
5.11	Parámetros para el cálculo actinométrico en el DICEF	75
5.12	Eficiencia energética de los equipos estudiados	76
5.13	Energía Absorbida por la Solución Actinométrica	78

Nomenclatura

e^-	Electrón
p^+	Hueco de electrón en un semiconductor, provocado por el salto de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción
E_g	Energía de banda prohibida, región en la cual la probabilidad de encontrar un electrón es menor al 50%
SC	Semiconductor
TAOs	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
UV	Radiación Ultra Violeta
CP	Colector Plano
CCP	Colector de Canal Parabólico
DICEF	Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis. El DICEF es un CCP, por lo tanto en este trabajo se utiliza la palabra para hacer referencia a un tipo particular de CCP que se utilizó
CPC	Canal Parabólico Compuesto
Φ_{ef}	Factor de eficiencia del concentrador
EF_{col}	Eficiencia de colección del equipo referido
nm	Nanómetro (10^{-9} metros)
$MW\ m^{-2}$	Mega Watt por metro cuadrado
$W\ m^{-2}$	Watt por metro cuadrado
μm	Micrómetro
$^{\circ}K$	Grados Kelvin
IR	Radiación Infra Roja
G_{global}	Radiación Global
$G_{directa}$	Radiación Directa

G_{difusa}	Radiación Difusa
UVA	Radiación Ultra Violeta tipo A
UVB	Radiación Ultra Violeta tipo B
UVC	Radiación Ultra Violeta tipo C
M	Molaridad
N	Normalidad
μ_{λ}	Coefficiente de absorptividad
D	Diámetro
C_g	Concentración geométrica
λ	Longitud de onda, en nm
f_{λ}	Factor de distribución espectral
ϕ_{λ}	Rendimiento cuántico
$\Phi_{T\lambda}$	Transmitancia del motorreactor
W_T	Radiación total acumulada durante el tiempo de experimentación
$J\ m^{-2}$	Joule por metro cuadrado

FE DE ERRATAS

<u>Página</u>	<u>Donde dice:</u>	<u>Debe decir:</u>
xv	31% para el CCP	26% para el CCP
5	radicales hidroxilo ($^{\times}\text{OH}$)	radicales hidroxilo ($^{\cdot}\text{OH}$)
5	super óxido ($\text{O}_2^{\times-}$)	super óxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$)
6	radical hidroxilo ($^{\times}\text{OH}$)	radical hidroxilo ($^{\cdot}\text{OH}$)
8	hidroxilo ($^{\times}\text{OH}$)	hidroxilo ($^{\cdot}\text{OH}$)
43	$\frac{\text{cantidad de oxálico consumido}}{\text{einsteins absorbidos}} = \Phi_{ef}$	$\frac{\text{cantidad de oxálico consumido}}{\text{einsteins absorbidos}} = \phi$
76	$EF_{\text{equipo}} = \frac{F_a}{F_e}$	$EF_{\text{equipo}} = \frac{F_c}{F_a}$
76	DICEF 0.4583 0.0960 31	DICEF 0.4583 0.1193 26
77	El DICEF es el equipo que muestra menor eficiencia energética, 31%.	El DICEF es el equipo que muestra menor eficiencia energética, 26%.
85	DICEF 31%	DICEF 26%
94	APENCIDE A	APENDICE A

RESUMEN

En este trabajo se presenta la determinación de la eficiencia de tres concentradores solares, desde el punto de vista energético, utilizando la técnica de actinometría química; y se determina la distribución de radiación en cada uno de los concentradores, por medio de códigos de simulación. La comparación de equipos fotocatalíticos, utilizando la velocidad de la degradación fotocatalítica de algún contaminante, corre el riesgo de no ser confiable, por todos los factores involucrados en la fotodegradación, en cambio, la comparación de equipos concentradores con una solución actinométrica, solo dependerá de la cantidad de radiación que la solución pueda recibir, dicha cantidad está relacionada con el tamaño y la forma del concentrador. El actinómetro químico que se utilizó fue el par actinométrico Uranilo – Ácido Oxálico, el cual ha sido reportado como un actinómetro muy eficiente. Se realizaron pruebas actinométricas en un CP, un CPC y un CCP. Se determinó el factor de eficiencia para cada equipo, CP = 0.58, CPC = 0.61 y CCP = 0.31, este factor toma en cuenta el tipo de geometría de concentración. La eficiencia de colección que se obtuvo fue 48% para el CP, 51% para el CPC, y 31% para el CCP. Se encontró que el CPC tiene una mayor eficiencia comparada con el CCP y el CP. El CPC tiene una buena relación entre la energía máxima posible que puede captar y la energía que finalmente ingresa al fotorreactor, esto demuestra que el CPC es el mejor equipo para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. Adicionalmente se obtuvieron las distribuciones de radiación para cada equipo, las cuales concuerdan con datos reportados por diferentes investigadores.

1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta una descripción general del problema de contaminación de agua por contaminantes orgánicos persistentes, como plaguicidas, la tecnología solar para el tratamiento de este tipo de sustancias, principalmente para su eliminación, la aportación del presente trabajo a este esfuerzo internacional, y finalmente se presenta el objetivo general y los específicos que marcan los límites de esta investigación.

1.1 Química Solar

El incremento dramático en el precio del petróleo empezó en 1974 centrando su atención en la necesidad de desarrollar fuentes alternas de energía. Por mucho tiempo se ha reconocido que la luz del sol que llega a la tierra es más que adecuada para suplir toda la energía que requieren las actividades humanas. El reto está en coleccionar y convertir esta energía diluida e intermitente en formas que sean convenientes y económicas. Se debe tener en cuenta que ya existe un consenso mundial con respecto a la necesidad de reemplazar a largo plazo a los combustibles fósiles. Los cuales fueron producidos hace millones de años y que hoy en día son consumidos, por energías inagotables o renovables. Bajo estas circunstancias, el crecimiento y desarrollo de las aplicaciones de la Química Solar tienen una relevancia especial. Estas tecnologías se pueden dividir en dos grandes grupos, Procesos Termoquímicos y Procesos Fotoquímicos, tal como se muestra en la Figura 1.1 [1].

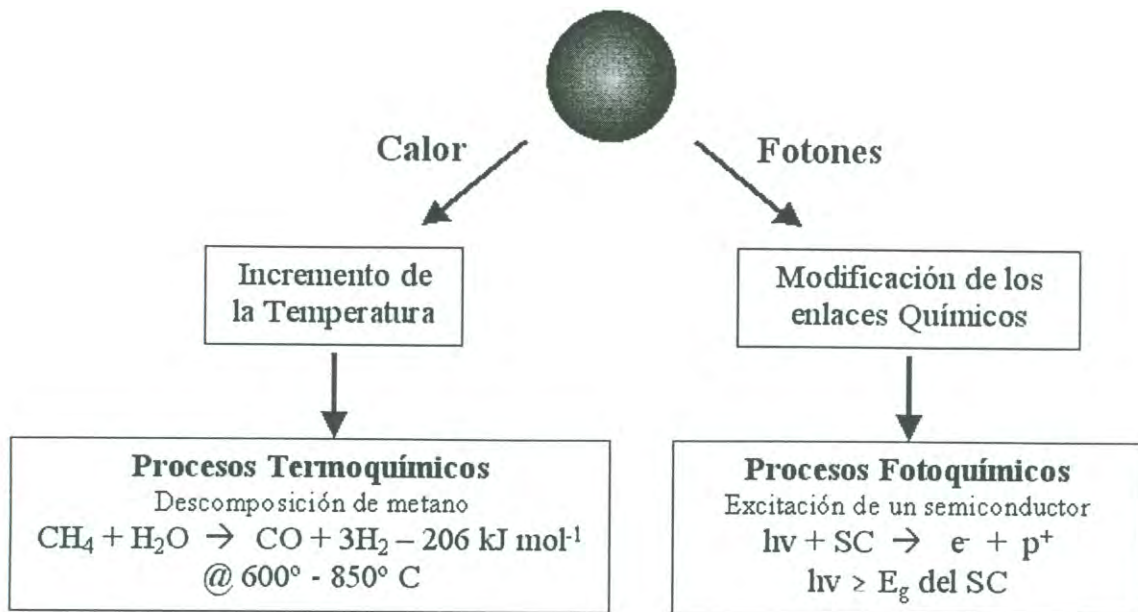


Figura 1.1 Esquema de las aplicaciones solares, donde SC es un semiconductor, $h\nu$ energía que recibe el SC, e^- electrón, p^+ hueco de electrón, E_g energía necesaria para excitar al SC.

En los procesos Termoquímicos la radiación es convertida en energía térmica que causa una reacción química. Esta reacción química es producida por energía térmica obtenida del sol con el propósito general de sustituir el combustible fósil. Estos procesos están asociados con los que utilizan las fuentes de energía convencionales.

En los procesos Fotoquímicos los fotones solares son directamente absorbidos por los reactantes y/o por un catalizador que causa una reacción. Esta ruta conduce a una reacción química producida por la energía de los fotones solares, con el propósito general de llevar a cabo nuevos procesos. Estos procesos sólo se relacionan con reacciones o procesos completamente nuevos que son principalmente realizados con lámparas de arco metálico, fluorescentes o láser.

Se ha reconocido que la conversión directa de la luz en energía química es promisorio para la producción de combustibles, materiales químicos, y almacenaje

de la energía solar. La producción de químicos por medio de reacciones termodinámicamente fuertes, pueden transformar la energía solar y almacenarla en formas que puedan ser usadas de muy diversas maneras.

Estos procesos generalmente empiezan con sustancias de baja energía, de formas altamente oxidables. La característica principal es que estas reacciones incrementan el contenido energético de los químicos que utilizan la energía solar. Para que estos procesos se realicen, deben satisfacer algunos requisitos [1]:

- La reacción termoquímica debe ser endotérmica.
- El proceso debe ser cíclico y sin reacciones alternas que puedan degradar a los reactivos fotoquímicos.
- La reacción debe de utilizar la mayor cantidad que sea posible del espectro solar.
- La reacción en reversa debe ser muy lenta para permitir el almacenaje de los productos, pero rápida cuando se accione para recuperar el contenido energético.
- Los productos de la reacción fotoquímica deben ser fáciles de almacenar y transportar.

Otra manera de aprovechar la luz solar en fotoquímica es utilizando fotones solares como reemplazo de los generados en fuentes artificiales, en este caso, el objetivo es proveer una fuente de luz costeable, efectiva y ahorradora de energía para llevar a cabo reacciones fotoquímicas con productos útiles. Las reacciones fotoquímicas pueden ser utilizadas para realizar una amplia variedad de síntesis químicas, desde las más sencillas hasta las más complejas. Este tipo de procesos pueden iniciar a partir de compuestos más complejos que los producidos por combustibles o por reacciones de almacenamiento de energía, y convertirlos en sustancias a las cuales las etapas fotoquímicas proporcionan un valor agregado o provocan la destrucción de los productos dañinos.

Los principios de la fotoquímica son bien conocidos, un ejemplo de la amplia gama de tipos de transformaciones sintéticas se muestra en la figura 1.2. Sin embargo el problema se transforma en la identificación de aplicaciones en las cuales el uso de fotones solares es posible y económicamente factible. Los procesos de nuestro interés son fotoquímicos, por lo tanto algunos de los componentes de los sistemas reaccionantes deben ser capaces de absorber fotones en el espectro solar. Como los fotones pueden ser tratados como cualquier otro reactante químico en el proceso, el número de éstos es crítico en la fotoquímica.

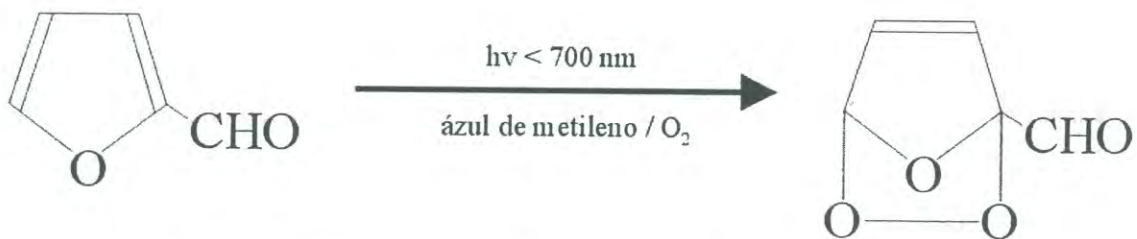
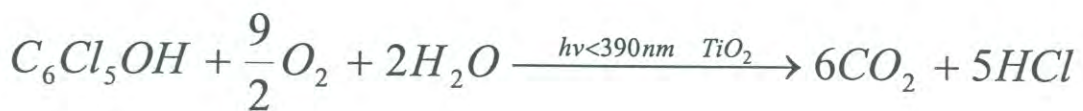


Figura 1.2 Oxidación del Pentaclorofenol y del furfural, ambos en proceso fotoquímico.

Debido a que estos procesos son muy atractivos tecnológica y ambientalmente, los procesos químicos solares han tenido un desarrollo espectacular en pocos años. Al inicio, la investigación se centraba solamente en la conversión de la energía solar en energía química, la cual puede ser almacenada y transferida en largas distancias. Además de esta importante aplicación, otros usos ambientales han sido desarrollados, es así como en la actualidad la amplia gama de aplicaciones químicas solares tiene un futuro promisorio. En principio cualquier proceso o reacción que requiera una fuente de energía puede ser realizada con energía solar [1].

La descontaminación del agua potable se realiza principalmente con procedimientos que combinan la floculación, filtración, y esterilización, en los cuales se utilizan un número limitado de químicos. Normalmente el agua proveniente del drenaje y alcantarillado, puede ser tratado eficientemente por plantas de procesos biológicos convencionales. Pero comunmente, estos procesos no pueden reducir el poder de los contaminantes, en estos casos, se prefiere utilizar alguno de los procesos biológicos avanzados para el tratamiento de efluentes que contienen sustancias orgánicas. Los tratamientos con técnicas biológicas están bien establecidos y son relativamente económicos, sin embargo estos métodos son susceptibles a que compuestos tóxicos desactiven a los microorganismos encargados de la degradación de la materia orgánica. Para resolver este problema se siguen principalmente dos estrategias: tratamiento químico del agua potable, agua superficial y el agua subterránea; y el tratamiento químico del agua residual que contiene biocidas o compuestos no biodegradables.

El tratamiento químico de las aguas superficiales contaminadas, subterráneas y aguas residuales, es parte de una estrategia a largo plazo para el mejoramiento de la calidad del agua, eliminando compuestos tóxicos de origen humano antes de regresarlos al agua y a su ciclo natural. Este tipo de tratamiento es factible cuando una planta de proceso biológico no puede ser adaptada a ciertos tipos de contaminantes, que no existían cuando se diseñó. En estos casos, un enfoque potencialmente útil es un pre-tratamiento parcial del residuo tóxico por medio de tecnologías de oxidación para producir intermediarios que sean biodegradados más fácilmente. La luz, bajo ciertas condiciones, puede ser utilizada para favorecer el rompimiento de contaminantes químicos en productos inofensivos. La luz puede tener un efecto dramático en una molécula o sólido, ya que al absorber luz, su habilidad de perder o ganar electrones siempre es alterada. Este estado electrónicamente excitado proporciona una oxidación y reducción mejor que en un estado de relajación. Los procesos de transferencia de electrones que implican estados electrónicos excitados y el contacto con el medio (por ejemplo agua) pueden por lo tanto generar especies altamente reactivas como los radicales hidroxilo ($^{\cdot}\text{OH}$) y súper óxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Estos pueden ser usados para

descomposiciones químicas de un contaminante en productos terminales inofensivos. Alternativamente y bajo ciertas condiciones, la luz puede ser utilizada directamente para romper fotolíticamente los enlaces moleculares de los contaminantes. Estos procesos son llamados Tecnologías Avanzadas de Oxidación [1].

1.2 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

En los países industrializados se utilizan cada vez más las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs o AOTs por sus siglas en inglés), sin embargo estas tecnologías se aplican muy poco y apenas se conocen en los países en vías de desarrollo, como los de América Latina.

La mayor parte de las TAOs pueden ser utilizadas para la remediación y la destoxificación de aguas, usualmente en escalas que varían desde pequeñas hasta medianas, tabla 1. Estos métodos pueden utilizarse solos, una combinación de estos o en combinación con métodos tradicionales, además también pueden aplicarse al tratamiento de contaminantes en el aire y suelos, incluso permiten la desinfección por inactivación de bacterias y virus [2].

Estas Tecnologías se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [3-5]. El concepto se define como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($^{\text{X}}\text{OH}$) [4, 6]. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos, incluyendo la luz solar, posee una alta eficiencia en la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas recurren además a reductores químicos para realizar transformaciones de contaminantes tóxicos que no se oxidan fácilmente, como son los iones metálicos o los compuestos halogenados [2].

Las ventajas de las TAOs sobre los métodos convencionales se pueden resumir en que las TAOs no sólo cambian de fase al contaminante, como ocurre en el tratamiento con carbón activado, sino que lo transforma químicamente. Generalmente se consigue mineralizar completamente a los contaminantes tratados. En cambio los métodos tradicionales no alcanzan a oxidar completamente a la materia orgánica. Las TAOs usualmente no generan lodos que requieran posteriormente de un proceso de tratamiento adicional, son muy útiles para contaminantes que resisten principalmente el tratamiento biológico. Tratan con gran eficacia contaminantes que se encuentran en concentraciones muy bajas, del orden de partes por billón. Debido a la mineralización que provocan, no se forman subproductos de reacción o se forman en muy baja concentración. Estos tratamientos generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada y son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos como la desinfección. En la mayoría de los casos las TAOs consumen mucha menos energía que los tradicionales, permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por otros métodos como el tratamiento biológico. Finalmente las TAOs eliminan los efectos de salud que causan los desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro [2].

Tabla 1.1 Tecnologías Avanzadas de Oxidación

Tecnologías de Oxidación Avanzada	
<i>Procesos No – Fotoquímicos</i>	<i>Procesos Fotoquímicos</i>
Ozonación en medio alcalino (O_3 / OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonación con peróxido (O_3 / H_2O_2)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton (Fe^{+2} / H_2O_2)	Fotólisis del agua en el UV de vacío
Oxidación electroquímica	UV / Peróxido de hidrógeno
Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	UV / O_3
Plasma no térmico	Foto – Fenton
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Las TAOs se utilizan muy frecuentemente como pretratamiento antes del uso de métodos biológicos, el cual efectúa un pulido de las aguas antes de que estas sean descargadas a los cauces naturales o mantos freáticos [7].

La razón por la cuál las TAOs son tan eficientes, es que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación incrementada por la presencia de radicales, principalmente hidroxilo ($^{\text{X}}\text{OH}$). Esta especie oxidante tiene la característica de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reacciona con una velocidad del orden de $10^6 - 10^{12}$ veces mas rápido de otros oxidantes como el ozono, O_3 .

Las TAOs tienen actualmente un grado variable en su desarrollo y comercialización, esto tiene un cambio constante a medida que se avanza científica y tecnológicamente en esta área. Sin embargo las técnicas de ozonización en medio alcalino, la fotocátalisis como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, UV/Fenton, UV/ TiO_2 y UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, están total o parcialmente comercializadas.

1.3 Tratamiento de Aguas por Medio de Fotocatálisis

El aumento en la comercialización y diversidad de los nuevos productos químicos ha dado origen a una creciente preocupación con respecto a los efectos que éstos pueden tener en el ecosistema. Los contaminantes persistentes y recalcitrantes, como los plaguicidas, resisten en grado variable la degradación química, bioquímica y fotoquímica [8, 9, 10]. En los últimos cincuenta años se han utilizado plaguicidas sintéticos en la agricultura de forma rutinaria. Debido a esto en la actualidad han sido identificados residuos de estos contaminantes en el aire, agua y suelos, en todas las regiones geográficas. Los seres humanos no están a salvo de esta contaminación y se han identificado plaguicidas en diversos tejidos y secreciones humanas [10]. Las naciones unidas estiman que menos del 1% de los plaguicidas usados en la agricultura alcanzan los cultivos. El otro porcentaje contamina la tierra, el aire y el agua. Normalmente estos contaminantes son no-

biodegradables y solo se trata una pequeña parte de ellos, debido a la falta de disponibilidad de la tecnología para el tratamiento *in – situ*. Todo esto genera un gran problema de acumulación, y las consecuencias en un futuro cercano no se pueden predecir [11].

En la actualidad, la importancia energética de la radiación solar se conoce ampliamente en todo el mundo. Esto resulta evidente al saber que la cantidad de energía que llega a la tierra en un día, iguala al total de reservas mundiales que se tienen en combustibles fósiles, como gas, carbón, petróleo y sus derivados [12].

Prácticamente toda la tecnología solar existente, se ha concebido y desarrollado para aprovechar al máximo la parte térmica de ésta energía. Recientemente se han desarrollado aplicaciones utilizando la parte energética, para el tratamiento de aguas contaminadas por medio de desintoxicación solar mediante fotocátalisis. Este método de tratamiento de aguas utiliza la parte ultravioleta (UV) del espectro solar, la cual provee la suficiente energía para promover reacciones de oxidación – reducción. Estas reacciones se realizan en presencia de un catalizador y alguna especie oxidante como oxígeno, el primero es excitado por la radiación UV y el segundo optimiza la reacción de oxidación. Se ha demostrado que este proceso es una alternativa real y eficiente no solo para el tratamiento de agua, también para aire y suelo contaminado [13].

El diseño de reactores fotocatalíticos eficientes es un punto medular en el tratamiento de agua contaminada. Se ha realizado investigación básica, a nivel laboratorio, sobre este proceso. Generalmente se han utilizado dispositivos experimentales, en los cuales, la eficiencia no es considerada tan importante como el lograr las condiciones adecuadas que permitan reproducir los resultados y el estudio exhaustivo de los parámetros más importantes. Cuando el objeto es el conocimiento fundamental del proceso lo anterior es correcto, sin embargo, cuando se quiere realizar el escalamiento del proceso esto no es suficiente [13].

El principio de la fotocatalisis consiste de un par electrón / hueco que es generado en la superficie de un catalizador (usualmente un semiconductor) siempre y cuando un fotón de una determinada longitud de onda (mayor o igual a la energía de banda prohibida) se absorba en el catalizador. Si éstas cargas pueden ser separadas unas de otras con la suficiente rapidez, ellas pueden ser utilizadas en reacciones químicas en la superficie del catalizador por oxidación – reducción de los contaminantes. Los tratamientos de oxidación avanzados, como la fotocatalisis, posiblemente constituyen uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes agrícolas e industriales, que no son tratables mediante técnicas convencionales, debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. Esta tecnología presenta algunas desventajas, cuando se utilizan tratamientos usando solamente agentes oxidantes como el ozono o el peróxido de hidrógeno, no es lo suficientemente eficiente para eliminar los residuos de plaguicidas [14]. El empleo de lámparas de luz ultravioleta (UV) para llevar a cabo la radiación, en el tratamiento de efluentes, aumenta los costos hasta tres veces lo que cuesta operar un tratamiento usando radiación solar [12]. La degradación fotocatalítica, de plaguicidas es una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar actualmente. La destrucción de contaminantes como plaguicidas residuales ha demostrado ser uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de descontaminación solar. Ésta técnica puede tratar disoluciones de baja concentración de compuestos puros o suspensiones de formulas comerciales multicomponente [11, 15].

1.4 Concentradores Solares Utilizados en Tratamiento de Aguas

En los reactores solares, utilizados en aplicaciones fotocatalíticas, un punto que debe ser optimizado es la manera en que estos utilizan la radiación solar. Debido a esto se han desarrollado diferentes geometrías de colección solar [10]. A la fecha se han reportado diversos trabajos, los cuales informan de la utilización de alguna geometría, aplicada en la degradación fotocatalítica de algún

contaminante específico. No obstante, son escasos los trabajos que reportan la caracterización de la eficiencia de los colectores, comparación entre estos y su influencia sobre el proceso fotocatalítico.

Las geometrías de colección que más se utilizan para degradación de contaminantes son: los colectores planos, CP, figura 1.3, los concentradores de canal parabólico, CCP, figura 1.4, y los concentradores de canal parabólico compuesto, CPC, figura 1.5.

Los CP utilizan la radiación global, pero no realizan ninguna concentración, su uso es generalizado para cualquier geografía y se puede utilizar en días nublados y despejados. Los CCP utilizan solo la radiación directa, ya sea proveniente del sol o de una lámpara de luz artificial, estos equipos son capaces de concentrar hasta 50 veces la radiación recibida. Cuando se utiliza la radiación solar en los CCP, es necesario utilizar instrumentación automática para el seguimiento del movimiento diario aparente del sol, esto eleva considerablemente el costo de estos equipos, además se recomienda que se utilice en zonas de alta insolación y en días soleados debido a que trabajan con radiación directa. Para esta investigación se utilizó como CCP el Dispositivo de Concentración para el Estudio de la Fotocatálisis (DICEF) el cual se fabricó en el Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) [16]. Los CPC, en un principio fueron diseñados para concentrar radiación directa con una alta eficiencia; sin embargo se han desarrollado CPC's de concentración baja, hasta 5 veces la energía que reciben, los cuales utilizan la radiación global y difusa. Esta geometría parece ser la más adecuada para aplicaciones comerciales. Comparado con los sistemas anteriores, las ventajas específicas de este sistema de colección son la simplicidad de diseño, facilidad de manipulación, bajo costo de fabricación y mantenimiento, así como su capacidad de concentrar la componente directa y difusa de la radiación solar; lo que permite que se pueda utilizar en días nublados y despejados, además de permanecer en una posición fija, determinada por la ubicación geográfica, durante todo el año. [17]

El uso de técnicas de trazado de rayos, es la metodología más utilizada para analizar y evaluar ópticamente la eficiencia de los colectores solares, en el manejo de la radiación solar. Otra técnica reportada para este fin es la actinometría química, con éste método es posible determinar, experimentalmente, el factor de eficiencia de un colector o concentrador, este factor es la relación de la radiación disponible en el interior del fotorreactor, para llevar a cabo el proceso fotocatalítico, respecto a la radiación incidente en la sección reflejante del colector [18].

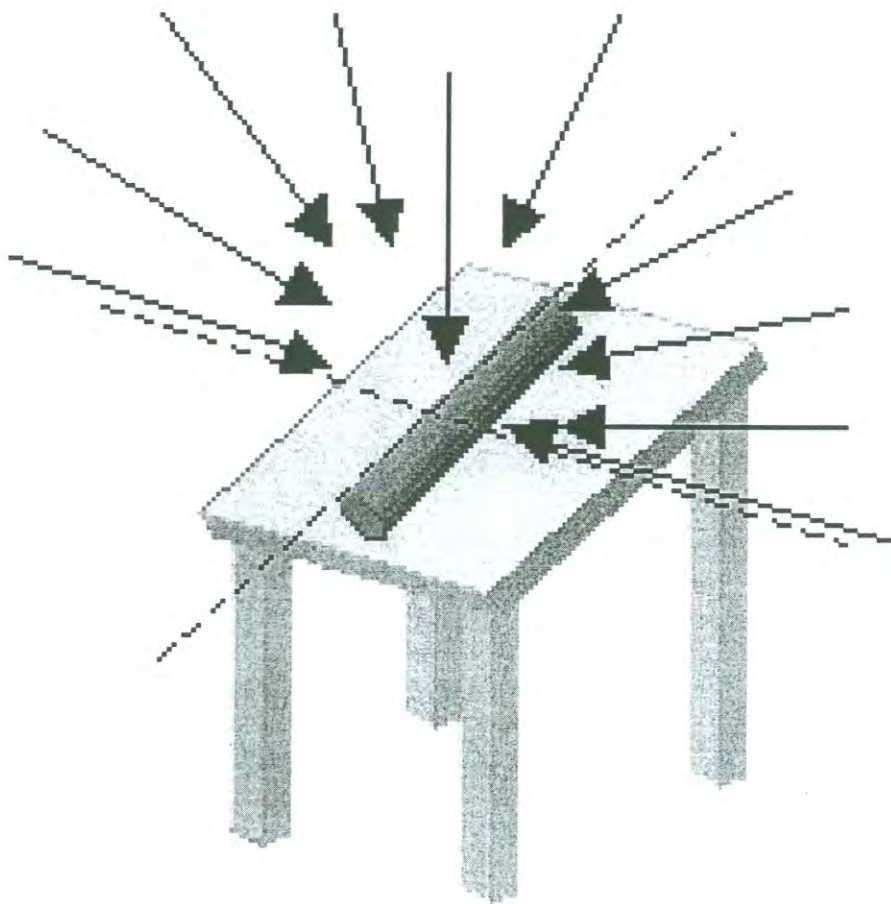


Figura 1.3 Colector Plano

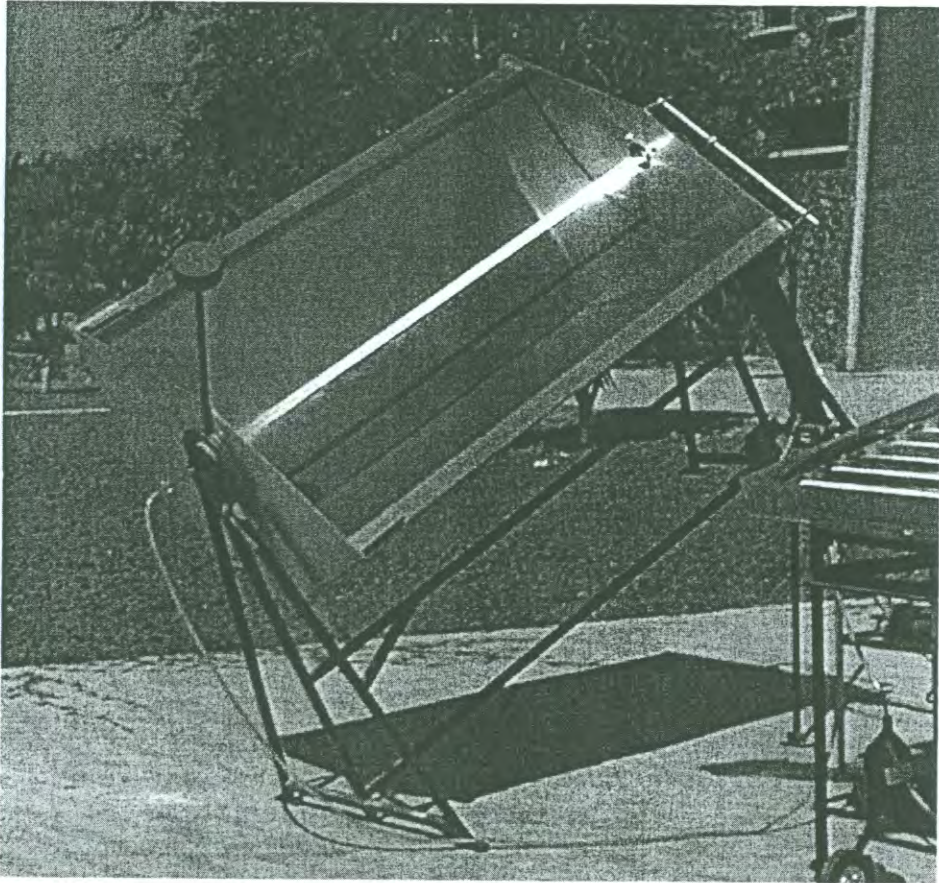


Figura 1.4 Colector de Canal Parabólico (DICEF)

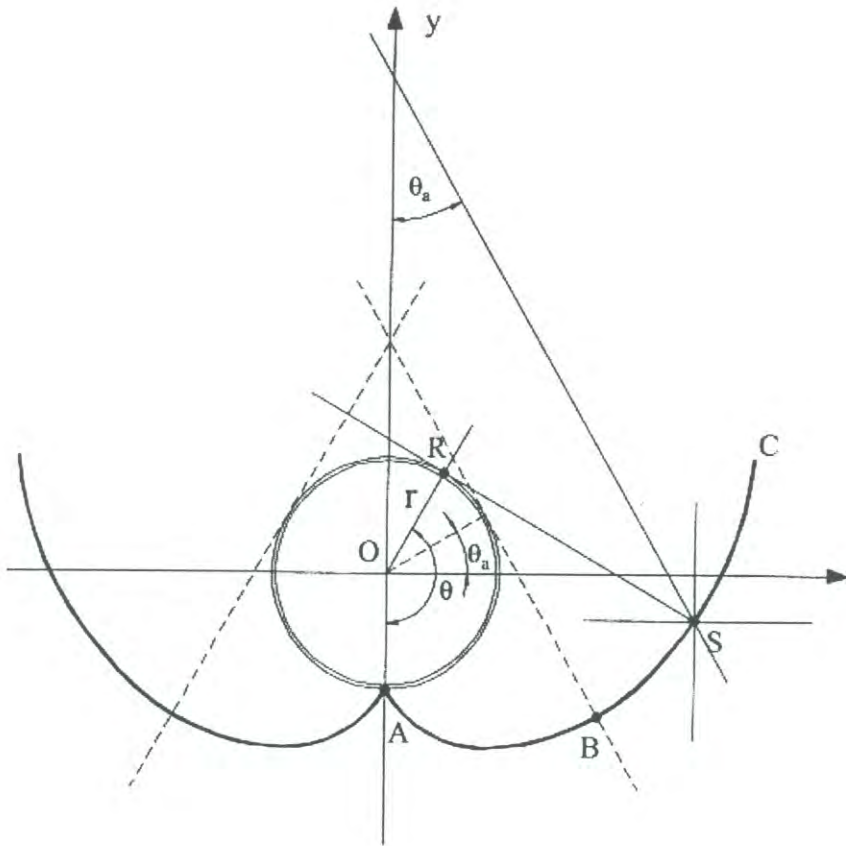


Figura 1.5 Concentrador de Canal Parabólico Compuesto (CPC)

1.5 Actinometría Química

La actinometría química es un sistema químico por medio del cual, es posible saber el número de fotones por cada rayo o por unidad de tiempo de un tipo de radiación determinada. Comúnmente se aplica este término para dispositivos utilizados en el rango de longitudes de onda del Ultra Violeta al Visible [19].

Esta técnica de medición de radiación se basa en la obtención del actinómetro, solución que se compone generalmente de dos especies, una de ellas sufrirá la excitación al exponer el actinómetro a la radiación y la otra es será degradada por la especie excitada. El actinómetro cambiará de concentración con respecto a la especie degradable dependiendo de la cantidad de radiación que reciba. La concentración de la especie que sufre la excitación no cambia su concentración, por lo tanto para realizar otro experimento actinométrico, solo se agrega la cantidad suficiente de la especie degradable para llegar a la concentración inicial.

La determinación de la concentración se debe de realizar lo más pronto posible una vez terminada la experimentación, para evitar que se desarrollen reacciones en la oscuridad, además la determinación de la concentración residual debe realizarse por un método sencillo, como espectroscopia o titulación [20].

Con esta técnica diferentes dispositivos pueden ser comparados, ya que a los actinómetros solo les afecta la radiación que reciben, por lo tanto la geometría del dispositivo de colección jugará un papel importante, ya que esta diferencia es la que incrementará o disminuirá la cantidad de radiación que el actinómetro reciba.

Por esto la actinometría química es una técnica sencilla y relativamente económica en comparación con los dispositivos electrónicos, que hoy en día compiten en el mercado, ya que estos últimos tienen la desventaja de tener que ser calibrados periódicamente.

1.6 Objetivos

Como se mencionó anteriormente, existen pocos trabajos reportados de comparación de equipos fotocatalíticos, cuando se utiliza la velocidad de degradación de algún contaminante como base para la comparación de equipos, se corre el riesgo de que los resultados no sean confiables, ya que en la degradación de contaminantes se involucran muchos factores, en cambio la comparación actinométrica solo depende la cantidad de radiación que pueda recibir, la cual está relacionada con el tamaño y la forma del concentrador solar. Por lo tanto este trabajo es una aportación a los estudios fotocatalíticos solares, que son recientes en México.

El objetivo general que se persigue en este trabajo es la determinación de la eficiencia, desde el punto de vista energético, utilizando una técnica de actinometría química y determinación de la distribución de flujo radiativo, con un código de simulación, en tres tipos de concentradores solares, CP, CCP y CPC. Los cuales han sido utilizados para la degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes orgánicos (plaguicidas, residuos de laboratorio e industriales) disueltos en agua.

Para lograr el objetivo general se establecieron los siguientes objetivos particulares:

1. Determinar el factor de eficiencia (Φ_{ef}) en cada uno de los concentradores mediante pruebas actinométricas.
2. Determinar la eficiencia del equipo (EF_{col}), tomando en cuenta la radiación que llega al colector, la incidente en el fotorreactor, la energía que absorbe la solución actinométrica y el factor de eficiencia.
3. Obtener la distribución de radiación en cada concentrador utilizado.
4. Comparar las diferentes geometrías de los concentradores estudiados.

2. RADIACIÓN SOLAR Y FOTOCATÁLISIS

En este capítulo se presenta información para comprender la radiación solar y sus componentes, los procesos generales de la fotoquímica y fotocatalisis utilizando conceptos básicos.

2.1 Radiación Solar

La radiación solar que llega a la tierra es la fuente más abundante de energía y prácticamente inagotable. El Sol es una esfera de gas que produce una cantidad enorme de energía y solo una parte es interceptada por nuestro planeta. La energía que se produce en el Sol se debe a la reacción termonuclear continua que se lleva a cabo en su interior, figura 2.1.

La reacción nuclear básica en el interior del Sol es la fusión nuclear en la cual cuatro protones (de Hidrógeno) se combinan para formar un átomo de Helio, como consecuencia, la masa que interviene en esta reacción se convierte en energía de radiación (energía electromagnética), de acuerdo a la ley de Einstein, $E = m c^2$. Este proceso tiene lugar en el núcleo del sol para luego ser transferida a la superficie a través de una sucesión de procesos radiacionales y convectivos, incluyendo fenómenos de emisión, absorción y “re-radiación”; de tal manera que la energía solar que nos llega a la Tierra es radiada por el Sol, desde la parte más externa de la esfera solar llamada la fotosfera, a una razón de 66 MW m^{-2} . [65]

Las longitudes de onda de la radiación solar, que transporta energía apreciable fotón por fotón, cubren un rango que va desde 250 a 5000 nm y la distribución espectral de su densidad de flujo ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$) es similar al que emite un cuerpo negro a una temperatura de 5800 °K. La radiación solar emitida es el resultado de la emisión y absorción de la energía de radiación de diferentes longitudes de onda, fenómenos que tienen lugar en diversas capas de la esfera solar hasta llegar a la fotosfera, produciendo el espectro típico de la radiación solar. [65, 66]

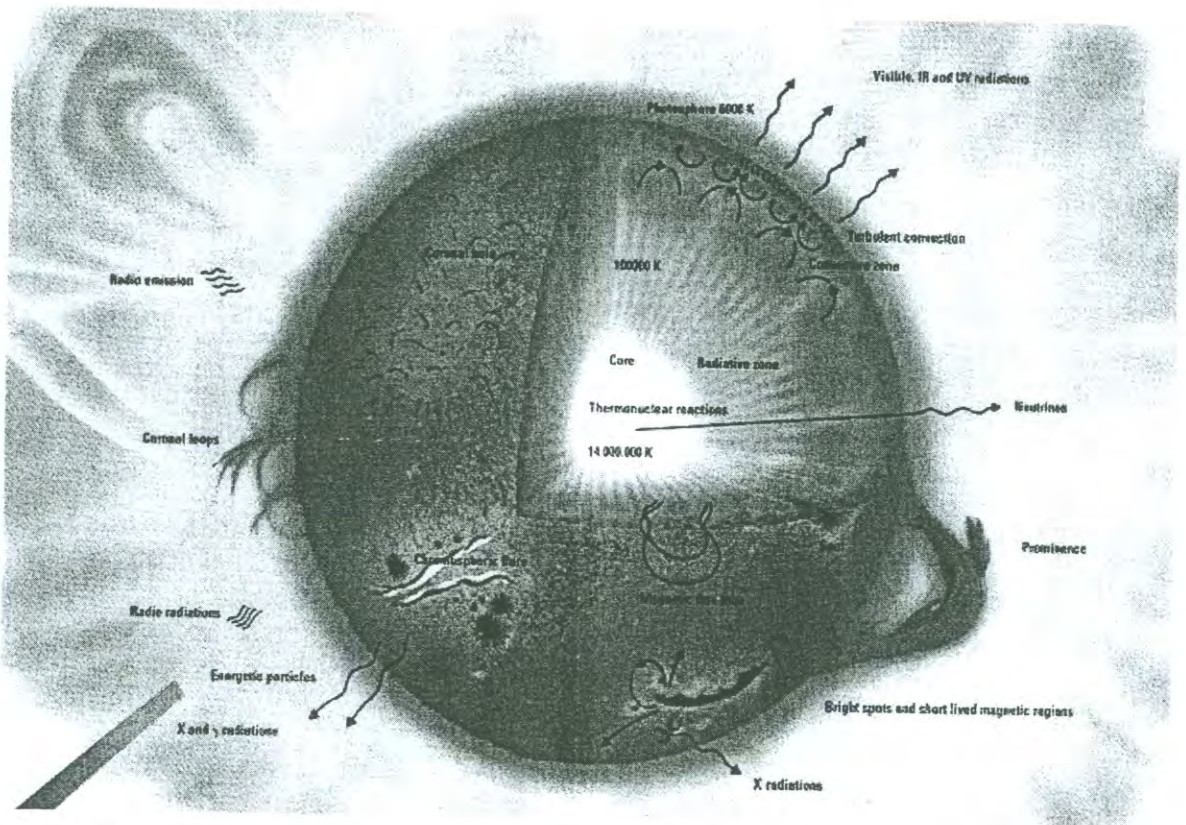


Figura 2.1. Capas interiores y exteriores del Sol.

El Sol emite en forma integrada y en todas direcciones una cantidad casi constante de energía de radiación, llamada “Constante Solar”. Para su medición y estudio, los científicos han dividido el espectro de radiación electromagnética de origen solar en tres principales regiones espectrales: Ultra Violeta (UV), Visible e Infrarrojo Cercano (IR). Las dos últimas regiones corresponden a radiación de longitud de onda mayor a 400 nm, mientras que la región UV corresponde a todas las radiaciones de longitudes de onda menores a 400 nm, como se muestra en la Figura 2.2. [65]

El flujo primario de radiación solar al llegar a las capas superiores atmosféricas comienza a sufrir modificaciones por absorción y dispersión (o esparcimiento) en gases y partículas. Sin embargo, fuera de la absorción en algunas bandas del ultravioleta por el oxígeno atómico y molecular que se encuentra arriba de 50 Km

de altura, puede decirse que hasta ese nivel la radiación solar llega prácticamente sin modificaciones. A partir de 50 Km, y hacia las capas atmosféricas más bajas la radiación solar sufre modificaciones significativas, primeramente por absorción del ozono (O_3) el cual elimina del flujo primario casi toda la radiación ultravioleta que de otra manera afectaría en forma fatal a los organismos vivos dentro de la estratosfera, además de la absorción por ozono se observa también la atenuación (absorción y dispersión) en el sistema de partículas característico de esas alturas y que se origina básicamente de los restos de la destrucción de meteoritos que penetran a la atmósfera y de las erupciones volcánicas, en este último caso las partículas pueden ser inyectadas a la estratosfera como tales. En el transcurso de erupciones potentes o bien formarse *in-situ* a partir de los gases producidos durante las mismas. [65, 68]

En la estratósfera inferior y en la tropósfera se tienen las componentes atmosféricas que llevan a cabo la modulación fundamental del flujo de radiación solar el vapor de agua el bióxido de carbono y las partículas en suspensión, como se muestra en la figura 2.3.

De acuerdo con la definición de aerosol (suspensión de sólidos en gas), la atmósfera sin nubes puede considerarse un aerosol con una fase continua (mezcla de gases atmosféricos) y una fase dispersa (partículas en suspensión) debe recordarse que en el sistema de partículas suspendidas en el aire no solo hay partículas sólidas, sino también líquidas y mixtas, como los núcleos sólidos con cubierta líquida. Aunque las nubes son parte del aerosol atmosférico, se prefiere considerarlas como una componente independiente debido a que su interacción con la radiación solar tiene características específicas en la propagación de la radiación dentro de las nubes. La probabilidad de que la radiación que interacciona con una partícula lo haga nuevamente con otra (dispersión múltiple), es significativamente mayor que en la atmósfera sin nubes (con excepción de los casos de alta contaminación o arrastres masivos de polvo). [65, 66, 68, 71]

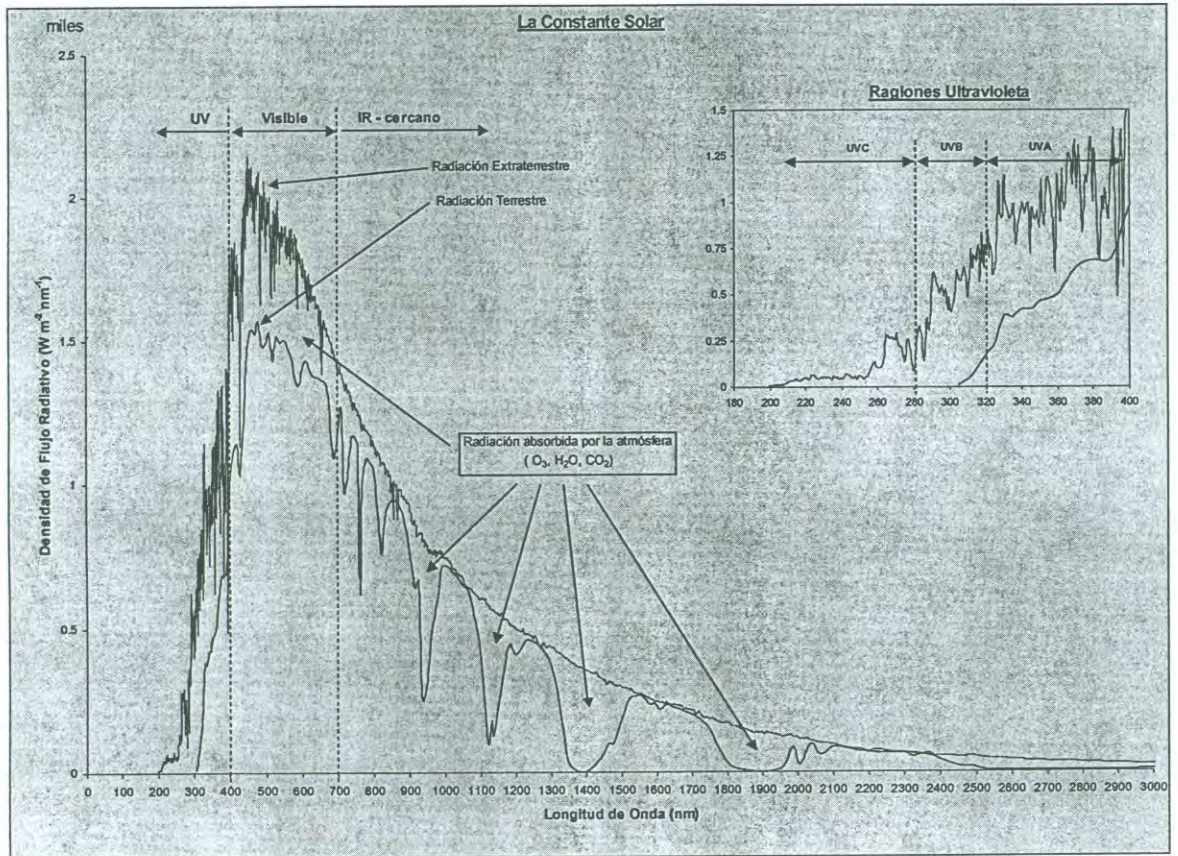


Figura 2.2. La Constante Solar, las ventanas espectrales del Ultra Violeta, el Visible y el Infrarrojo cercano, y el Espectro de Absorción de la Atmósfera.

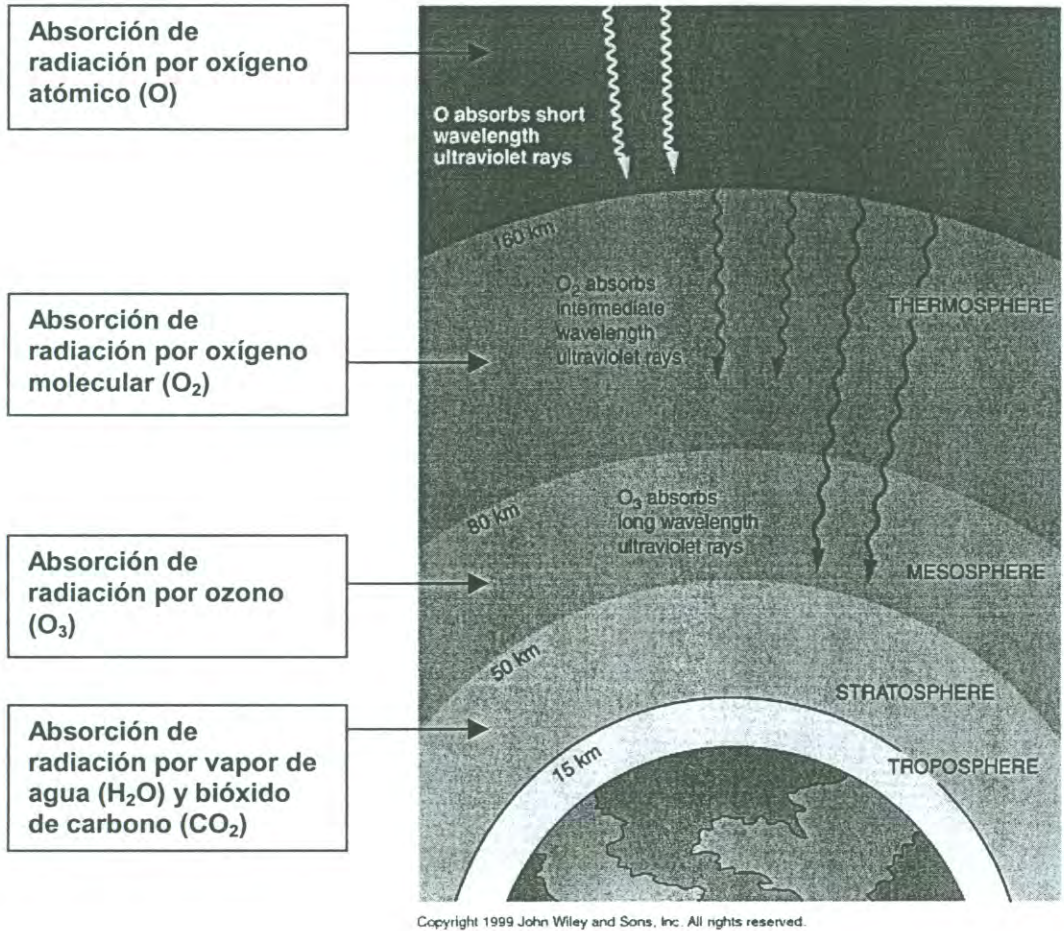


Figura 2.3. Absorción de Radiación en las Diferentes Capas de la Atmósfera.

2.2 Radiación Global

A la superficie terrestre llegan dos tipos de flujos de onda corta: el flujo que proviene directamente del sol atenuado por absorción y dispersión en las diferentes capas de la atmósfera y el flujo que se dispersa en cada volumen elemental de la atmósfera en la dirección del punto de observación. El primero se conoce como radiación solar directa y el segundo como radiación solar difusa. [65]

Como se muestra en la ecuación 2.1, la radiación solar global se define como la suma de estos dos flujos que inciden en una superficie horizontal sobre la superficie terrestre.

$$G_{global} = G_{directa} \cdot \cos(\theta) + G_{difusa} \quad (2.1)$$

donde G_{global} , radiación global; $G_{directa}$, radiación directa; $\cos(\theta)$, coseno del ángulo de incidencia de la radiación; G_{difusa} , radiación difusa.

2.3 Radiación Directa

La interacción de la radiación solar con la fase continua (mezcla de gases) de la atmósfera se lleva a cabo de dos formas: por absorción y por dispersión. Mencionaremos primeramente algunas características de los procesos de absorción de la radiación solar en los gases atmosféricos.

Como lo establecen las leyes generales de radiación, la absorción en gases, tiene espectralmente carácter discreto, y se lleva a cabo solamente en ciertas líneas o bandas espectrales. Como se aprecia en las figuras 2.2 y 2.3, donde se señalan las regiones y las alturas respectivamente donde la radiación es absorbida por el ozono (O_3), el vapor de agua (H_2O) y el bióxido de carbono (CO_2), el oxígeno molecular (O_2) tiene bandas de absorción en el lejano ultravioleta entre

130 y 240 nm, en esta región espectral sin embargo, el flujo de radiación solar es despreciable. [65, 66, 68, 69]

Con base en lo anterior, podemos decir que los flujos secundarios de radiación se forman en la atmósfera gracias a los fenómenos de dispersión y absorción de la radiación solar en las componentes atmosféricas mencionadas: gases, partículas y nubes. Dichos flujos secundarios son: el flujo de radiación directa y radiación difusa, figura 2.4, que proviene en línea directa de la fuente (el Sol en este caso), el cual llega atenuado al punto de observación, por absorción y dispersión de gases y partículas. [65, 66, 68, 69]

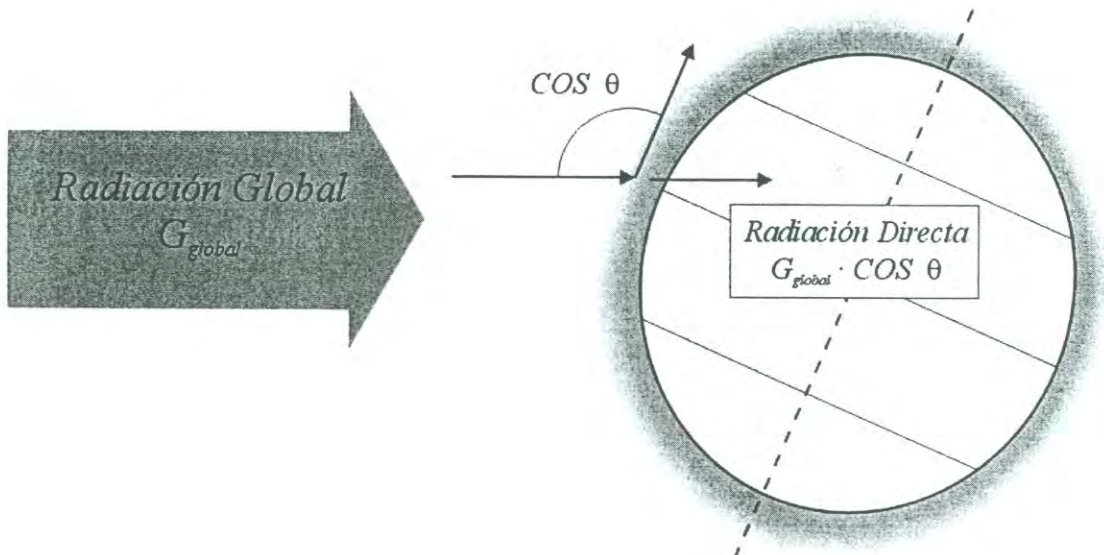


Figura 2.4. Esquema de la Radiación Directa.

2.4 Radiación Difusa

Estrictamente hablando el flujo de radiación solar secundario es el que se forma por el efecto de dispersión. El fenómeno de la dispersión o esparcimiento de la radiación solar está directamente relacionado con el concepto de heterogeneidad

óptica. En efecto, cuando la luz se propaga en un medio cuyas propiedades ópticas son constantes la dirección de propagación no varía y por lo tanto la dispersión no se observa, sin embargo, si en el camino de las ondas electromagnéticas se encuentran objetos o volúmenes de dispersión en general, en los cuales el índice de refracción es diferente al del medio de propagación, dichos objetos o centros de dispersión son excitados por la acción de la luz incidente y se convierten en emisores de ondas de luz secundarias. No obstante para que el fenómeno de la dispersión sea observable debe satisfacerse una condición más; los centros de dispersión deben tener una distribución espacial aleatoria, un sistema de centros de dispersión regularmente distribuidos en el espacio emiten ondas electromagnéticas secundarias (campo de radiación dispersado) que se eliminan entre sí por interferencia. De hecho los centros de dispersión actúan como resonadores, inducidos a oscilar por la acción de la luz incidente.

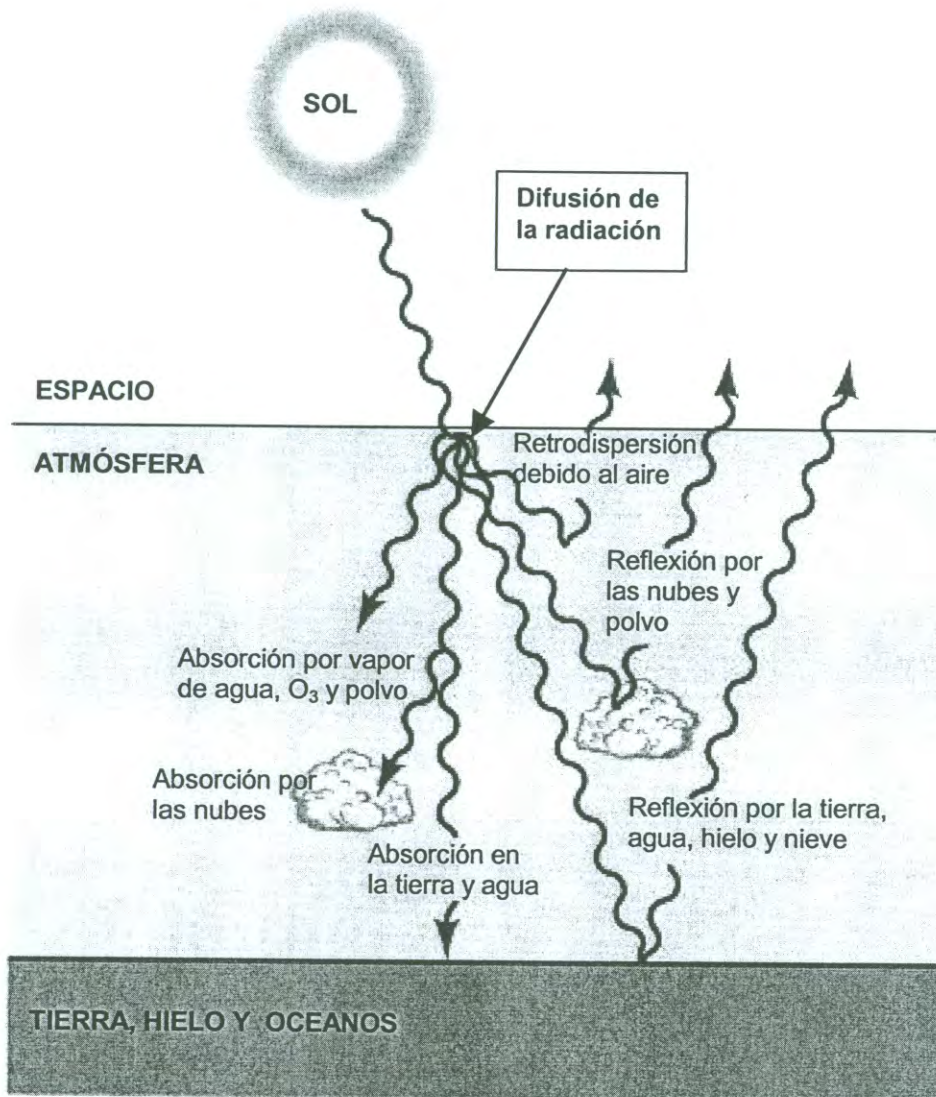
La atmósfera para el estudio de la dispersión de la luz puede considerarse como un aerosol es decir como una solución de sólidos (partículas atmosféricas) en un gas (mezcla de gases del aire), en realidad el término aerosol en el caso de la atmósfera debe ampliarse un poco más para incluir las partículas líquidas (gotas) y mixtas (núcleos sólidos con cubierta líquida), que forman parte también del sistema de partículas atmosféricas. Debido al movimiento caótico de las partículas en el aire, estas constituyen centros efectivos de dispersión de la radiación en la atmósfera en particular de la radiación solar.

La fase continua del aerosol atmosférico estrictamente hablando está constituida también por partículas: átomos y moléculas (y agregados moleculares) de los gases, sin embargo, dado que la longitud del camino libre de las moléculas (del orden de 10^{-10}) es mucho menor que las longitudes de onda características (del orden de 10^{-6}) de la radiación solar, entonces es posible considerar, para los efectos de la óptica atmosférica, que la mezcla de gases es un medio continuo.

Rayleigh encontró, en sus primeros estudios sobre las causas físicas de la coloración azul del cielo, la presencia de partículas en el aire, partiendo de datos experimentales desechó esta hipótesis y la sustituyó por una nueva donde explica que eran las moléculas del aire las que servían como centros de dispersión. Sin embargo, las distancias intermoleculares son lo suficientemente pequeñas comparadas con la longitud de onda, como para que se puedan encontrar dos moléculas que emitan ondas de la misma intensidad y desfasadas 180° que se anulen recíprocamente; por lo tanto, es suficiente que el medio sea homogéneo y la radiación secundaria coherente (de la misma longitud de onda) para que la dispersión no sea observable.

En refuerzo de la fundamentación física del fenómeno de la dispersión de la luz en el aire limpio vino la teoría termodinámica de la dispersión desarrollada por Einstein y otros físicos. De acuerdo con esta teoría, dado que las moléculas tienen movimientos térmicos aleatorios, existen necesariamente zonas en que la densidad numérica (moléculas por unidad de volumen) es diferente de la densidad media, es decir, en un medio estadísticamente continuo existen necesariamente fluctuaciones de densidad. Estas fluctuaciones provocan a su vez variaciones del índice de refracción del medio, es decir in-homogeneidades ópticas, las cuales son la única causa física de la in-homogeneidad del medio y, por consiguiente, de la dispersión de la luz en medios ópticamente transparentes.

Por lo tanto, el flujo de radiación difusa se forma con toda la radiación dispersada, por partículas de gases, sistemas nubosos y la reflexión que sufre en el punto de observación, además de esto en algunas situaciones es imperativo considerar que el suelo si tiene cierta reflectividad (albedo), y esta es muy importante en condiciones como superficies nevadas o plataformas de concreto, como se muestra en la figura 2.5. Una manera sencilla de obtener la radiación difusa es sustrayendo la cantidad de radiación directa a la cantidad de radiación global medida, según la ecuación 2.1, otra manera usual de obtener la radiación difusa es bloqueando la radiación normal a un medidor de radiación global (piranómetro), figura 2.6.



Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Figura 2.5. Difusión, Absorción y Reflexión de la Radiación en la Atmósfera



Figura 2.6. Banda de bloqueo para medición de radiación difusa.

2.5 Medición de las Componentes de la Radiación Solar

La radiación solar que llega a la superficie terrestre puede considerarse, como se vio antes, compuesta por la radiación directa y la radiación difusa: la “suma” de ambas constituye la llamada radiación global. Para cualquiera de estas componentes es posible usar el mismo tipo de sensor, sin embargo, dadas las características direccionales de cada una de estas componentes, la estructura geométrica del montaje para el sensor, en cada caso, será lo más adecuada posible a las propiedades direccionales de la componente de que se trate. Los instrumentos de que hablaremos en adelante tienen sensores del tipo termoelectrónico (más adelante se describen con algún detalle las características de un sensor de este tipo). [65, 66]

2.6 Medición de la Radiación Solar Directa

Los instrumentos para medir la radiación solar directa se denominan Pirheliómetros. El parámetro físico (radiométrico) que miden los Pirheliómetros es la densidad de flujo de energía de radiación o irradiancia en unidades de W m^{-2} . Las características geométricas principales que tienen este instrumento se muestran en las Figura 2.7, Características exteriores y Figura 2.8 Características interna. Por las limitaciones prácticas en los mecanismos de seguimiento, el Pirheliómetro puede recibir energía de un cono de 5° a 7° de apertura, la cual es mayor que la del disco solar que corresponde aproximadamente a 0.5° . [65]

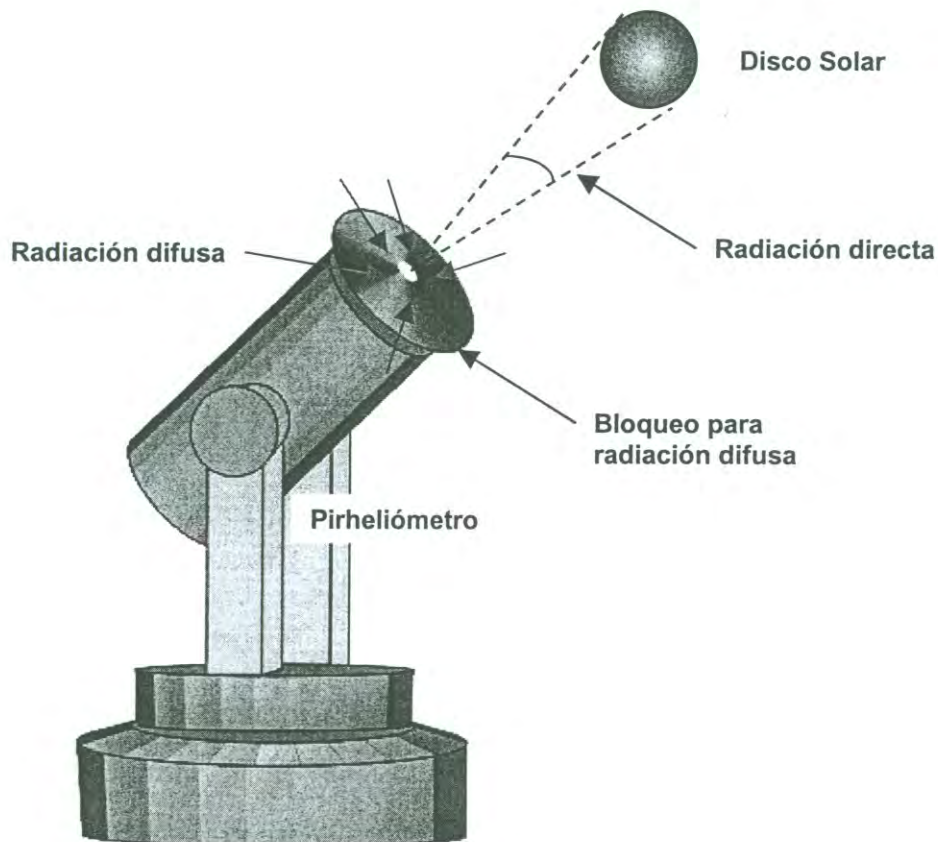


Figura 2.7. Características exteriores de un pirheliómetro marca Eppley©.

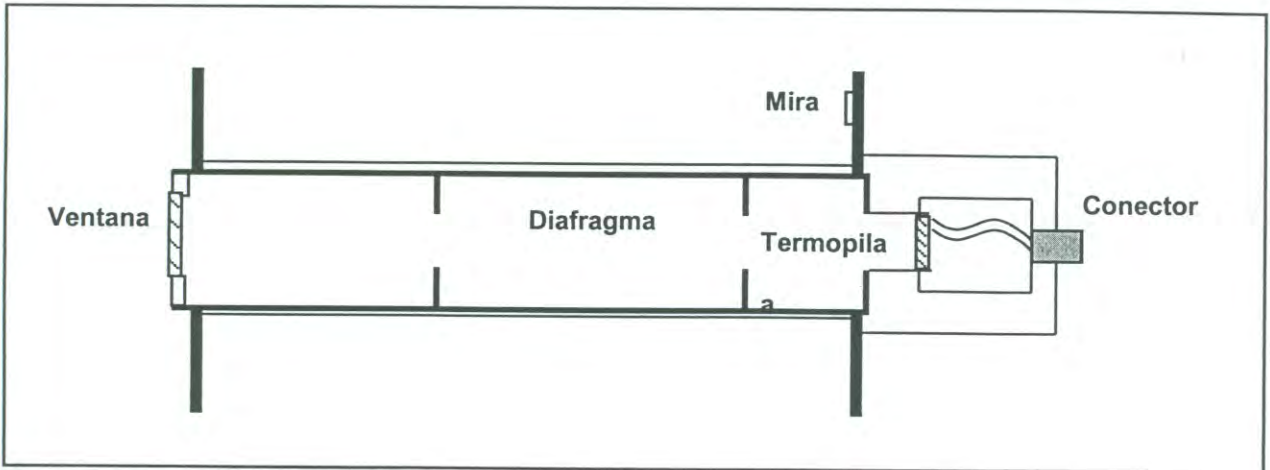


Figura 2.8. Características interiores de un pirheliómetro marca Eppley©.

2.7 Medición de la Radiación Solar Global

El instrumento con el que se mide la radiación global se llama Piranómetro, Figura 2.9, el parámetro físico (radiométrico) que mide es la densidad de flujo de radiación solar global o irradiancia global, en unidades de $W m^{-2}$. Las características principales de un piranómetro se presentan en la Figura 2.10; el sensor consta de una superficie plana colocada horizontalmente, de tal manera que puede recibir radiación de todas direcciones, procurando que su campo de "visión" este limitado al hemisferio celeste, evitando en lo posible, tener obstáculos en el horizonte a su alrededor. El efecto del viento y cualquier tipo de precipitación se evita colocando sobre los sensores un o dos domos concéntricos de vidrio (o cuarzo) de transparencia cercana a 1 para todas las longitudes de onda del espectro actinométrico. Con estas características este instrumento es capaz de recibir en su sensor tanto la radiación difusa como la radiación directa, que inciden en este sensor perpendicularmente. [65]

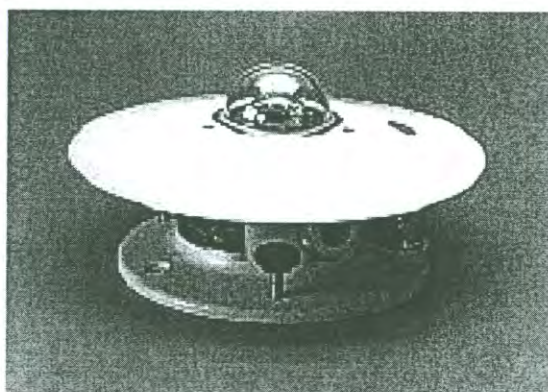


Figura 2.9. Imagen de un piranómetro marca Eppley©.

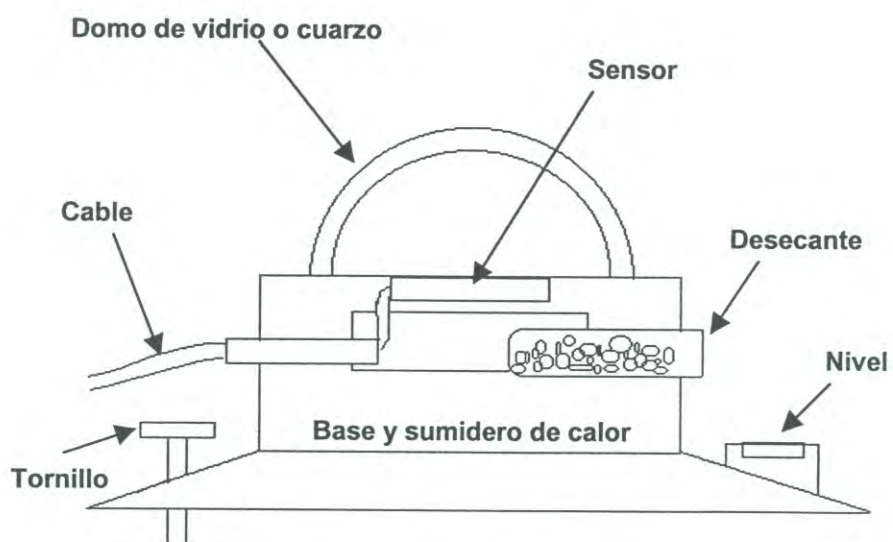


Figura 2.10. Características de un piranómetro marca Eppley©.

2.8 Radiación Ultravioleta

Radiación invisible del espectro electromagnético, de alta energía y gran efecto en numerosos materiales, se recibe naturalmente del sol y puede producirse artificialmente [21, 22].

La radiación UV se caracteriza por tener una alta energía, la cual es muy útil para promover reacciones fotoquímicas, sin embargo tiene un efecto notoriamente agresivo en algunos materiales, desgastándolos; los plásticos, por ejemplo, son unos de los más afectados por esta radiación ya que los degrada, endureciéndolos, tornándolos quebradizos. También tienen el poder para hacer mutar o matar células, microorganismos, hongos y bacterias. Es por eso que se recomienda evitar una prolongada exposición del humano a este tipo de radiación, ya que la piel sufre de una manera muy similar a los materiales, provocando agrietamientos, manchas oscuras, deshidratación e incluso cáncer [25-27].

La radiación ultravioleta se localiza entre la radiación visible (luz visible) y la radiación X (rayos X) y su rango dentro del espectro electromagnético está desde los 100 nm a los 400 nm. En la Figura 2.2 se muestra la región del visible y su lugar en el espectro electromagnético, en esa misma figura se muestran los tipos de radiaciones que existen y los rangos de las diferentes radiaciones UV. La radiación ultravioleta se compone de tres subtipos de radiaciones UVA, UVB y UVC. [25, 26].

UVA, cuyo rango está entre los 320 y 400 nm, la capa de ozono absorbe muy poca de esta radiación, esta radiación es muy necesaria para el cuerpo humano, ya que en niveles bajos favorece la síntesis de la vitamina D, sin embargo una cantidad alta de esta radiación provoca manchas y lesiones en la piel; en niveles altos suprime la actividad del sistema inmunológico y propicia la formación de cataratas [22, 25-27].

UVB tiene una longitud de onda entre 280 y 320 nm, la capa de ozono absorbe mucha de esta radiación, pero la absorción termina a los 320 nm. Las plantas y animales se ven afectados particularmente por esta radiación, en los humanos provoca lesiones graves en la piel ya que reduce la síntesis de vitamina D a niveles peligrosos facilitando el desarrollo de cáncer de piel, así como también puede causar un serio problema en el sistema inmunológico [22, 25-27].

UVC es la parte de más alta energía con longitudes de onda menores a los 280 nm, aunque este tipo de radiación es altamente peligrosa, la capa de ozono la absorbe completamente impidiendo que esta llegue a la tierra [22, 25-27].

Existen varios efectos provocados por esta radiación, efectos en la salud, en las plantas, animales, en la atmósfera y en los materiales poliméricos. Virtualmente todos los procesos de producción de polímeros introducen impurezas y productos de reacción que los hacen susceptibles a la fotodegradación [28].

Una gran cantidad de procesos químicos se llevan a cabo cuando estos materiales son expuestos a los rayos UV, lo que da como resultado diferentes daños a diferentes velocidades. El primer daño que se puede observar es el proceso que reduce la vida útil del producto. Existen dos tipos generales de daño por fotodegradación para la mayoría de los materiales poliméricos y provenientes de celulosa o hechos de madera, la dechlorinación que provoca el color amarillento, y la pérdida de la resistencia mecánica [28].

Los efectos a la salud son variados, dependiendo del tiempo de exposición, los daños pueden ser mínimos como quemaduras y manchas, pasando por el descarapelamientos y adelgazamiento de la piel, hasta provocar cáncer. La piel es nuestra protección natural contra este tipo de radiación, es por eso que las lesiones pequeñas solo necesitan tiempo para que el mecanismo natural las repare; no así las lesiones graves [25].

Debido a la gran cantidad de energía que contiene esta radiación, es utilizada en muchos procesos como esterilización, purificación y la fotocatalisis, en donde la radiación UV es el promotor de reacciones químicas y físicas, por medio de la sensibilización de un catalizador.

2.9 Fotoquímica

La fotoquímica estudia los cambios fisicoquímicos provocados por la interacción de radiación electromagnética en forma de fotones con las moléculas. Existen dos leyes que nos explican en general los procesos fotoquímicos y como se lleva a cabo [8, 25].

Ley de Grotthuss-Draper, establece que para que se realice una reacción fotoquímica, se debe absorber energía en la sustancia, es decir, si una sustancia no absorbe energía de una determinada longitud de onda, no experimentará reacción fotoquímica alguna a esa longitud de onda [24, 25].

La ley de equivalencia o ley de Stark-Einsten, define que por cada fotón de luz absorbida por un sistema químico, solo se activará una molécula para la reacción química; esta ley establece que por cada fotón absorbido, solo puede producir la reacción fotoquímica de una molécula, así la fotoreacción producida es directamente proporcional a la intensidad de la luz y al tiempo de iluminación [24-26]:

$$\text{Fotorreacción} = k (I \cdot t) \quad (2.2)$$

donde: k , constante de proporcionalidad; I , intensidad de la luz; t , tiempo de iluminación.

Las fotorreacciones se realizan debido a que la absorción de luz lleva a la molécula a un estado excitado que contiene más energía que el estado

fundamental. Al adquirir una mayor energía las moléculas son más reactivas. La ventaja de la fotoquímica es que produce una vía rápida y directa para que la reacción química se lleve a cabo [8, 29, 30].

Otro punto significativo de la fotoquímica es la ventaja sobre las reacciones térmicas, que requieren calor para su activación, ya que al utilizar la selectividad de las diferentes frecuencias de la luz, se pueden producir reacciones exclusivas y totalmente diferentes en una sustancia química. Cambiando la frecuencia de la radiación se lleva a la molécula a diferentes estados excitados, es así como pueden realizarse reacciones fotoquímicas totalmente diferentes, dependiendo del número y tipos de estados excitados disponibles en la molécula [23].

Aún cuando la mayoría de las sustancias absorben luz, no todas reaccionan fotoquímicamente, ya que pueden desactivarse rápidamente, perdiendo su energía antes de que se produzca la reacción, así que la vida media del estado excitado debe ser suficientemente larga como para producir la reacción [22].

2.10 Fotocatálisis

El término Fotocatálisis es usado para describir procesos catalíticos conducidos por fotones. Existe mucha confusión con respecto a otras definiciones como rendimiento cuántico y eficiencia cuántica, no solo porque el significado es diferente para la catálisis heterogénea u homogénea, sino también por la descripción de la eficiencia del fotón que hacen diferentes, los cuales utilizan distintas fuentes de radiación y geometría en sus reactores, además de las diferencias en las condiciones experimentales [31].

Los rendimientos cuánticos reportados en realidad son rendimientos cuánticos aparentes o límites inferiores del verdadero rendimiento cuántico. No se puede hablar, en un medio heterogéneo, de rendimiento o eficiencia cuántica sin antes saber el número de fotones absorbidos [31].

El término fotocatalisis se refiere a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por un catalizador, el cual generalmente es un óxido metálico y semiconductor, o por el sustrato mismo, sin embargo no hay un acuerdo universal en una definición apropiada. La fotocatalisis ha sido descrita por C. Kotal [72] como la aceleración de la velocidad de una fotorreacción por la presencia de un catalizador; además, como una identificación de que un catalizador puede acelerar la fotorreacción por la interacción de un sustrato tanto en su estado estable como en su estado excitado y/o con el fotoproducto primario, dependiendo del mecanismo de la fotorreacción. Esta descripción también encierra a la fotosensibilización, como un proceso, definido como una alteración fotoquímica o fotofísica que ocurre en una molécula como resultado de la absorción inicial de radiación de otra molécula (fotosensibilizador), esto no necesariamente significa catálisis.

R. G. Solomon [32], propuso una primera definición de la Fotocatálisis, dividiéndola operacionalmente en dos clases distintas: 1) catálisis fotogenerada y 2) fotólisis catalizada. La primera clase solo implica estados iniciales del catalizador y el sustrato, en la etapa catalítica, la cual es termodinámicamente espontánea. En la segunda clase el catalizador o el sustrato o ambos, están en estado excitado durante la etapa catalítica.

La fotocatalisis homogénea se lleva a cabo en un medio homogéneo líquido (solución coloidal del semiconductor) / líquido (sustrato); en el presente análisis solo se manejará la fotocatalisis heterogénea, sólido (semiconductor) / líquido (sustrato).

3. ACTINOMETRÍA QUÍMICA

En este capítulo se presentan las definiciones de términos y conceptos importantes, utilizados ampliamente en fotoquímica y específicamente en fotocatalisis. La descripción, características y ventajas de un buen actinómetro.

3.1 Actinómetro

Existen varias definiciones, sin embargo la más ampliamente aceptada es la del glosario de términos usados en fotoquímica (recomendado por la IUPAC en 1996) [1], Sistema químico o dispositivo físico, el cual determina el número de fotones en la totalidad de un rayo o por unidad de tiempo. Este término es comúnmente utilizado para dispositivos utilizados en el rango de longitudes de onda UV y Visible [33, 20, 19].

3.2 Actinómetro Químico

Un actinómetro químico o dosímetro es un sistema químico (fluido, gas sólido o un ambiente micro – heterogéneo) que realiza experimenta una reacción inducida por la luz (a una determinada longitud de onda) para la cual el rendimiento cuántico es bien conocido. Medir la velocidad de reacción nos permite conocer la velocidad de absorción de fotones. La determinación de la conversión de los productos produce el número total de fotones absorbidos por el líquido o el volumen del gas o la superficie del sólido, la cual puede tener cualquier forma o geometría [20].

La calibración de un actinómetro se realiza aplicando una lámpara o por mediciones absolutas de la irradiación. Los métodos fototérmicos son regularmente usados para calibrar actinómetros en términos absolutos [20].

3.3 Ventajas y Desventajas de la Actinometría Química

En un actinómetro químico, la conversión fotoquímica está directamente relacionada al número de fotones absorbidos ya que la acción química de la luz significa cambios químicos reversibles e irreversibles, por ejemplo, destrucción o reconstrucción de moléculas y, consecuentemente, de sus propiedades como el espectro. La actinometría química a sido empleada en fotoquímica como un método simple y preciso para medir la radiación desde hace 70 años [20, 34].

Debido al reciente progreso en el desarrollo de detectores de radiación, semiconductores y equipo electrónico, los dispositivos físicos se han fabricado con una salida para lectura directa, haciéndose cada vez más popular entre los fotoquímicos para la medición de radiación. Los dispositivos físicos comúnmente son preferidos a los actinómetros químicos para los casos de geometrías de irradiación simples porque son más fáciles, rápidos y se desarrollan más precisamente en estas circunstancias [34].

Sin embargo, estas sobresalientes propiedades son inherentes solo en un número pequeño de radiómetros calibrados eléctricamente, disponibles solo en unos pocos laboratorios muy bien equipados. Estos radiómetros son especialmente termopilas o radiómetros piezoeléctricos, los cuales pueden ser calibrados de una manera absoluta por sustitución eléctrica sin la necesidad de ningún otro estándar. La mayoría de los detectores físicos, como las termopilas comunes, jouleómetros piezoeléctricos, o fotodiodos son solo estándares secundarios, la respuesta de éstos puede estar sujeta a cambios [34].

La sensibilidad de un jouleómetro puede disminuir con el uso debido al daño en la superficie por la radiación que se está midiendo. Lo mismo ocurre en las termopilas. La extensa sensibilidad espectral de los fotodiodos de silicio es aún alterada sin el uso, solo por envejecimiento. El grado de este efecto depende del rango de longitudes de onda en los cuales el detector va a ser utilizado. Un decrecimiento del 18% en la sensibilidad a 300 nm en un año se reporta como un

valor típico [4, 5]. Los fotodiodos sufren un daño que no se detecta visualmente y ocurre cuando el radiómetro es expuesto a altos niveles de radiación, generalmente 10 MW cm^{-2} para los fotodiodos de silicio en experimentos de ondas continuas, el resultado es un irreversible decremento en la sensibilidad y severos problemas de no-homogeneidad en la superficie. Consecuentemente se recomienda enfáticamente que recalibraciones periódicas de los detectores de radiación con estándares [34].

3.4 Características de Calidad en un Actinómetro Químico

Un actinómetro químico establecido para pruebas actinométricas debe tener las siguientes características [34]:

- El sistema fotoquímico debe ser simple y bien estudiado. La fotorreacción debe ser reproducible bajo condiciones experimentales bien definidas y fácilmente controlables. El rendimiento cuántico debe ser bien conocido y preciso para un gran número de longitudes de onda. Es deseable que tenga un amplio rango espectral útil y que el rendimiento cuántico sea independiente de la longitud de onda.
- Los componentes químicos deben ser térmicamente estables para excluir complicaciones debido a las reacciones en la oscuridad.
- Los sistemas analíticos deben ser simples. Se prefieren análisis espectrofotométricos directos o titulación.
- El sistema debe mostrar una gran sensibilidad.
- El manejo del sistema fotoquímico y la evaluación del número de fotones absorbidos debe ser simple y directo.

- El material actinométrico debe ser fácil de sintetizar y purificar. Preferentemente este debe estar comercialmente disponible.

3.5 Campos de Aplicación de la Actinometría Química

Es muy importante mencionar que la actinometría química cubre solo el rango de longitudes de onda arriba de los 795 nm. En los experimentos fotoquímicos se involucra una gran cantidad de complejas geometrías de radiación, por ejemplo, los fotorreactores del tipo circular, casi circular y tipo de canal. El actinómetro sirve mejor para la medición de la radiación absoluta y no tienen rival comparados con los detectores físicos [34]. En todo caso en los laboratorios de fotoquímica y fotobiología con poco equipo sofisticado pero donde los trabajadores tienen experiencia en técnicas químicas, la actinometría química es un procedimiento estándar para la medición de radiación.

Los fotoquímicos utilizan equipo físico para la medición de la radiación, pero necesitan estándares para las recalibraciones ocasionales de sus detectores. Los actinómetros químicos son la primera elección para este procedimiento. Para detectores con respuesta independiente de la longitud de onda, como las termopilas y los jouleómetros; la calibración por medio de actinómetros químicos es particularmente sencilla ya que la calibración a una sola longitud de onda es suficiente.

Las mediciones de energías de pulsos láser pueden ser realizadas convenientemente con jouleómetros. A altas energías la mayoría de los actinómetros probablemente perderían precisión y sensibilidad, debido a procesos multifotónicos que ocurren a altas densidades fotónicas. Sin embargo, si la linealidad de las lecturas de los jouleómetros se garantiza, una calibración repetida periódicamente con un actinómetro químico a energías reducidas del láser es una manera sencilla de controlar la precisión del medidor de energía. Aquellos actinómetros los cuales hayan sido investigados especialmente a altos flujos

fotónicos utilizando excitación láser pueden ser usados como estándares para este propósito [34].

3.6 Errores Potenciales en Actinometría Química

Índice de Refracción: En el caso de la radiación policromática la velocidad de conversión de los fotones a energía radiante necesita no solo del conocimiento del rendimiento cuántico y la absorbancia del actinómetro en el rango de longitudes de onda consideradas, pero también la distribución espectral de la fuente de radiación.

Temperatura: La influencia de la variación de temperatura ha sido investigada solo para un número pequeño de actinómetros químicos. La temperatura puede influir en un sistema actinométrico a través de la dependencia de la temperatura que tiene el rendimiento cuántico, la densidad del solvente y posiblemente la competencia de reacciones en la oscuridad.

El rendimiento cuántico fotoquímico usualmente no depende de la temperatura o solo muy ligeramente. La temperatura induce cambios en la densidad conduciendo un cambio correspondiente en la concentración y consecuentemente a un aparente cambio en la conversión química. Este efecto puede ser fácilmente cancelado midiendo la conversión a la temperatura de calibración del actinómetro químico o calculándola usando valores tabulados de densidades. Sin embargo, en algunos casos grandes variaciones de temperatura de las posibles reacciones en la oscuridad pueden tomar efecto. Por esto, deben evitarse las medidas actinométricas a diferentes temperaturas fuera del rango recomendado.

Absorción de los fotoproductos: Idealmente en el rango de longitudes de onda de los fotoproductos de un particular actinómetro químico no absorben radiación. En este caso se puede esperar un rango dinámicamente alto de mediciones actinométricas, como flujo de fotones o dosis de fotones. Si los

fotoproductos absorben se debe desarrollar un filtro interno que conduzca a una reducción del rango de conversión. Esta dificultad debe ser considerada con mucho cuidado y extrapolación de los datos ya que se recomienda una conversión infinitesimal [34].

Grado de absorción del actinómetro: Algunos actinómetros son diseñados para absorciones incompletas de la luz activa. Este arreglo es particularmente ventajoso para el caso de altos flujos fotónicos, ya que el volumen irradiado puede ser grande, así se evitan los problemas de no-homogeneidad durante la fotorreacción. Ya que en este caso se introducen errores adicionales por la reflexión de la luz y son necesarias mediciones de la transmisión durante la irradiación, estos sistemas son desfavorables para la medida de bajos niveles de radiación.

Los actinómetros que tienen una absorción completa permiten medidas convenientes y fáciles de evaluar y así son preferidas. A absorbancias altas el grado de penetración de la radiación es pequeño. Por lo tanto, a altos flujos fotónicos aparecen severos problemas de no-homogeneidad, que no pueden ser superados aún con un agitado efectivo. Esta posible fuente de error está insuficientemente discutida en la literatura, sin embargo para los efectos del presente trabajo podemos prescindir de esto.

Contadores de cuantos policromáticos: Los actinómetros químicos con rendimiento cuántico independiente de la longitud de onda, permiten contar los cuantos policromáticos en el rango de longitud de onda especificado proporcionado que se mantenga una absorción completa. En este caso cada fotón entrante en la solución actinométrica causará una conversión química con la misma probabilidad sin importar su energía. Los contadores de cuántos policromáticos son particularmente precisos debido a que su producto de conversión es independiente de la longitud de onda.

4. METODOLOGÍA Y ARREGLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la descripción de los equipos de colección y concentración utilizados en las pruebas actinométricas, así como la metodología utilizada.

4.1 Metodología del Proceso Actinométrico

Los experimentos se desarrollaron en la plataforma solar del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. El análisis actinométrico se realizó en tres equipos con diferentes geometrías, un colector solar plano (CP) sin concentración y dos concentradores solares, uno de baja concentración y uno de alta concentración, concentrador parabólico compuesto (CPC) y concentrador de canal parabólico (CCP), respectivamente.

Para obtener la solución del par actinométrico uranilo – oxalato, se mezclaron los siguientes reactivos, tabla 4.1, con agua destilada y deionizada, En el Apéndice A se describe detalladamente la preparación de la solución actinométrica:

Tabla 4.1 Reactivos utilizados para formar la solución actinométrica:

Reactivo	Fórmula	Concentración	Marca
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4 \cdot 6H_2O$	0.05 M	Merk, Grado Analítico
Uranilo	$(NO_3)_2UO_2 \cdot 6H_2O$	0.01 M	Probus, Grado Analítico

La concentración de ácido oxálico se analizó por valoración volumétrica con permanganato de potasio 0.1 N, el cual fue valorado previamente.

La solución actinométrica preparada se homogenizó en el laboratorio, se introdujo a los equipos estudiados, un período de 15 minutos, y se tomaron 6 muestras con un intervalo de 3 minutos entre ellas.

Se montaron los equipos con el sistema de recirculación, se tomó una muestra al tiempo cero, antes de iniciar, e inmediatamente después se llenaron los reactores de cada equipo. Para la toma de muestras se utilizaron viales, cada vial se cubrió con papel aluminio para evitar que la reacción actinométrica continuara. Al término de la experimentación se recuperó la solución actinométrica restante y se procedió al análisis de las muestras. En el Apéndice B se presenta la técnica para la determinación de ácido oxálico.

De acuerdo con Curcó *et al.* [1] la absorptividad de la solución actinométrica para cada longitud de onda es estimada por la ecuación 4.1:

$$\frac{\text{Fotones absorbidos}}{\text{Fotones Incidentes}} = 1 - \exp(-\mu_{\lambda} D) \quad (4.1)$$

donde μ_{λ} es el coeficiente de absorptividad para la solución actinométrica, y D es el diámetro del tubo. Este coeficiente permanece constante durante toda la experimentación, ya que el ácido oxálico no absorbe radiación en el rango de longitudes de onda de interés (300 – 540 nm) y el uranilo no es consumido en el transcurso de la reacción.

El rendimiento cuántico para cada longitud de onda está definido por la siguiente ecuación

$$\frac{\text{cantidad de oxálico consumido}}{\text{einsteins absorbidos}} = \Phi_{ef} \quad (4.2)$$

Como se ha demostrado que en la reacción actinométrica la descomposición del ácido oxálico es de orden cero [2, 3, 4], esto significa que la velocidad de reacción solamente es función de la radiación absorbida por el actinómetro, la cual a su vez está relacionada con la radiación que entra al colector.

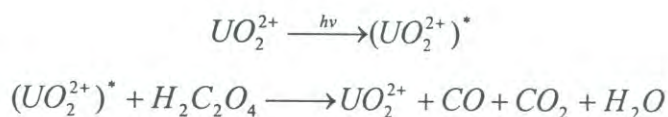
4.2 Uranilo – Ácido Oxálico

Para estimar la radiación disponible dentro del fotorreactor de cada uno de los colectores solares el sistema actinométrico conocido como uranilo – oxalato, el cual ha sido utilizado por Cassano [2], Rabek [3], Curcó [1, 4]. Este sistema se caracteriza por:

- a) Tiene una cinética de orden cero con respecto a la concentración de ácido oxálico.
- b) La sencillez del sistema analítico para su análisis.
- c) Tiene un rendimiento cuántico que es independiente de la intensidad de radiación, en el rango de interés, y de la temperatura.
- d) No reacciona en la oscuridad.
- e) El producto utilizado esta disponible comercialmente.
- f) El rendimiento cuántico permanece prácticamente constante para un amplio rango de longitudes de onda.

El par actinométrico uranilo – oxalato se compone de una mezcla de sales de uranilo y ácido oxálico, la cual produce complejos de oxalato de uranilo: $UO_2(C_2O_4)_2^{2-}$ y $UO_2C_2O_4$ [5]. Estos complejos absorben luz en un determinado rango de longitudes de onda, y degradan al oxálico.

La reacción tiene lugar cuando la radiación incide en la mezcla actinométrica, el uranilo es excitado ($UO_2^{2+} \rightarrow UO_2^{2+*}$) y degrada al ácido oxálico ($H_2C_2O_4$):



4.3 Arreglo Experimental del CP

El CP empleado consiste de un reactor de vidrio tubular sin recirculación, montado en una mesa de trabajo, dispuesta con sujetadores de metal. Este modulo para 6 reactores tubulares, fue fabricado en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM.

El CP consiste de dos partes:

- 1) Mesa de trabajo inclinada, con sujetadores para los reactores
- 2) Hasta 6 reactores, tubos de vidrio pyrex, las dimensiones de los tubos a utilizar pueden variar dependiendo del volumen utilizado.

El CP tiene una concentración geométrica (C_g) de 1 sol, una inclinación de 18° con orientación hacia el sur, que concuerda con la latitud norte del lugar donde se realizaron las pruebas, el dispositivo consiste en una placa de madera dispuesta con sujetadores para trabajar hasta con 6 reactores, los cuales pueden ser de diferente material y geometría; el que se utilizó es un tubo de vidrio pyrex de 2 mm de espesor, 50 cm de largo y 5 cm de diámetro.

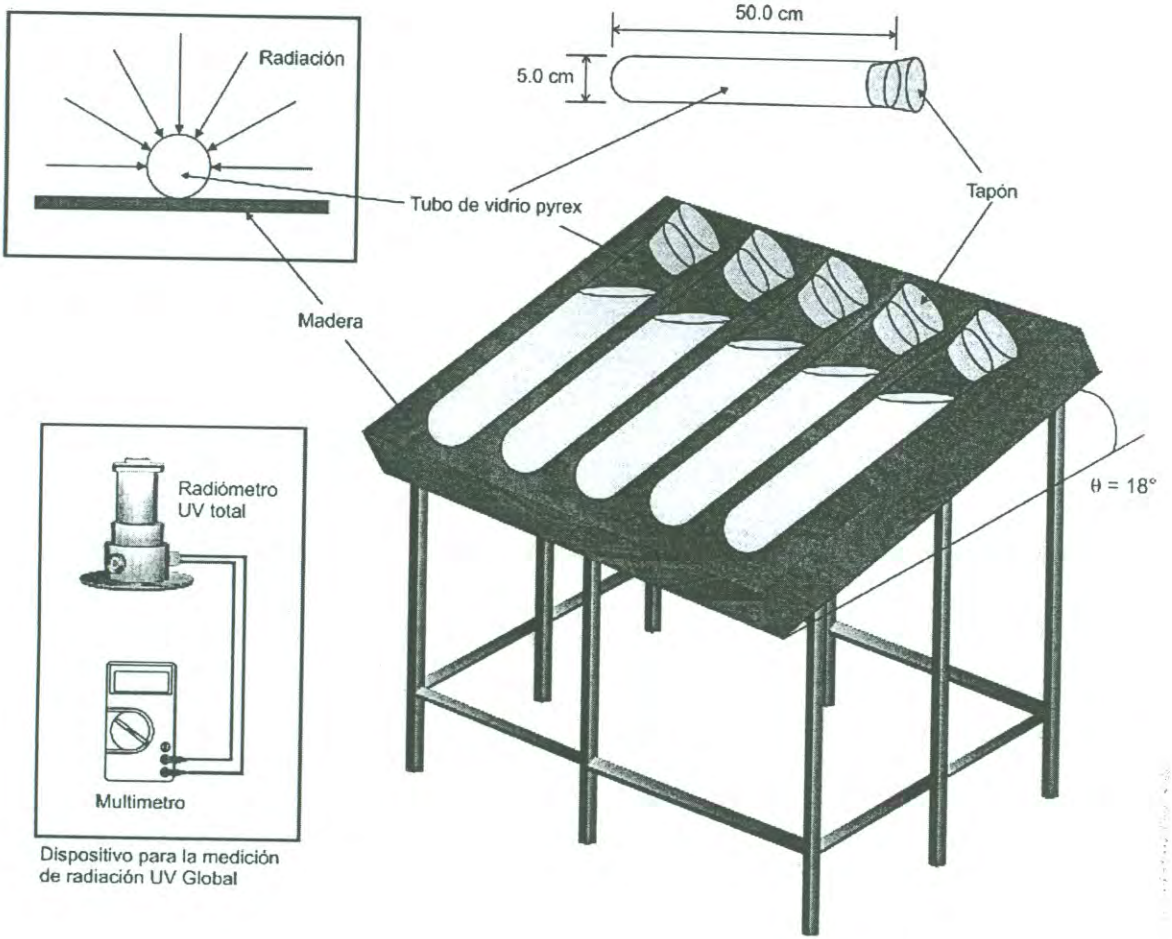


Figura 4.1 Esquema del CP

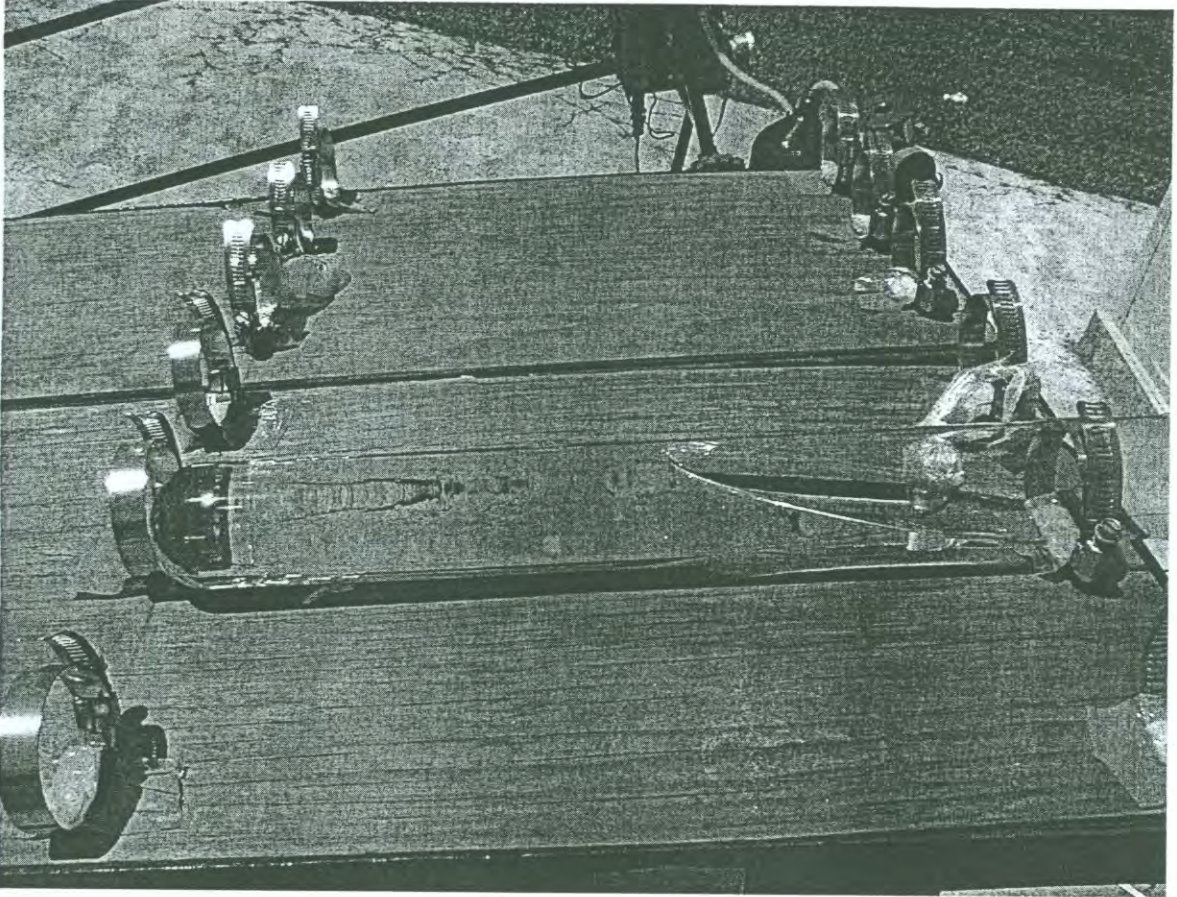


Figura 4.2 Fotografía del CP durante el experimento actinométrico utilizando el CP

4.4 Arreglo Experimental del CPC

El CPC empleado fue donado por la Plataforma Solar de Almería (PSA). Estos CPC en particular, están diseñados para lograr una baja concentración y para que logre concentrar y dirigir hacia el fotorreactor los rayos solares durante todo el día solar, además en su diseño y construcción se previó que estos dispositivos puedan estar inmóviles por largos períodos de tiempo.

El CPC utilizado se compone básicamente de dos elementos:

- 1) Concentrador de radiación UV
- 2) Receptor de radiación

El CPC, tiene una C_g de 3 soles, ángulo de apertura de 180° , apertura de 0.105 m y una longitud de 0.96 m. Su material es aluminio de alta reflectancia, con una reflectancia del 80 al 85%. El receptor es un tubo de vidrio pyrex tipo 1 con espesor de 1 mm, diámetro de 3.5 cm, y longitud de 0.96 cm.

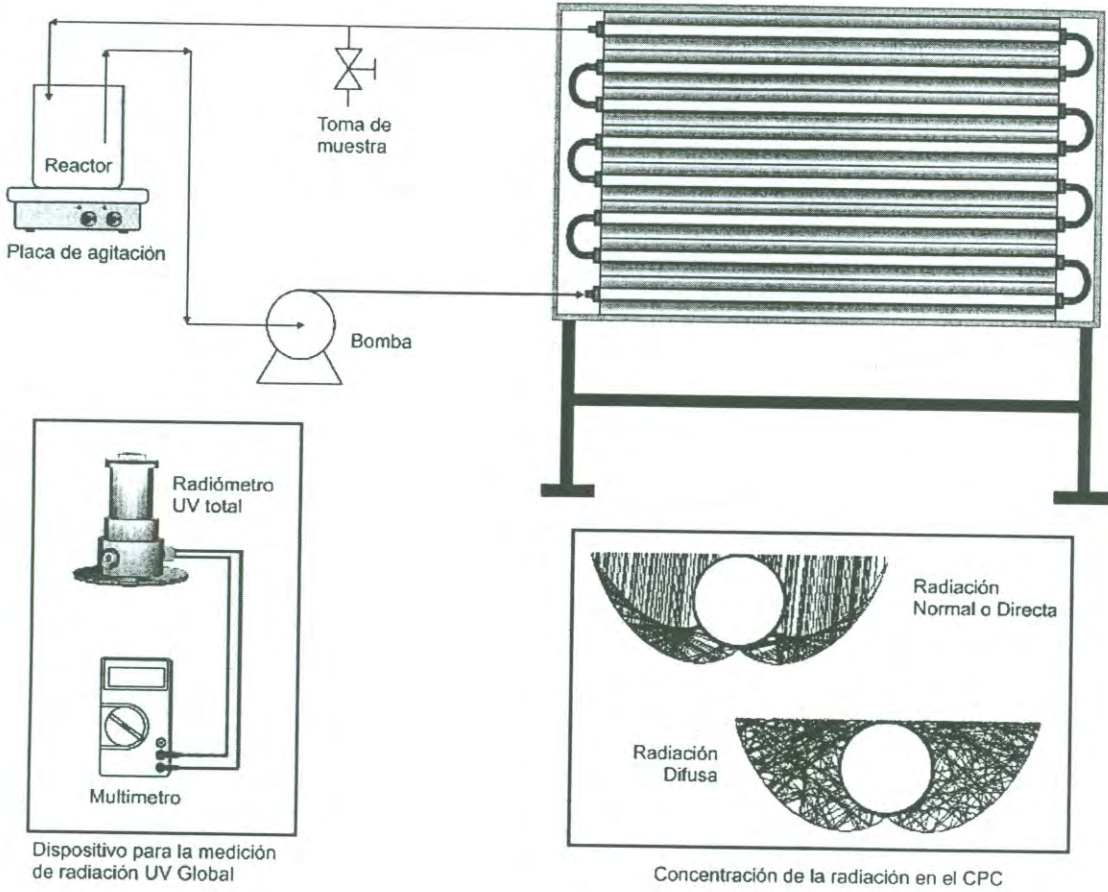


Figura 4.3 Esquema del arreglo experimental utilizando el CPC

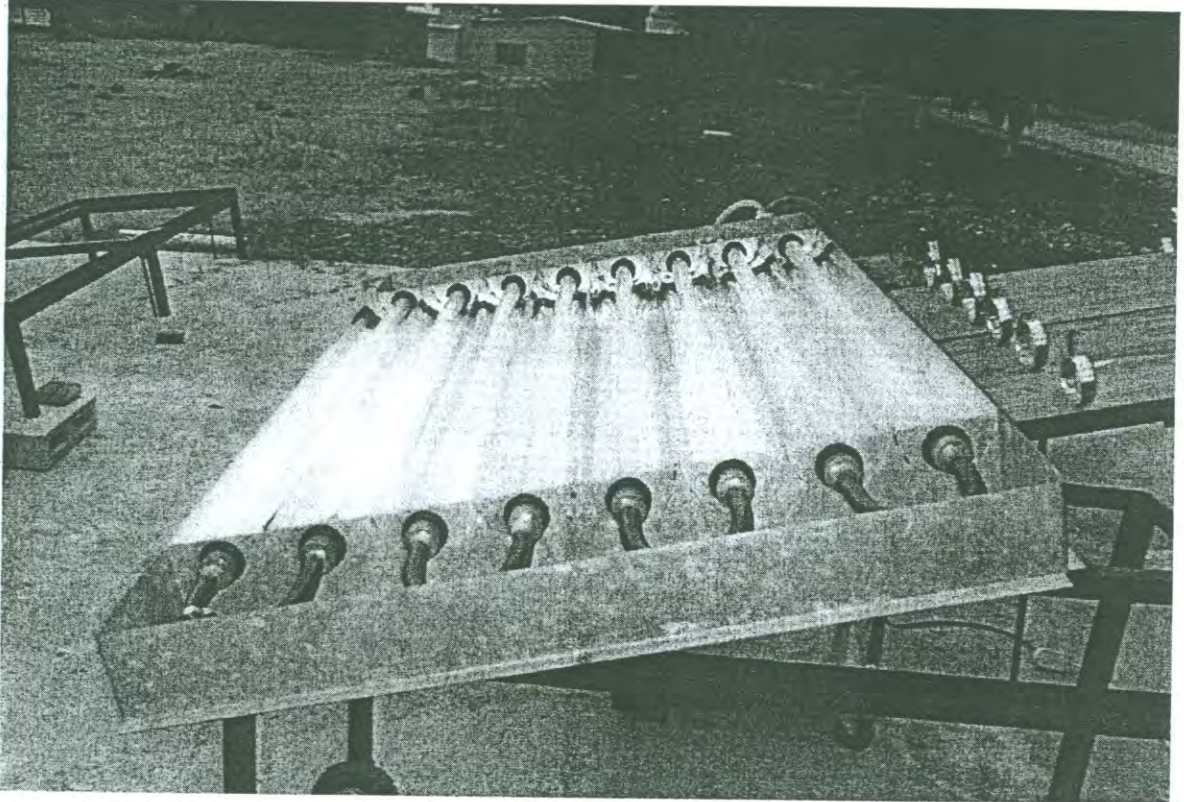
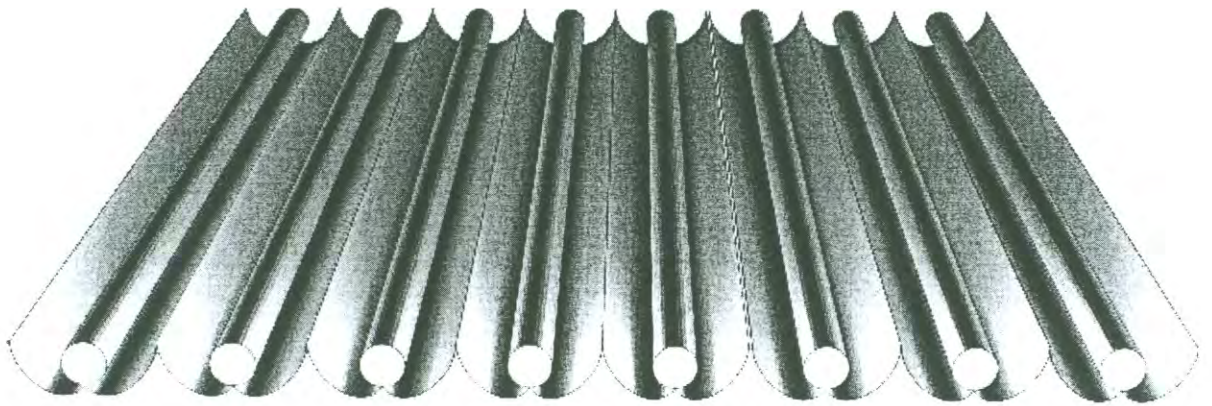
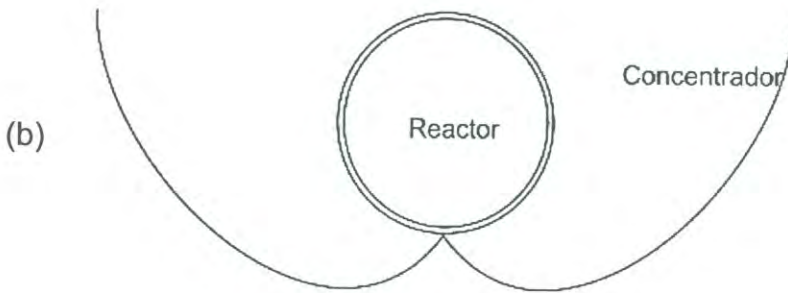


Figura 4.4 Fotografía del CPC durante el experimento actinométrico



(a) Modulo CPC de 8 canales



(b)

Figura 4.5 (a) Vista en perspectiva del CPC; (b) Vista lateral de un canal CPC

4.5 Arreglo Experimental del CCP

El CCP utilizado fue diseñado y construido en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM, se hizo con el propósito de estudiar los fenómenos fotocatalíticos, y se nombró a este equipo Dispositivo de Concentración para el Estudio de la Fotocatálisis (DICEF).

El DICEF consta de tres elementos:

- 1) Concentrador solar de radiación en la región del ultravioleta (UV) cercano.
- 2) Receptor para la radiación concentrada, el cuál actúa como reactor químico, en donde se lleva a cabo la reacción fotocatalítica.
- 3) Sistema electro-mecánico, para el seguimiento del movimiento aparente del sol, con el cuál se logra la mayor incidencia de rayos solares concentrados en el receptor durante el tiempo de exposición.

El DICEF, tiene una C_g de 41 soles, distancia focal de 0.26 m, semiángulo de apertura de 90° , apertura de 1.06 m y una longitud de 1.72 m. Su material es aluminio pulido mecánicamente, con una reflectancia del 85%. El receptor es un tubo de vidrio pirex tipo 1 con espesor de 1 mm, diámetro de 2.54 cm, longitud de 1.72 m, y transmitancia del 87%.

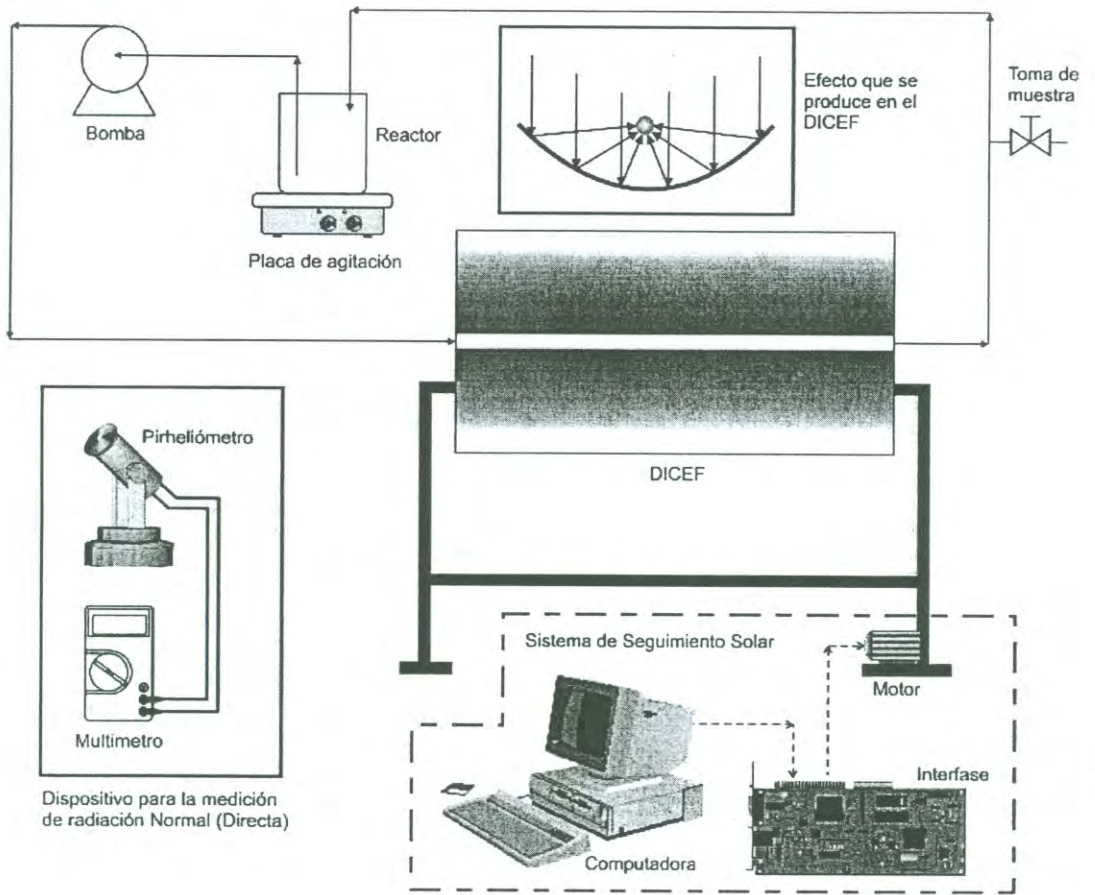


Figura 4.6 Esquema del experimento actinométrico utilizando el DICEF

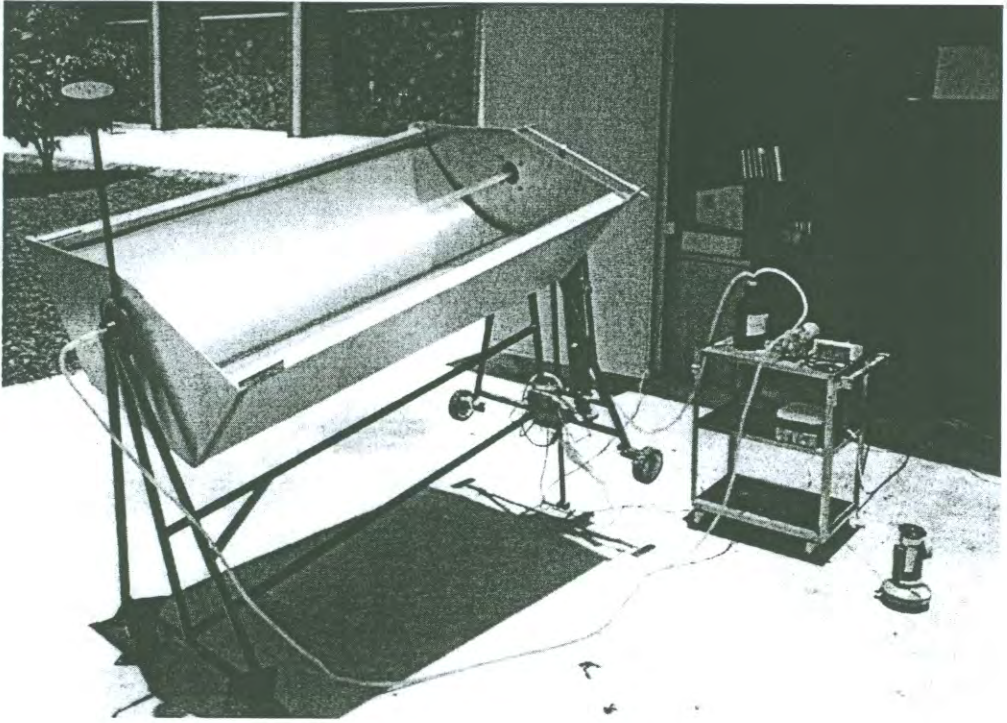


Figura 4.7 Fotografía del DICEF durante el experimento actinométrico

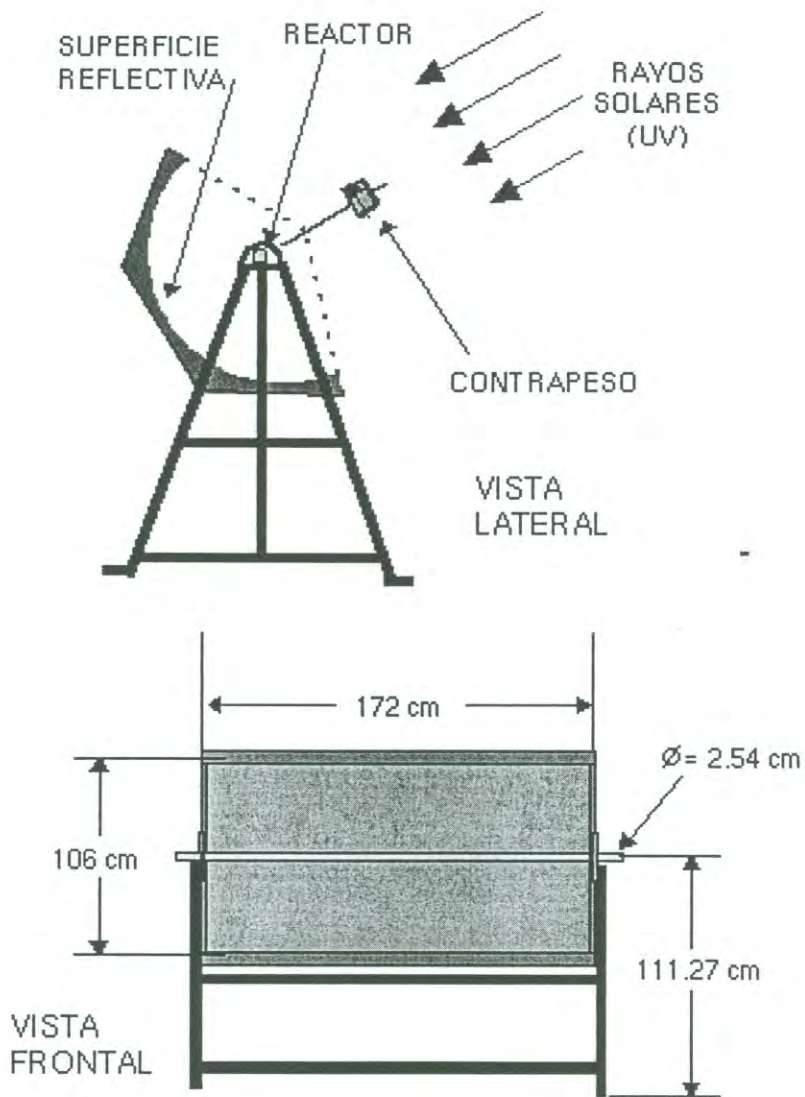


Figura 4.8 Vista lateral del DICEF y Vista frontal del DICEF

4.6 Sistema de Recirculación

Para llevar a cabo los experimentos actinométricos se pueden manejar dos modos de circulación de la solución en los concentradores solares, operación por lotes y operación con recirculación. El colector solar plano se manejó por lote debido al volumen utilizado.

La operación por lotes en los concentradores no tiene grandes ventajas debido a que la solución se estanca y la radiación solar puede no llegar a todas las partículas del fluido, además en la reacción de la fotólisis del ácido oxálico se produce CO_2 como subproducto, lo que provocaría una presión positiva en el sistema cerrado, que podría ocasionar fugas de actinómetro, e inclusive un daño estructural en el fotorreactor.

La operación con recirculación, es la mejor, debido a que permite una turbulencia del fluido dentro del fotorreactor, propiciando una mejor radiación en la solución, aliviando la presión del CO_2 producido, se tiene mejor control sobre el sistema y se facilita la toma de muestras.

En general el sistema de recirculación utilizado se compone de: un vaso de precipitado, una parrilla de agitación magnética para homogenizar la solución, una bomba peristáltica para mantener el flujo continuo de forma precisa, una válvula de muestreo y una tubería de plástico resistente a la radiación UV. En la Tabla 4.2 se presentan las características de estos componentes.

Tabla 4.2 Características de los componentes del sistema de recirculación y de los medidores de radiación solar utilizados.

	Elemento	Descripción
Circulación del fluido	Placa con agitación magnética	Modelo No. 53166
	Tubería de plástico	1 cm de diámetro, resistente a la radiación UV
	Bomba peristáltica	Masterflex, motor de 6-600 rpm, modelo No. 7553-70
Radiación Directa	Pirheliómetro	Eppley, $K = 17.08 \mu\text{V W m}^{-2}$
Radiación Global	Radiómetro	Eppley Modelo TUVR
Medición de voltaje	Multímetro	Fluke modelo No. 77

4.7 Intervalo Espectral de Operación

El intervalo espectral de operación está acotado al intervalo del par actinométrico utilizado, el cuál va desde los 300 nm hasta los 540 nm, como se aprecia en la Figura 4.9. Este intervalo de radiación, que comprende la radiación UV (300 – 400 nm) y una parte de la radiación visible (400 – 540 nm), es lo que se aprovecha de la radiación solar, y contiene la energía necesaria con la cuál se promueve la excitación del uranilo, el cual consumirá al ácido oxálico en el tiempo de exposición. Los valores en la gráfica de la figura 4.9 son la fracción de la irradiancia total que está comprendida en el intervalo de longitudes de onda de interés, reportados por Wenham *et al.* [76].

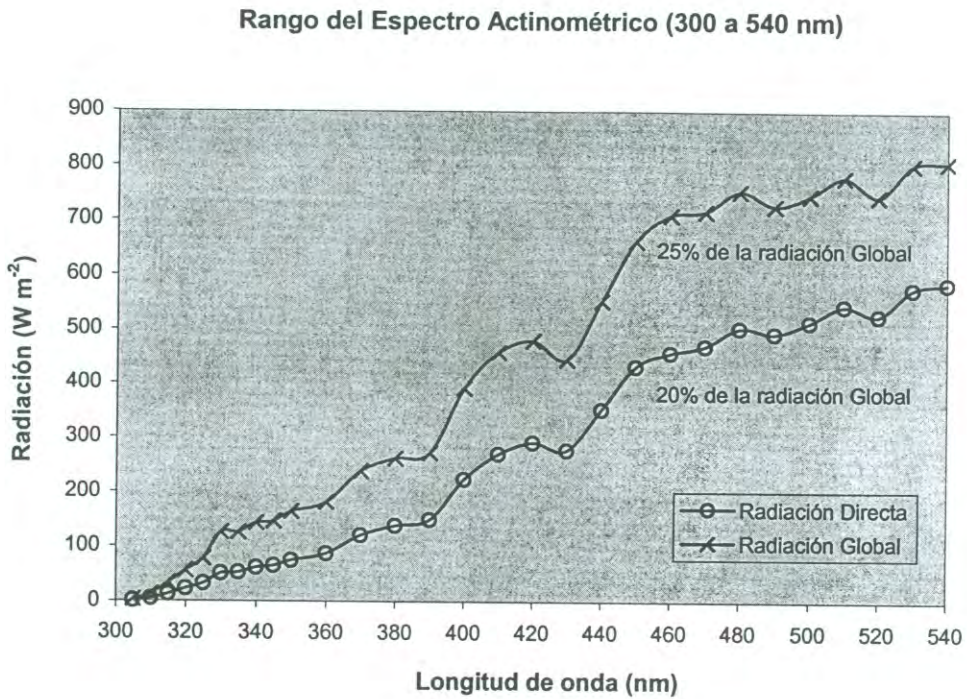


Figura 4.9 Rango Espectral del actinómetro utilizado [76].

4.8 Tiempo de Exposición Solar

Con el fin de tener las mismas condiciones para las tres geometrías de colección, se expuso la solución en los concentradores y colector solar en las mismas horas del día de 12:30 pm a 12:45 pm, en días donde se obtuvo una radiación promedio de 965 W m^{-2} .

En los concentradores, la solución actinométrica fue recirculada por 15 minutos se tomaron 6 muestras de 15 mililitros cada una, 1 al tiempo cero (antes de iniciar), y 5, con la solución dentro de los colectores y expuesta a la radiación, con un intervalos de 3 minutos entre ellas.

En el CP, igualmente se tomaron 6 muestras de 15 mililitros cada una, 1 al tiempo cero y posteriormente 5 con intervalos de 3 minutos.

Las muestras se envolvieron con papel aluminio al momento de tomarse, para detener la reacción y asegurar la concentración de oxálico. Al término del tiempo de exposición, se procedió a la titulación de las muestras con KMnO_4 (valorado), previamente preparadas con H_2SO_4 para crear un ambiente ácido, finalmente se obtuvo la concentración remanente de oxálico en cada muestra. En el apéndice A se puede consultar el método de determinación para el ácido oxálico.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos actinométricos en cada una de las geometrías estudiadas, las mediciones de radiación, la distribución del flujo radiativo, así como la discusión de los métodos utilizados y los valores y cantidades obtenidas.

5.1 Calculo de Radiación

La radiación ($W\ m^{-2}$) que llega a los concentradores CP y CPC fue medida utilizando un radiómetro para radiación global y en el DICEF se utilizó un pirheliómetro (radiación directa), ambos marca Eppley Labs. Con estos datos se determinó la radiación total W_T ($J\ m^{-2}$), que llega a los concentradores desde el inicio ($t = 0$) hasta el tiempo t que corresponde a la última muestra ($t = 15\ min$) como se muestra en la ecuación 5.1. Solo se tomó en cuenta la radiación con longitud de onda entre 300 y 540 nm, ya que este es el rango de longitudes de onda útiles para la solución actinométrica que tenemos.

$$W_T = \sum_{t=0}^t W_T(t) \Delta t \quad (5.1)$$

donde $W_T(t)$ es la radiación en cada período de muestreo, t es el intervalo total de tiempo de experimentación, en la tabla 5.1 se muestran las W_T para cada equipo. La radiación que reciben los equipos CP y CPC es radiación global, y como se realizaron las pruebas simultáneamente se tienen los mismos valores para estos dos equipos.

Tabla 5.1 Radiación total acumulada para cada equipo.

Tiempo min	W_T $J m^{-2}$		
	CP	CPC	DICEF
0	0	0	0
3	42412.50	42412.50	13700.23
6	84622.50	84622.50	27822.01
9	128362.50	128362.50	37517.56
12	171900	171900	53114.75
15	215235	215235	66604.22

5.2 Energía en el Concentrador

La velocidad de reacción depende de la radiación que entre en el fotorreactor, la cuál es transformada en función de la radiación que llegue a la superficie del concentrador. Para referirnos a estos dos tipos de radiación, (la que entra y la que llega), es necesario establecer una relación matemática [1]. La radiación que llega al concentrador puede expresarse con la siguiente ecuación:

$$F_a = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F_{\lambda}(t) \quad (5.2)$$

donde: $F_{\lambda}(t)$ es el flujo fotónico que alcanza la superficie reflectora del concentrador para cada longitud de onda; λ_{\min} es la mínima longitud en el espectro de la fuente de radiación y λ_{\max} es la máxima longitud de que puede ser absorbida por la solución actinométrica en el fotorreactor.

Como los radiómetros utilizados para medir la radiación que llega a los concentradores no proporcionan la radiación en eins por segundo, es necesario

transformar las unidades utilizando la fórmula de Planck (para la distribución de radiación en un cuerpo negro) [1]. Es así como la ecuación 5.2 se transformará en:

$$F_a = \frac{S_{col}}{N_a h c_v} \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda W_{\lambda}(t) \quad (5.3)$$

donde N_a es el número de avogadro, λ la longitud de onda, h la constante de Planck, c_v la velocidad de la luz, S_{col} el área disponible para recibir la radiación, $W_{\lambda}(t)$ la densidad de energía de λ longitud de onda que llega a la superficie reflectante a un tiempo t .

También es necesario conocer la distribución espectral (f_{λ}) de la radiación para cada longitud de onda. Esto se puede obtener con la fracción de energía de la radiación global:

$$\sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda W_{\lambda}(t) = \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda f_{\lambda} W_T(t) \quad (5.4)$$

El factor f_{λ} se conoce de datos obtenidos por Malato y Blanco [2] y Curcó *et al.* [1, 3]. En la tabla 5.2 se presentan los valores de f_{λ} , y otros parámetros para el cálculo actinométrico.

Tabla 5.2 Variación de la distribución espectral, f_λ , y diferentes parámetros de la solución actinométrica: μ_λ coeficiente de absorción en medio líquido, ϕ_λ rendimiento cuántico, $\Phi_{T\lambda}$ transmitancia del fotorreactor en el rango activo del actinómetro.

λ	f_λ	μ_λ	ϕ_λ	$\Phi_{T\lambda}$
300	0.001375	13	0.55	0.7338
310	0.00631	13	0.55	0.74496
320	0.013105	13	0.55	0.75612
330	0.017716	8	0.55	0.76728
340	0.019208	5	0.55	0.77844
350	0.020648	2.7	0.55	0.7896
360	0.024171	1.3	0.55	0.80076
370	0.026008	0.65	0.55	0.81192
380	0.024858	0.39	0.55	0.82308
390	0.028971	0.37	0.55	0.83424
400	0.043274	0.37	0.55	0.846
410	0.047135	0.37	0.55	0.846
420	0.046025	0.37	0.55	0.846
430	0.047172	0.35	0.55	0.846
440	0.054951	0.34	0.55	0.846
450	0.059268	0.31	0.55	0.846
460	0.060053	0.24	0.55	0.846
470	0.060916	0.17	0.47	0.846
480	0.059879	0.09	0.37	0.846
490	0.060366	0.04	0.29	0.846
500	0.059887	0.022	0.22	0.846
510	0.058250	0.014	0.18	0.846
520	0.058636	0.08	0.12	0.846
530	0.060175	0.06	0.08	0.846
540	0.041641	0.04	0.02	0.846

Entonces sustituimos f_λ en la ecuación (5.3):

$$F_a = \frac{S_{col}}{N_a h c_v} W_T(t) \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda f_\lambda \quad (5.5)$$

Esta ecuación integra todos los términos necesarios para obtener la radiación que llega al colector y que será el valor máximo que se puede tener.

5.3 Energía Dentro del Fotorreactor

Solamente una parte de la radiación que llega al concentrador, entra al fotorreactor. Existe una relación entre la radiación que el concentrador recibe en su superficie y la radiación que entra en el fotorreactor, esta relación se establece por medio de dos factores: el factor de eficiencia (Φ_{ef}) y el factor de transmitancia ($\Phi_{T\lambda}$).

El factor de eficiencia, Φ_{ef} , está referido a las características del sistema, como la geometría del concentrador, y la posición del equipo con respecto al sol. Este factor es considerado independiente de la longitud de onda. El reflejo de los “espejos” del concentrador depende muy poco de la longitud de onda.

El factor de transmitancia, ($\Phi_{T\lambda}$), depende del material del que están hechas las paredes del fotorreactor, vidrio pyrex en este caso, y este factor depende de la longitud de onda.

Por lo tanto al considerar estos dos factores en la ecuación (5.5), la radiación que entra en el fotorreactor se puede expresar con la siguiente fórmula:

$$F_e = \frac{\Phi_{ef} S_{col}}{N_a h c_v} W_T(t) \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda f_\lambda \Phi_{T\lambda} \quad (5.6)$$

5.4 Energía Absorbida por la Solución Actinométrica

La reacción actinométrica entre en la sal de uranilo y el ácido oxálico, ha sido demostrada que es de orden cero con respecto al ácido oxálico [4, 5, 6]. Por lo tanto la velocidad de reacción está directamente relacionada con la radiación absorbida por el actinómetro por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{dC}{dt} = f(F_{abs}) \quad (5.7)$$

donde r es la velocidad de reacción, $\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$, dC es el cambio de concentración de ácido oxálico, mol l^{-1} , a un tiempo dt , seg., y F_{abs} , es la radiación absorbida por el actinómetro, eins s^{-1} .

Tomando en cuenta la ruta óptica seguida por la radiación y el coeficiente de absorción para el medio de la reacción a cada longitud de onda, se puede relacionar la radiación absorbida con la radiación que entra al fotorreactor.

Considerando la ecuación 5.6, la radiación absorbida por el actinómetro se puede expresar de la siguiente forma:

$$F_{abs} = \frac{\Phi_{ef} S_{col}}{N_a h c_v} W_T(t) \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda f_\lambda \times [1 - \exp(-\alpha_\lambda D)] \Phi_{T\lambda} \quad (5.8)$$

5.5 Factor de Eficiencia

La radiación absorbida por el actinómetro involucra al factor de eficiencia (Φ_{ef}), que cuantitativamente lo desconocemos en este punto. Este factor de eficiencia involucra la geometría del colector en que se realice la actinometría.

Como la velocidad de reacción puede expresarse en función de la radiación absorbida, tomando en cuenta el rendimiento cuántico (ϕ_λ) para cada longitud de onda del actinómetro, obtenemos:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\Phi_{ef} S_{col}}{V_T N_a h c_\nu} W_T(t) \sum_{300}^{540} \lambda f_\lambda [1 - \exp(-\mu_\lambda D)] \phi_\lambda \Phi_{T\lambda} \quad (5.9)$$

donde V_T es el volumen total del sistema, 2 lt, λ_{min} y λ_{max} son sustituidas por 300 y 540 nm, debido a que 300 nm es la longitud de onda mínima para la radiación utilizada, y 540 nm es la longitud de onda hasta donde el actinómetro es capas de absorber radiación. El rendimiento cuántico (ϕ_λ) y el coeficiente de absorción (μ_λ) se presentan en la tabla 5.2.

Al integrar la ecuación 5.9 obtenemos:

$$C(t) = C_0 - \frac{\Phi_{ef} S_{col}}{V_T N_a h c_\nu} W_T(t) \sum_{300}^{540} (\lambda f_\lambda [1 - \exp(-\mu_\lambda D)]) \phi_\lambda \Phi_{T\lambda} \quad (5.10)$$

De esta ecuación conocemos todos los parámetros, excepto Φ_{ef} . Todos estos parámetros son constantes con respecto al tiempo, excepto la concentración de ácido oxálico y $W_T(t)$, que como se menciona anteriormente es la densidad de energía que llega al equipo para cada tiempo t . Sin embargo estos dos últimos términos los conocemos de los datos experimentales. Por lo tanto despejamos Φ_{ef} de la ecuación 5.10:

$$\Phi_{ef} = \frac{C_0 - C_t (V_T N_a h c_v)}{S_{col} W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_\lambda (1 - e^{-\mu_\lambda D}) \phi_\lambda \Phi_{T\lambda}} \quad (5.11)$$

Este valor representa la fracción de radiación que realmente entra al fotorreactor con respecto a la máxima posible.

Al conocer el factor de eficiencia y las anteriores ecuaciones, los equipos de concentración solar pueden ser caracterizados y comparados desde el punto de vista energético.

Ahora es posible estimar la radiación útil que entra en el fotorreactor para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas.

5.6 Resultados Actinométricos en el Colector Plano

Se calculó el porcentaje de radiación en el rango actinométrico utilizado, el cual es de 25% del valor de la radiación global. Los datos de radiación acumulada para el Colector Plano, se presentan en la tabla 5.3. Los resultados del experimento actinométrico se presentan en la tabla 5.4.

Tabla 5.3 Datos de radiación acumulada para el CP.

Radiación Global horizontal. W m ⁻²	Fracción de radiación en el rango actinométrico. W m ⁻²	tiempo seg	W _T J m ⁻²
956.0	239.000	0	0
942.5	235.625	180	42,412.5
938.0	234.500	360	84,622.5
972.0	243.000	540	128,632.5
967.5	241.875	720	171,900.0
963.0	240.750	900	215,235.0

Tabla 5.4 Concentraciones de ácido oxálico desde $t = 0$ a $t = 15$ min, en el CP.

tiempo min	ácido oxálico Mol l^{-1}	Energía Acumulada kJ l^{-1}
0	0.0288	0.00
3	0.0268	1.93
6	0.0259	3.87
9	0.0254	5.81
12	0.0248	7.74
15	0.0242	9.68

Con la W_T de la tabla 5.3 y la ecuación 5.5 obtenemos la radiación que llega al colector. Los datos para el calculo de las sumatorias se presentan en la tabla 5.5:

$$\begin{array}{ll}
 S_{col} = 0.0225 \text{ m}^2 & c = 3.00E+17 \text{ nm} \\
 N_a = 6.02E+23 \text{ mol} & W_T = 215235 \text{ W m}^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 h = 6.62E-34 \text{ J s} & \Sigma \lambda f_\lambda = 451.43047 \text{ nm}^{-1}
 \end{array}$$

$$F_a = \frac{0.0225}{(6.023 \times 10^{23})(6.63 \times 10^{-34})(3 \times 10^{17})} (215235)(451.43047) = 0.0183 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.12)$$

Con la ecuación 5.11 y los datos del cambio de concentración de la tabla 5.4 calculamos el factor de eficiencia:

$$C_0 - C_t = 0.0046 \text{ mol } l^{-1}$$

$$V_T = 0.5 \text{ lt}$$

$$D = 5 \text{ cm}$$

$$W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_\lambda (1 - e^{-\mu_\lambda D}) \phi_\lambda \Phi_{T\lambda} = 98.4341$$

$$\Phi_{ef} = \frac{0.0046 (0.5 \cdot 6.023 \times 10^{23} \cdot 6.62 \times 10^{-34} \cdot 3 \times 10^{17})}{(0.0225)(215235)(98.4341)} = 0.5813 \quad (5.13)$$

Ya que tenemos el valor del factor de eficiencia podemos obtener la radiación que entra al fotorreactor, ecuación 5.6 y la radiación que absorbe la solución actinométrica, ecuación 5.8:

$$\sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} \Phi_{T\lambda} = 378.9093 \quad (5.14)$$

$$F_e = \frac{(0.5813)(0.0225)}{(6.023 \times 10^{23})(6.63 \times 10^{-34})(3 \times 10^{17})} (215235)(378.9093) = 0.0089 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.15)$$

$$\sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} \times [1 - \exp(-\mu_{\lambda} D)] \Phi_{T\lambda} = 204.6902 \quad (5.16)$$

$$F_{abs} = \frac{(0.5813)(0.0225)}{(6.023 \times 10^{23})(6.63 \times 10^{-34})(3 \times 10^{17})} (215235)(204.6902) = 0.0023 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.17)$$

Tabla 5.5 Parámetros utilizados en las ecuaciones para el CP.

λ	f_{λ}	μ_{λ}	$1-\exp(-\mu_{\lambda}D)$	D	ϕ_{λ}	$\Phi_{T\lambda}$
300	0.001375	13	1	5	0.55	0.7338
310	0.00631	13	1	5	0.55	0.74496
320	0.013105	13	1	5	0.55	0.75612
330	0.017716	8	1	5	0.55	0.76728
340	0.019208	5	1	5	0.55	0.77844
350	0.020648	2.7	0.9999	5	0.55	0.7896
360	0.024171	1.3	0.9985	5	0.55	0.80076
370	0.026008	0.65	0.9612	5	0.55	0.81192
380	0.024858	0.39	0.8577	5	0.55	0.82308
390	0.028971	0.37	0.8428	5	0.55	0.83424
400	0.043274	0.37	0.8428	5	0.55	0.846
410	0.047135	0.37	0.8428	5	0.55	0.846
420	0.046025	0.37	0.8428	5	0.55	0.846
430	0.047172	0.35	0.8262	5	0.55	0.846

440	0.054951	0.34	0.8173	5	0.55	0.846
450	0.059268	0.31	0.7878	5	0.55	0.846
460	0.060053	0.24	0.6988	5	0.55	0.846
470	0.060916	0.17	0.5726	5	0.47	0.846
480	0.059879	0.09	0.3624	5	0.37	0.846
490	0.060366	0.04	0.1813	5	0.29	0.846
500	0.059887	0.022	0.1042	5	0.22	0.846
510	0.05825	0.014	0.0676	5	0.18	0.846
520	0.058636	0.08	0.3297	5	0.12	0.846
530	0.060175	0.06	0.2592	5	0.08	0.846
540	0.041641	0.04	0.1813	5	0.02	0.846

Donde: λ , longitud de onda; f_λ , factor de distribución espectral; μ_λ , coeficiente de absorción en medio líquido; $1-\exp(-\mu_\lambda D)$, coeficiente de absorción en el fotorreactor; D, diámetro; ϕ_λ , rendimiento cuántico; $\Phi_{T\lambda}$, transmitancia del fotorreactor en el rango activo del actinómetro.

5.7 Resultados Actinométricos en el CPC

Siguiendo el procedimiento algebraico expuesto anteriormente, se presentan en la tabla 5.6 los datos de radiación acumulada para el CPC, y en la tabla 5.7 los resultados del experimento actinométrico.

Tabla 5.6 Radiación acumulada en el CPC.

Radiación Global Horizontal W m ⁻²	Fracción de la radiación en el rango actinométrico		tiempo	W _T
	W m ⁻²		seg	J m ⁻²
956.0	239		0	0
942.5	236		180	42,412.5
938.0	234		360	84,622.5
972.0	243		540	128,362.5
967.5	242		720	171,900.0
963.0	240		900	215,235.0

Tabla 5.7 Disminución de la concentración de ácido oxálico en el CPC desde el $t = 0$ a $t = 15$ min.

tiempo min	ácido oxálico mol lt ⁻¹	Energía Acumulada kJ lt ⁻¹
0	0.0297	0.00
3	0.0279	2.06
6	0.0275	4.13
9	0.0264	6.19
12	0.0262	8.26
15	0.0256	10.33

Tomando la ecuación 5.5 calculamos la radiación que llega al colector:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{col}} &= 0.096 \text{ m}^2 & c &= 3.00\text{E}+17 \text{ nm} \\
 N_a &= 6.02\text{E}+23 \text{ mol} & W_T &= 215235 \text{ W m}^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 h &= 6.62\text{E}-34 \text{ J s} & \Sigma \lambda f_\lambda &= 451.4305 \text{ nm}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$F_a = 0.0780 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.18)$$

Con la ecuación 5.11 y el cambio de concentración de la tabla 5.7, obtenemos el factor de eficiencia:

$$C_0 - C_t = 0.0041 \text{ mol lt}^{-1}$$

$$V_T = 2 \text{ lt}$$

$$D = 3 \text{ cm}$$

$$W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_\lambda (1 - e^{-\mu_\lambda D}) \phi_\lambda \Phi_{T\lambda} = 78.9746$$

$$\Phi_{ef} = 0.61 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.19)$$

Una vez calculada Φ_{ef} , con la ecuación 5.6 obtenemos la energía que entra al fotorreactor y con la ecuación 5.8 la energía absorbida por el actinómetro:

$$\sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} \Phi_{T\lambda} = 378.9093 \quad (5.20)$$

$$F_e = 0.0399 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.21)$$

$$\sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} \times [1 - \exp(-\mu_{\lambda} D)] \Phi_{T\lambda} = 160.0587 \quad (5.22)$$

$$F_{\text{abs}} = 0.0168 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.23)$$

Tabla 5.8 Parámetros para cálculos actinométricos en el CPC.

λ	f_{λ}	μ_{λ}	$1-\exp(-\mu_{\lambda}D)$	D	ϕ_{λ}	$\Phi_{T\lambda}$
300	0.001375	13	1	3	0.55	0.7338
310	0.00631	13	1	3	0.55	0.74496
320	0.013105	13	1	3	0.55	0.75612
330	0.017716	8	1	3	0.55	0.76728
340	0.019208	5	0.9999	3	0.55	0.77844
350	0.020648	2.7	0.9997	3	0.55	0.7896
360	0.024171	1.3	0.9798	3	0.55	0.80076
370	0.026008	0.65	0.8577	3	0.55	0.81192
380	0.024858	0.39	0.6896	3	0.55	0.82308
390	0.028971	0.37	0.6704	3	0.55	0.83424
400	0.043274	0.37	0.6704	3	0.55	0.846
410	0.047135	0.37	0.6704	3	0.55	0.846
420	0.046025	0.37	0.6704	3	0.55	0.846
430	0.047172	0.35	0.6501	3	0.55	0.846
440	0.054951	0.34	0.6394	3	0.55	0.846
450	0.059268	0.31	0.6054	3	0.55	0.846
460	0.060053	0.24	0.5132	3	0.55	0.846
470	0.060916	0.17	0.3995	3	0.47	0.846
480	0.059879	0.09	0.2366	3	0.37	0.846

490	0.060366	0.04	0.1131	3	0.29	0.846
500	0.059887	0.022	0.0639	3	0.22	0.846
510	0.05825	0.014	0.0411	3	0.18	0.846
520	0.058636	0.08	0.2134	3	0.12	0.846
530	0.060175	0.06	0.1647	3	0.08	0.846
540	0.041641	0.04	0.1131	3	0.02	0.846

5.8 Resultados Actinométricos en el DICEF

Según el desarrollo algebraico utilizado, a continuación se presentan los datos de radiación acumulada para el DICEF, en la tabla 5.9. Se calculó el porcentaje de la radiación directa para el rango actinómetro, 20%, integrando los valores de radiación para cada longitud de onda en el rango actinométrico de 300 a 540 nm.

Tabla 5.9 Radiación acumulada en el DICEF.

Radiación Directa	Fracción de radiación en el rango actinométrico		tiempo	W_T
	$W m^{-2}$	$W m^{-2}$	seg	$J m^{-2}$
389.3443		77.88	0	0
380.5621		76.11	180	13,700.23
392.2717		78.45	360	27,822.01
269.3208		53.86	540	37,517.56
433.2553		86.65	720	53,114.75
374.7073		74.94	900	66,604.21

Los resultados del experimento actinométrico se presentan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Concentraciones de ácido oxálico desde
t = 0 a t = 15 min, para el DICEF.

tiempo	ácido oxálico	Energía Acumulada
min	mol lt ⁻¹	kJ lt ⁻¹
0	0.0813	0.00
3	0.0800	12.25
6	0.0780	24.50
9	0.0772	36.75
12	0.0726	49.00
15	0.0699	61.24

Para calcular la radiación que llega al colector, utilizamos la ecuación 5.5:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{col}} &= 1.8232 \text{ m}^2 & c &= 3.00\text{E}+17 \text{ nm} \\
 N_a &= 6.02\text{E}+23 \text{ mol} & W_T &= 66604.21 \text{ W m}^{-2} \text{ s}^{-1} \\
 h &= 6.62\text{E}-34 \text{ J s} & \Sigma \lambda f_\lambda &= 451.4305 \text{ nm}^{-1} \\
 & & Fa &= 0.4583 \text{ eins s}^{-1} \tag{5.24}
 \end{aligned}$$

Con los datos del cambio de concentración de la tabla 5.10, y la ecuación 5.11 calculamos el factor de eficiencia:

$$\begin{aligned}
 C_0 - C_t &= 0.0114 \text{ mol lt}^{-1} \\
 V_T &= 2 \text{ lt} \\
 D &= 2.54 \text{ cm} \\
 W_T \sum_{300}^{540} \lambda f_\lambda (1 - e^{-\mu_\lambda D}) \phi_\lambda \Phi_{T\lambda} &= 72.5861 \\
 \Phi_{ef} &= 0.31 \text{ eins s}^{-1} \tag{5.25}
 \end{aligned}$$

Con Φ_{ef} podemos obtener la energía que entra al fotorreactor, utilizando la ecuación 5.6 y la energía que absorbe la solución actinométrica con la ecuación 5.8:

$$\sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} \Phi_{T\lambda} = 378.9093 \quad (5.26)$$

$$F_e = 0.1193 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.27)$$

$$\sum_{300}^{540} \lambda f_{\lambda} \times [1 - \exp(-\mu_{\lambda} D)] \Phi_{T\lambda} = 146.1346 \quad (5.28)$$

$$F_{abs} = 0.046 \text{ eins s}^{-1} \quad (5.29)$$

Tabla 5.11 Parámetros para el cálculo actinométrico en el DICEF.

λ	f_{λ}	μ_{λ}	$1-\exp(-\mu_{\lambda}D)$	D	ϕ_{λ}	$\Phi_{T\lambda}$
300	0.001375	13	1	2.54	0.55	0.7338
310	0.00631	13	1	2.54	0.55	0.74496
320	0.013105	13	1	2.54	0.55	0.75612
330	0.017716	8	1	2.54	0.55	0.76728
340	0.019208	5	0.9999	2.54	0.55	0.77844
350	0.020648	2.7	0.9989	2.54	0.55	0.7896
360	0.024171	1.3	0.9632	2.54	0.55	0.80076
370	0.026008	0.65	0.8081	2.54	0.55	0.81192
380	0.024858	0.39	0.6286	2.54	0.55	0.82308
390	0.028971	0.37	0.6093	2.54	0.55	0.83424
400	0.043274	0.37	0.6093	2.54	0.55	0.846
410	0.047135	0.37	0.6093	2.54	0.55	0.846
420	0.046025	0.37	0.6093	2.54	0.55	0.846
430	0.047172	0.35	0.5889	2.54	0.55	0.846
440	0.054951	0.34	0.5784	2.54	0.55	0.846
450	0.059268	0.31	0.5450	2.54	0.55	0.846

460	0.060053	0.24	0.4564	2.54	0.55	0.846
470	0.060916	0.17	0.3507	2.54	0.47	0.846
480	0.059879	0.09	0.2044	2.54	0.37	0.846
490	0.060366	0.04	0.0966	2.54	0.29	0.846
500	0.059887	0.022	0.0543	2.54	0.22	0.846
510	0.05825	0.014	0.0349	2.54	0.18	0.846
520	0.058636	0.08	0.1839	2.54	0.12	0.846
530	0.060175	0.06	0.1414	2.54	0.08	0.846
540	0.041641	0.04	0.0966	2.54	0.02	0.846

5.9 Eficiencia de colección

La eficiencia de cada equipo, desde el punto de vista energético, la podemos determinar dividiendo la radiación que llega al sistema, entre la radiación que entra al fotorreactor:

$$EF_{\text{equipo}} = \frac{F_a}{F_e} \quad (5.30)$$

Siguiendo la ecuación 5.30, en la tabla 5.12, se muestran las eficiencias calculadas para los equipos estudiados.

Tabla 5.12 Eficiencia energética de los equipos estudiados.

Equipo	F_a eins s ⁻¹	F_e eins s ⁻¹	EF %
CP	0.0183	0.0089	48
CPC	0.0780	0.0399	51
DICEF	0.4583	0.0960	31

Estos valores de eficiencias muestran que el equipo que mejor maneja la energía recibida es el CPC, con una eficiencia energética del 51%, este manejo de energía consiste en dirigir al fotorreactor la mayor cantidad de radiación captada por la sección colectora de este equipo. El análisis actinométrico nos muestra que el fotorreactor del CPC es donde se puede aprovechar la mayor cantidad de energía. Se han reportado eficiencias del orden de 70%, sin embargo estas eficiencias fueron calculadas en una latitud de 37° norte (Almería, España), a diferencia del lugar donde se realizaron las pruebas para el presente trabajo, 19° latitud norte (Cuernavaca, Morelos). Los reactivos disponibles para realizar los experimentos estaban en los límites de caducidad, debido a lo anterior se presentó un problema con la sal de oxálico, ésta se encontraba muy hidratada, por tal motivo se deshidrató dicha sal en un liofilizador, hasta que se obtuvo la hidratación necesaria.

El CP, consiste solamente en un reactor cilíndrico de vidrio pyrex, que se encuentra sujetado una placa de madera, en este estudio se obtuvo una eficiencia para este sistema del 48%. Para este tipo de reactores se han reportado eficiencias de 60 a 90%; debido a su sencillez carece de los errores de reflexión y construcción en la sección de concentración de radiación. Es necesario tener presente que los autores de este modelo de análisis actinométrico, marcan con una eficiencia del 100% a un reactor el cual no tenga interferencias entre la solución actinométrica y la radiación recibida (como sería un recipiente abierto con la solución directamente expuesta a la radiación), tal y como sucede con los instrumentos de medición de radiación. Debido a esto, entre más compleja sea la geometría del colector se van sumando errores del maquinado del material, errores de reflexión, finalmente a medida que la radiación sufre una mayor cantidad de "choques" en la superficie reflejante o colectora, disminuye la cantidad de fotones que inciden en el fotorreactor.

El DICEF es el equipo que muestra menor eficiencia energética, 31%. Este equipo se diseñó para utilizar la componente directa de la radiación solar, para esto cuenta con un sistema de seguimiento automático del movimiento diario

aparente del sol. Este sistema de seguimiento consiste en un programa en BASIC, que desde una PC (Intel 286) controla un motor eléctrico, el cual hace girar un tornillo sin fin con el que el DICEF sigue al sol. En principio este dispositivo pudo ser preciso, pero en la actualidad este sistema de seguimiento se encuentra en mal estado, y siempre fue necesario hacer correcciones manuales directamente en el DICEF para tratar de asegurar su orientación. Este equipo ha sido extensivamente utilizado en investigaciones sobre fotocátalisis, por lo cual ha sido sometido a varios pulidos manuales, los cuales han disminuido en gran medida a la reflexión del canal parabólico.

El modelo utilizado para este análisis fue en parte desarrollado con datos experimentales, y contiene algunas suposiciones importantes, sin embargo ha sido validado en diversos experimentos y es uno de los mejores modelos actinométricos experimentales de que se dispone.

En la Tabla 5.13 se presentan los resultados de la energía absorbida por la solución actinométrica (F_{abs}), para cada equipo, la cuál será la energía disponible para realizar cualquier proceso fotocatalítico y sus porcentajes con respecto a la energía que llega al sistema (F_a) y la que entra en el fotorreactor (F_e):

Tabla 5.13. Energía Absorbida por la Solución Actinométrica.

Equipo	Energía Absorbida en cada equipo F_{abs} eins s ⁻¹	Energía absorbida por energía que llega al sistema F_{abs} / F_a %	Energía absorbida por energía que entra al fotorreactor F_{abs} / F_e %
CP	0.0023	13	26
CPC	0.0168	22	42
DICEF	0.046	10	39

En esta tabla observamos que el DICEF es el equipo que absorbe mayor cantidad de radiación, $0.046 \text{ eins s}^{-1}$, esto se debe a que tiene un área mayor, 1.82 m^2 , de admisión de radiación. La relación entre F_a y F_{abs} nos muestra cuanta de la energía que el sistema es capaz de colectar es absorbida por la solución actinométrica, con el resultado que tenemos de un 10%, con este valor podemos argumentar que el sistema de seguimiento tiene un papel fundamental para el buen funcionamiento.

El CPC muestra la mejor relación del manejo de energía con respecto a la máxima posible, 42%, y a la que entra en el fotorreactor, 22%. Estos resultados se deben en gran parte a una geometría y material de construcción más eficiente que los otros equipos. El CPC es un equipo diseñado para permanecer estático durante todo el día solar; al ser utilizado unos minutos durante el medio día solar cuando la mayoría de la radiación es perpendicular a la superficie del equipo, su comportamiento energético tiende a ser como el del DICEF. Sin embargo, al ser utilizado durante todo el día solar, la radiación difusa aumenta la cantidad de energía que este equipo puede manejar, a diferencia del DICEF, por lo tanto el porcentaje de eficiencia sería más alto.

Como la cantidad de radiación solar varía durante el transcurso de un experimento, se calculó la cantidad de energía total acumulada recibida (Q_n) en cada experimento normalizando el volumen, con la ecuación propuesta por Blanco [73], ecuación 5.31, y se graficó contra la conversión de oxálico para cada equipo, como se muestra en la gráfica 5.1.

$$Q_n = Q_{n-1} + \Delta t_n \overline{G}_n \frac{A_c}{V_T} \quad (5.31)$$

donde t_n es el tiempo experimental para cada muestra, G_n es el promedio de radiación durante t_n , A_c es el área de colección solar, V_T es el volumen total de solución utilizada, y Q_n es la energía utilizada (por unidad de volumen en kJ l^{-1}) incidente en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento.

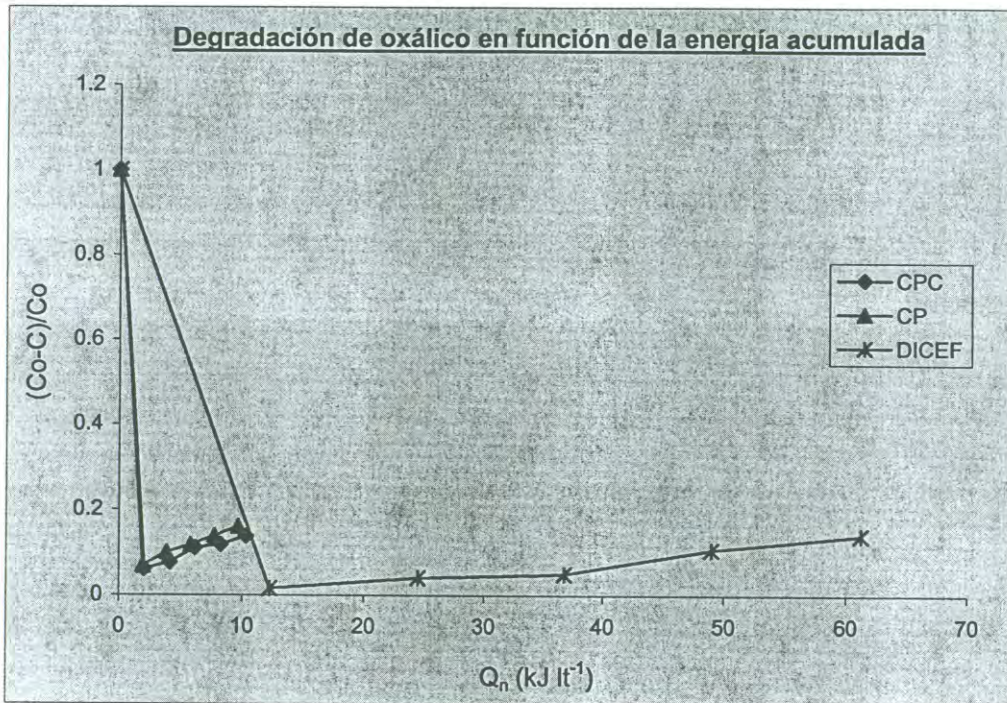


Figura 5.1 Degradación de Oxálico en función de la energía acumulada.

5.10 Distribución de radiación

La distribución de la radiación en estos equipos se obtuvo por medio de códigos de programación en lenguaje Fortran90, utilizando algunos métodos de Arancibia [42, 43, 44, 45], que usan el método Monte Carlo [47] para la generación de números aleatorios. En el Apéndice C se presentan los códigos de programación.

La distribución del flujo radiativo, es una técnica de trazado de rayos, que se utiliza para definir puntualmente como se distribuirá la radiación en una geometría de concentración cualesquier, así mismo la manera como se reflejará y concentrará en el fotorreactor.

La distribución de flujo radiativo en el Colector Plano, Figura 5.2, es la distribución más sencilla, este equipo no concentra la radiación que recibe y utiliza la radiación global, que se compone de radiación directa y radiación difusa. Sin embargo, se considera solamente los 180° de la parte expuesta a la radiación solar, sin incluir en albedo. Como se menciona en el capítulo 4, los experimentos actinométricos se realizaron al medio día solar, cuando la radiación directa es más alta que la radiación difusa.

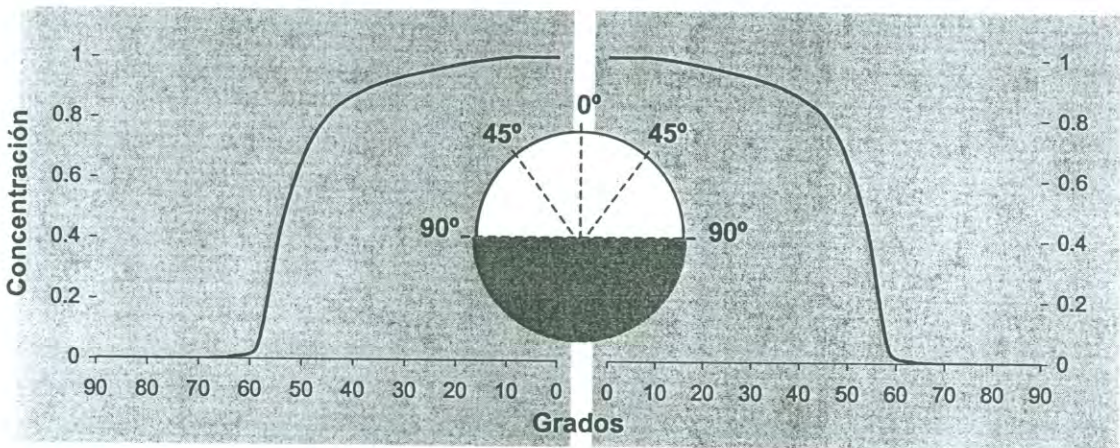


Figura 5.2 Distribución de radiación en el CP.

En la figura 5.2 se observa la variación de la concentración geométrica con respecto a la forma del reactor. Cuando el ángulo de incidencia empieza a crecer ($> 0^\circ$), la radiación que recibe el reactor es menor. También se puede apreciar que en la sección superior de 90 grados, tomando como vértice 0 grados, tenemos la concentración más alta y casi de la misma intensidad.

Inicialmente los CPC fueron diseñados para concentrar grandes cantidades de radiación directa [46], figura 5.3, su primer diseño los hace capaces de concentrar grandes cantidades de radiación con una eficiencia cercana al 100%, generalmente estos equipos se utilizaron en torres centrales de concentración.

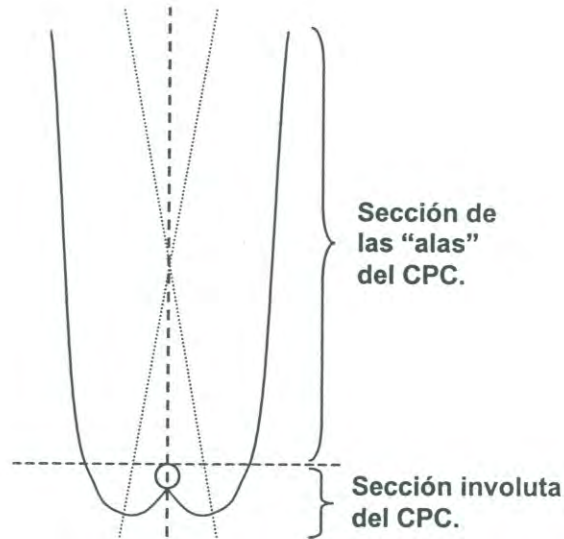


Figura 5.3 Diseño de CPC originales.

Los CPC utilizados en este trabajo, se componen de la sección involuta de un CPC completo, como se muestra en la figura 5.4b, esta modificación tiene la finalidad de concentrar la radiación global (directa y difusa). La geometría del CPC la proporcionan dos parábolas rotadas, las cuales sus respectivos ejes se cruzan en un punto en el cuál se forma un eje general para el CPC, figura 5.3. A diferencia del CPC original, el utilizado, no tiene "alas" lo que le permite tener un ángulo de aceptación de 180° . Por lo tanto esta geometría puede concentrar tanto la radiación difusa como la radiación directa.

La distribución de flujo en el CPC, figura 5.4 a., es una distribución complicada, debido a la geometría de éste concentrador. Esta geometría permite tener un rango muy amplio de captación de radiación. Como se observa en la figura 5.4 a, la concentración más alta se tiene alrededor de los 60 grados. La simulación se

realizó teniendo en cuenta que el experimento actinométrico duró 15 minutos, así que el resultado que se obtiene es prácticamente la distribución en un momento del día. Sin embargo si realizamos las suficientes simulaciones para representar todo el día solar, picos máximos de concentración deben de tender a abrirse y la línea del gráfico en general se suavizará.

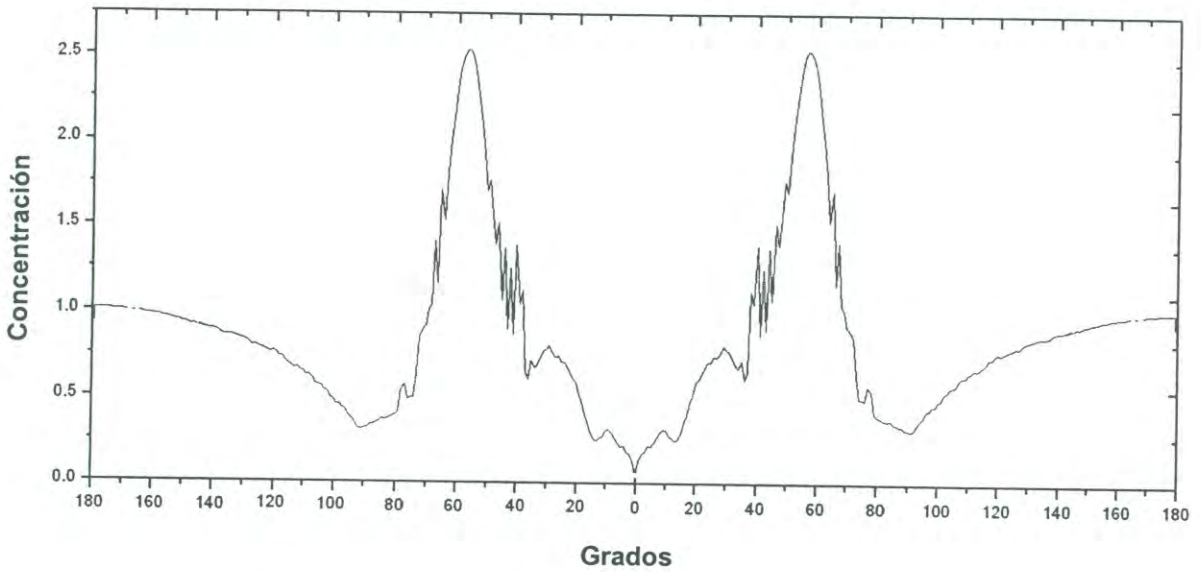


Figura 5.4 a. Distribución de radiación en el CPC.

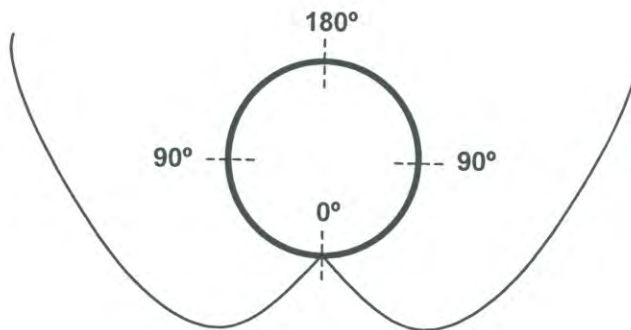


Figura 5.4 b. Esquema del CPC utilizado.

En la figura 5.5 se muestra la distribución de flujo radiativo en el Concentrador de Canal Parabólico, DICEF. Este equipo concentra solamente la radiación

directa, debido a esto el seguimiento del movimiento aparente del sol tiene que ser muy preciso. Para la simulación se consideró que el seguimiento es perfecto, se consideró el sol en el zenit, es decir exactamente sobre el equipo. La distribución que se observa tiene sus máximos de concentración alrededor de 80 grados, después de los 90 grados la concentración baja drásticamente y en $\forall 180$ llega a una concentración de 1 sol (radiación que llega del sol sin concentración), esto se debe a que en la parte superior del fotorreactor no está expuesta al concentrador. Finalmente observamos un importante efecto en la disminución de la concentración alrededor de 0 grados, esto se debe a que el fotorreactor proyecta una pequeña sombra hacia el concentrador, que aunque no logra obscurecer sección alguna del concentrador, es necesario tener en cuenta que en esta parte del fotorreactor habrá una disminución de la concentración y así mismo una disminución de la energía entrante.

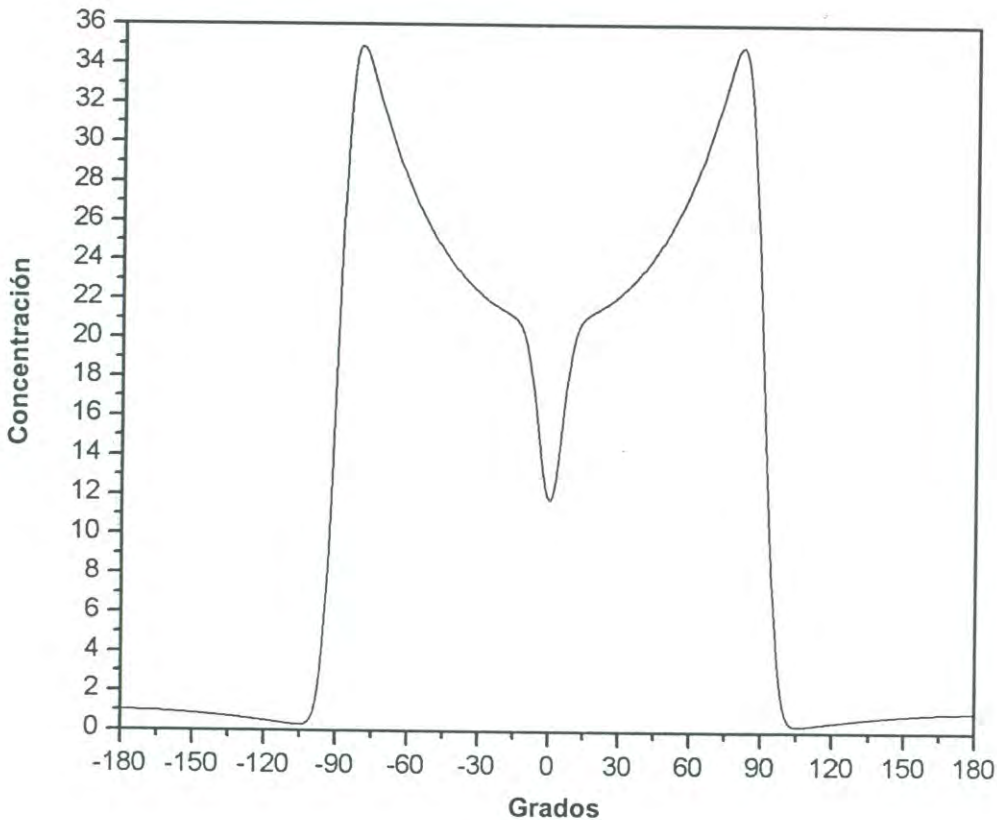


Figura 5.5 Distribución de radiación en el DICEF.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se exponen las conclusiones obtenidas con las pruebas actinométricas y las distribuciones de radiación generadas por los códigos de simulación de los equipos estudiados.

6.1 Conclusiones

De acuerdo con el objetivo general que se planteó, se determinó la eficiencia de cada equipo, con respecto al comportamiento de la radiación en cada uno de ellos, se obtuvo esta eficiencia por medio de la técnica de actinometría química, y finalmente se determinó la distribución de flujo radiativo utilizando códigos de programación. Todo esto se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se determinaron los factores de eficiencia (Φ_{ef}) en el Colector Plano ($\Phi_{ef}= 0.58$), Canal Parabólico Compuesto ($\Phi_{ef}= 0.61$) y en el Concentrador de Canal Parabólico, DICEF, ($\Phi_{ef}= 0.31$) de cada uno de los equipos mediante pruebas actinométricas.
2. Se determinaron las eficiencias de cada uno de los equipos estudiados, Colector Plano 48%, Canal Parabólico Compuesto 51%, DICEF 31%, tomando en cuenta la radiación que llega al colector, la que incide en el fotorreactor, la que absorbe la solución actinométrica y el factor de eficiencia.
3. Se obtuvo la distribución de radiación para cada colector utilizado, como se muestra en las figuras 5.2, 5.4a, 5.5, y en el Apéndice C.
4. Finalmente utilizando los datos generados, se comparan los equipos analizados.

- Con los resultados que se generaron para las diferentes geometrías de los dispositivos descritos anteriormente, se demuestra que el mejor equipo para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas es el CPC.
- Este equipo tiene una buena relación entre la energía máxima posible que puede captar y la energía que finalmente ingresa al fotorreactor.
- Tiene un amplio rango de captación de radiación, trabaja con radiación difusa y directa, este módulo está diseñado para permanecer estático por largos períodos de tiempo, sin que esto afecte apreciablemente su eficiencia.
- Para aplicaciones industriales de tratamiento de aguas o eliminación de contaminantes, es especialmente práctico ya que su diseño es modular, y se pueden acoplar tantos módulos como se requieran.
- Con el diseño básico de la sección involuta del CPC es factible hacer mejoras en el diseño para un manejar diferentes cantidades de radiación, cambiando de orientación los canales de concentración, paralelos al movimiento diario aparente del sol, para mantener estático el equipo por largos períodos de tiempo; o perpendiculares a este movimiento del sol, para aprovechar al máximo el día solar.
- Equipos como el DICEF están muy limitados operativamente, ya que es muy difícil asegurar un seguimiento fiel del sol, la mayoría de los sistemas de seguimiento solar son mecánicos y sufren mucho desgaste, lo que hace que estos equipos tengan un costo muy elevado para utilizarlos a escala industrial.
- El Colector Plano es una buena alternativa para llevar a cabo reacciones fotoquímicas y/o fotocatalíticas en regiones donde se tenga una insolación

solar particularmente alta, para volúmenes muy pequeños donde podamos asegurar una irradiación completa del reactor y en condiciones en las que los largos tiempos de residencia no sean un problema.

6.2 Recomendaciones

- Con los resultados obtenidos en el presente estudio es recomendable Iniciar investigaciones sobre tratamiento fotocatalítico de agua residual y estudiar la degradación de la materia orgánica con reacciones fotoquímicas, además éste tratamiento es útil en la degradación y eliminación de residuos industriales y/o peligrosos, utilizando concentradores solares del tipo CPC.
- Se recomienda repetir este estudio utilizando un actinómetro más accesible y económico que el uranilo. El ferrioxalato de potasio es una buena opción, ya que los investigadores que han trabajado con este actinómetro han reportado que presenta una buena eficiencia.
- Es necesario mejorar la metodología experimental en lo que respecta a la medición de radiación, para que éstas sean más precisas; se debe tratar de que el medidor de radiación esté en la misma posición e inclinación en la que se encuentra el concentrador, además de que es preferible tener este tipo de medidores en el mismo lugar donde se esté llevando a cabo el experimento.

REFERENCIAS

1. Blanco, J., Solar Detoxification, World Solar Program, UNESCO, septiembre de 2000.
2. Blesa, M. (Ed). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Red CYTED VIII-G, La Plata, Argentina, 2001.
3. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, M.A. Chem. Rev., Vol. 93, pp. 671-698, 1993.
4. Huang, C.P., Dong, Ch., Tang, Z. Waste Management, Vol. 13, pp. 361-377, 1993.
5. US – EPA. Handbook of advanced photochemical oxidation processes, EPA/625/R-98/004, 1998.
6. Glaze, W.H. Environmental Science Technology, Vol. 21, pp. 224-230, 1987.
7. Scott, J.P., Ollis, D.F. Environmental Progress, Vol. 14, pp. 88-103, 1995.
8. Zamarev, K.I., Photocatalysis: state of the art and perspectives. Proceedings of the 11th International congress on catalysis. Studies and surfaces science and catalysis, Vo. 101, Novosibirsk, Rusia, 1996.
9. Trach, R.J., Ultraviolet/oxidation treatment. Technology overview report. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA. Noviembre 1996.
10. Golish, R., Dillert, R., Bahnemann, D. Solar water treatments: principles and reactors. Water Science Technology, Vol. 35, No. 54, pp. 137-148, 1997.
11. Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E. Degradación de plaguicidas capítulo 12, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, , Ed. Miguel A. Blesa., Red CYTED VIII-G, 2001.
12. Blanco, J., Malato, S., Tecnología de fotocatalisis solar. Utilización de la radiación solar para el tratamiento de contaminantes industriales. Cuadernos monográficos, No. 31. Instituto de Estudios Almerinenses, Almería, España, 1996.
13. Malato, S., Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Plataforma solar de Almería, CIEMAT, Almería, España, 1999.

14. Halmann, M., Photodegradation of water pollutants., CRC Press, New York, USA, 1996.
15. Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, S., 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 comercial solar detoxification applications, Solar Energy, Vol. 67, Nos. 4-6, pp. 317-330, 2000.
16. Román, A., Estrada, C., Jiménez, A. Dispositivo Concentrador para el Estudio de la Fotocatálisis: DICEF. Memorias de la XIX Semana Nacional de Energía Solar, ANES, La Pas, BCS., 1995.
17. Bandala, E., Sánchez, M., Gelover, S., Leal, T. Aplicaciones de los colectores de canal parabólico compuesto en procesos de fotocatalisis solar, Revista Solar 45, Asociación Nacional de Energía Solar, 2001.
18. Curcó, D., Malato, S., Blanco, J., Giménez, J., Marco, P. Photocatalytic degradation of phenol: Comparison between pilot – plant – scale and laboratory results. Solar Energy, Vol. 56, No. 5, pp. 387-400, 1996.
19. Serpone, N., Emeline, A.V., Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. International Journal of Photoenergy, Vol. 4, pp. 91-131, 2002.
20. Kuhn, H.J., Braslavsky, S.E., Schmidt, R. Chemical Actinometry, International Pure and Applied Chemistry, prepared for publication. Diciembre 2002.
21. Enciclopedia Britannica 2000 CDROM, Encyclopedia Britannica Inc.
22. Borrel, P., Fotoquímica, Ed. El Manual Moderno, México D.F., 1980.
23. Advanced photochemical oxidation processes handbook. Office of Research and Development, Center for Environmental Research Information. Washington D.C. EPA/625/R-98/004, U.S. EPA 1998.
24. Brown, T.L., LeMay, H.E. Jr., Bursten, B.E. Química, La ciencia central. Ed. PEARSON. Mexico D.F., 2000.
25. Healt and Safety Guidelines, Ultraviolet Radiation in the work place. Ontraio Ministry of Labour. <http://www.gov.on.ca/LAB/ohs/uvrade.html>, consultado el día 14/11/2000.

26. Health Care Workers Guidelines, Chapter 5, National Institute for Operational Safety and Health (NIOSH). <http://cdc.gov/niosh/hcwold5e.html>, consultado el día 07/12/2000.
27. UV index information, Climate Prediction Center. http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/stratosphere/uv_index/uv_information.html, consultado el día 14/11/2000.
28. Ex – Situ Groundwater Remediation Technology, Ultraviolet Oxidation. Federal Remediation Technologies Round Tables. <http://www.frtr.gov/matrix2/>, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_56.html, consultado el día 12/12/2000.
29. Schiavello, M. Photocatalysis and Environment, Kluwer Academic Publisher, New York, 1988.
30. Chanon, M., Homogeneous Photocatalysis, Wiley science series in Photoscience and Photoengineering. Vol.2, Wiley & Son's, New York, 1997.
31. Hazard Analysis, Ultraviolet Oxidation. Federal Remediation Technologies Round Tables. http://www.frtr.gov/matrix2/health_safety/chapter_17.html, consultado el día 12/12/2000.
32. Solomon, R.G., Tetrahedron, Vol. 39, pag. 485, 1983.
33. Verhoeven, J.W., Pure & Applied Chemistry. Vol 60, pp. 2223, 1996.
34. Leighton, W.G., Forbes, G.S. Journal of American Chemical Society. Vol. 52, pp. 3139, 1930.
35. Gardner, J.L., Wilkinson, F.J. Applied Optics. Vol. 24, pp.1531, 1985.
36. Cassano, A.E., Uso de Actinómetros en Reactores Tubulares Continuos. Revista de la Facultad de Ing. Química, Santa Fe, Argentina, Vol. 37, pp. 496-501, 1968.
37. Rabek, J.F., Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics, Chapter 27.2, Ed. John Wiley & Son's, New York, 1982.
38. Curcó, D., Modelos cinéticos y de radiación en procesos fotocatalíticos. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, 1994.
39. André, A.M., Maurette, M.-T., Oliveros, E. Photochemical Technology, John Wiley & Son's, West Sussex, England, 1991.
40. Malato, S., Blanco, J., Ultraviolet radiation available for photochemistry at PSA, Technical Report R-3/93 SM/JB, PSA, Almería, España, 1993.

41. Vicente, M., Esplugas, S. Calibrado del fotorreactor anular. *Afinidad*, Vol. 40, pp. 453, 1983.
42. Arancibia-Bulnes, C.A., Ruiz-Suarez, J.C. Spectral selectivity of cermets with large metallic inclusions, *Journal of Applied Physics*, Vol. 83, No. 10, pp.5421 –5426, 1998.
43. Arancibia-Bulnes, C.A., Ruiz-Suarez, J.C. Average path length parameter of diffuse light in scattering media, *Applied Optics*, Vol. 38, No. 9, pp. 1877 – 1883, 1999.
44. Arancibia, C.A. Absorción de radiación solar en el reactor fotocatalítico de un concentrador de canal parabólico. *Memorias de la XXV Semana Nacional de Energía Solar*, San Luis Potosí, SLP, México, Octubre 2001.
45. Cuevas, S.A., Arancibia, C.A. Distribución de la radiación absorbida en reactores solares fotocatalíticos. *Memorias de la XXVI Semana Nacional de Energía Solar*, Chetumal, Quintana Roo, México, Noviembre 2002.
46. Winston, R. Principles of solar concentrators of a novel design. *Solar Energy*, Vol. 16, pp. 89-95, 1974.
47. Modest, M. *Radiative Heat Transfer*, McGraw Hill, New York, 1993.
48. Sánchez, M., Bandala, E., Leal, T., Estrada, C. Estudio cinético comparativo de absorción de radiación en diferentes geometrías de colección solar. *Memorias de la XXV Semana Nacional de Energía Solar*, San Luis Potosí, SLP, México, Octubre 2001.
49. Giménez, J., Curcó, D., Queral, M.A. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling up. *Catalysis Today*, Vol. 54, pp. 229-243, 1999.
50. *Industrial Applications of Solar Chemistry*, Lectures from the summer school at the Plataforma Solar de Almería. Septiembre 21-25, Almería, España, 1998.
51. Cota, A.D. Degradación fotocatalítica del dodecibencensulfonato de sodio utilizando un concentrador de radiación UV. Tesis de Maestría. CIE–UNAM, Marzo de 1998, Temixco, Morelos México.
52. Arancibia-Bulnes, C.A., Bandala, E.R., Estrada, C.A. Radiation absorption in parabolic trough and CPC solar photocatalysis reactors. *Proceedings of the ISES 2002*.

53. Arancibia-Bulnes, C.A., Bandala, E.R., Estrada, C.A. Radiation absorption and rate constants for carbaryl photocatalytic degradation in a solar collector. *Catalysis Today*, Vol. 76, pp. 149-159.
54. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C. Photocatalysis with solar energy at pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 37, pp. 1-15, 2002.
55. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Fernández, P., Cáceres, J., Trincado, P., Oliveira, J.C., Vincent, M. New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results. *Chemosphere*, Vol. 47, pp. 235-240, 2002.
56. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Fernández, P., Maldonado, M.I. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: oxamyl. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 64, pp. 1-14, 2002.
57. Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P., Campos, A. Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species: application to the recycling of pesticide containers. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 28, pp. 163-174, 2000.
58. Malato, S., Blanco, J., Fernández-Alba, A.R., Agüera, A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. *Chemosphere*, Vol. 40, pp. 403-409, 2000.
59. Alfano, O.M., Bahnemann, D., Cassano, A.E., Dillert, R., Golish, R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, Vol. 58, pp. 199-230, 2000.
60. Cassano, A.E., Alfano, O.M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis Today*, Vol. 58, pp. 167-197, 2000.
61. Brandi, R., Alfano, O.M., Cassano, A.E. Collector Efficiencies of UV Radiation in Solar Photocatalytic Reactors. Comparison of Flat Plate and Parabolic Trough Reactors with a Rigorous Mathematical Model. *J. Advanced Oxidation Technology*, Vol. 4, No. 1, 1999.
62. Jeter, S. Calculation of the concentrated flux density distribution in parabolic trough collectors by a semifinite formulation. *Solar Energy*, Vol. 37, No. 5, pp. 335-345, 1986.
63. Winston, R. Principles of Solar Concentrators of a novel design. *Solar Energy*, Vol. 16, pp. 89-95, 1974.

64. O'Gallagher, J.J., Rabl, A., Winston, R., McIntires, W. Absorption enhancement in solar collectors by multiple reflections. *Solar Energy*, Vol. 24, pp. 323-326, 1980.
65. Muhila, A., Leyva, A. Notas del Curso de Actualización en Energía Solar. Centro de Investigación en Energía. UNAM, 2001.
66. Hengstberger, F. (Ed.). *Absolute Radiometry*. Academic Press, 1989.
67. Bahm, J. Nakos, C. *Calibration of solar radiation Measuring Instruments*. Bureau of Engineering Research, University of New Mexico, 1989.
68. Kondratyev, K. *Radiation in the atmosphere*. Academic Press, 1969.
69. Latimer, J. *Radiation Measurement*, Technical manual series no. 2. Canadian National Committee of Hydrological Decade, Ottawa, Canada, 1978.
70. Matveev, L. *Fundamentals of General Meteorology*, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, 1967.
71. Wider, S. *Introduction to Solar Energy for Scientists and Engineers*. John Wiley and Sons, New York, 1982.
72. Kotal, C. *Coordination Chemistry Reviews* Vol. 64, pp. 191, 1985.
73. Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Cáceres, J., Campos, A., Carrión, A. Optimización de la Mineralización Fotocatalítica de Pesticidas en una Planta Solar Mediante Adición de Especies Inorgánicas Oxidantes: Aplicación al Reciclado de Envases de Pesticidas. Informe Técnico 923, Editorial CIEMAT. Madrid, España, Febrero de 2000.
74. Rabl, A. *Active Solar Collectors and Their Applications*. Oxford University Press, New York, 1985.
75. Romero, V.J. CIRCE2/DEKGEN2: A Software for Facilitated Optical Analysis of 3-D Distributed Solar Energy Concentrator. SANDIA Report for public use, Sandia National Labs, 1994.
76. Wenham, S.R., Green, M.A. and Watt, M.E., University of NSW.

APENCIDE A

Técnica de Preparación del Actinómetro Químico

Preparación de 2 litros de una solución de sales de ácido oxálico, 0.05 M y sales de uranilo, 0.01 M.

Reactivos:

Ácido Oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, grado analítico)

Uranilo ($(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Probus, grado analítico)

Agua destilada y deionizada

Equipo:

Matríz de aforación de 2 litros

Placa de agitación

Magneto

Balanza analítica

Procedimiento:

1. Pese lo más exacto posible 12.607 gramos de ácido oxálico y 10.2476 gramos de uranilo en la balanza analítica.
2. Disuelva, con un poco de agua destilada y deionizada, el ácido oxálico y seguidamente el uranilo en el matríz, agregue el resto del agua hasta el nivel de aforación.
3. Coloque el magneto dentro del matríz con la solución actinométrica en la placa de agitación por 15 minutos para asegurar la homogeneidad de la solución.
4. Cubra el matríz con la solución actinométrica homogenizada con papel aluminio para evitar que reciba algún tipo de radiación y prevenir algún tipo de reacción. Además de cubrir el matríz es recomendable su refrigeración hasta que la solución sea utilizada.

APENDICE B

Determinación de la concentración de ácido oxálico

La determinación de la concentración de ácido oxálico en la solución actinométrica se realizó por la técnica de valoración volumétrica titulándola con permanganato de potasio.

Reactivos:

Solución actinométrica con ácido oxálico

Permanganato de Potasio (KMnO_4), 0.05 N

Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

Agua destilada y deionizada

Material:

Matríz Erlenmeyer de 250 ml

2 Pipetas volumétricas de 5 ml

Bureta de 25 ó 50 ml

Vaso de precipitado de 50 ml

Vaso de precipitado de 150 ml

Placa magnética con calentamiento

Magneto

Cronómetro

Perilla para succión

Probeta de 50 ml

Piseta

Soporte universal

Guantes térmicos

Procedimiento:

1. Tome una alícuota de 5 ml de la solución actinométrica, con una pipeta volumétrica y utilizando la perilla.
2. Coloque la alícuota en el matrás erlenmeyer.
3. Agregar al matrás 30 ml de agua destilada/deionizada, medidos con la probeta.
4. Agregar al matrás, ***muy despacio y por la pared del matrás***, 5 ml de ácido sulfúrico, con una pipeta y la perilla
5. Coloque, con cuidado, el magneto en el matrás
6. Coloque el matrás en la placa magnética, active la agitación en la velocidad intermedia y el calentamiento al máximo.
7. Llene la bureta con el permanganato, evite que quede aire en la salida de la bureta, coloque la bureta en el soporte universal, coloque la salida de la bureta aproximadamente a 1 centímetro de la boca del matrás erlenmeyer. La salida de la bureta no debe introducirse en el matrás.
8. Cuando la solución dentro del matrás empiece a hervir, dosifique por goteo el permanganato de potasio, girando la llave de la bureta lentamente.

NOTA: nunca abandone la placa de agitación y el matrás con la solución hirviendo mientras se está titulando.

9. Cuando observe que la solución adquiere un color rosa pálido, tome el cronómetro y cuente 1 minuto, si pasado ese tiempo la solución permanece con este color, cierre la llave de la bureta, retire el matrás utilizando los

guantes térmicos y contabilice el permanganato gastado. Si después de 1 minuto el color en la solución desaparece o disminuye de tono, abra de nuevo, lentamente, la llave de la bureta y agregue unos cuantos mililitros más, repita este procedimiento una vez que el color se intensifique.

10. La concentración se calcula por medio de la relación $C_1 V_1 = C_2 V_2$, donde C_1 y V_1 son la concentración y el volumen de la solución de ácido oxálico y C_2 y V_2 son la concentración y el volumen de la solución de permanganato de potasio. Con el $KMnO_4$ gastado se obtiene la concentración del ácido oxálico, como se muestra en la ecuación B1:

$$C_1 = \frac{C_2 V_2}{V_1} = \frac{(0.05)(\text{Volúmen gastado de } KMnO_4)}{5} \quad (B1)$$

11. Al finalizar el análisis vierta los residuos en el lugar que se indique para su neutralización o eliminación. No los vierta directamente al desagüe ni en ningún otro lugar.

Valoración de la solución de $KMnO_4$

Para asegurar que la solución de permanganato de potasio ($KMnO_4$), que utilizamos para valorar la concentración de ácido oxálico, tenga la concentración correcta, se realiza una valoración de la siguiente manera.

Reactivos:

Permanganato de potasio ($KMnO_4$)

Oxalato de Sodio ($Na_2C_2O_4$)

Ácido Sulfúrico concentrado (H_2SO_4)

Agua destilada/deionizada

Material:

Matríz de aforación de 1000 ml

Vasos de precipitado de 500 ml (al menos 5 vasos)

Pipeta volumétrica de 5 ml

Bureta de 25 o 50 ml

Balanza analítica o granataria

Placa magnética con agitación

Magnetos

Piseta

Cronómetro

Procedimiento:

1. Disolver 1.6 gramos de KMnO_4 en el matríz de aforación con un poco de agua destilada/deionizada, seguidamente llenar el matríz con el agua restante hasta el nivel de aforación.
2. Decante el sobrenadante
3. Pesar varias muestras de 100 gramos de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en vasos de 500 ml, se recomienda que cuando menos sean 5 muestras.
4. Añada a cada vaso 100 ml de agua destilada/deionizada y agitar hasta disolución
5. Agregue 5 ml de H_2SO_4 concentrado, agitar y calentar rápidamente la solución hasta una temperatura entre 90 y 95°C
6. Titular inmediatamente con la solución de KMnO_4 , agitando continuamente, hasta que la solución tome un color rosa pálido, que dure cuando menos 1 minuto, utilice el cronómetro para medir el tiempo.

7. 100 ml de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ consumirán aproximadamente 30 ml de KMnO_4
8. Corra una muestra testigo, con agua destilada/deionizada y H_2SO_4 solamente.
9. Obtenga un promedio con las concentraciones resultantes y ese promedio será la concentración del KMnO_4 valorado.
10. Guarde la solución de KMnO_4 valorada en un recipiente ámbar etiquetado con las características de la solución y la fecha en que se realizó la valoración.

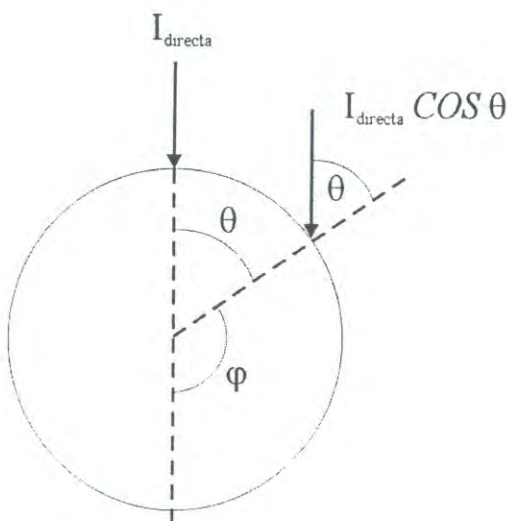
APENDICE C

Códigos de Simulación

Debido a que el cono solar incidente tiene rayos con diferente radiación, se tiene que aleatorizar el rayo que incidirá en el colector. Algunos códigos de simulación cuentan con el método MonteCarlo [47], el cual se encarga de generar números aleatorios, que sirven para simular los rayos solares recibidos dentro del cono solar incidente.

Esta consideración es bastante precisa, pues generalmente se utiliza para cálculos en concentradores y equipos con fines de concentración térmica. Para nuestro caso no es necesario tener tanta precisión en este aspecto, debido a que en nuestros equipos no se necesita concentrar la radiación solar con fines térmicos; el CPC utilizado es sólo la sección involuta de un CPC completo, ver figura 5.4, y el receptor está sobredimensionado; el CP no concentra la radiación que recibe; y finalmente el DICEF tiene un ángulo de apertura de 180 grados, generándose una concentración moderada. La finalidad de estas características físicas es obtener concentraciones bajas y tener un gran margen de captación de radiación en el colector y en el receptor.

El análisis matemático del Colector Plano se realizó de la siguiente manera [74]:



radiación directa [q_b] :

$$q_b = I_{\text{directa}} \cos \theta \quad (C1)$$

$$q_b = I_{\text{directa}} \cos (\pi - \varphi) \quad (C2)$$

$$q_b = I_{\text{directa}} (\cos \pi \cos \varphi + \text{SEN } \pi \text{ SEN } \varphi) \quad (C3)$$

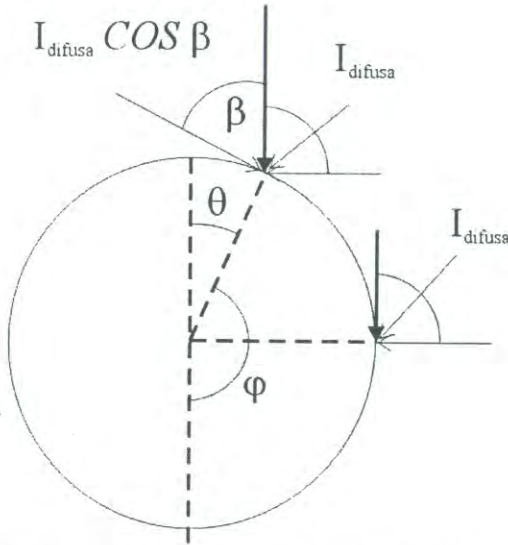
utilizando identidades trigonométricas

obtenemos:

$$q_b = - I_{\text{directa}} \cos \varphi \quad (C4)$$

Figura C1. Radiación Directa en el CP.

$$C_f = \frac{q_b}{I_{directa}} = \frac{-I_{directa} \cos \varphi}{I_{directa}} = -\cos \varphi, \quad \pi \geq |\varphi| \geq \frac{\pi}{2} \quad (C5)$$



radiación difusa [q_d] :

$$q_d = I_{difusa} \left(\frac{\cos \theta + 1}{2} \right) \quad (C6)$$

$$q_d = I_{difusa} \left(\frac{1 - \cos \varphi}{2} \right) \quad (C7)$$

Figura C2. Radiación Difusa en el CP.

$$C_f = \frac{q_d}{I_{difusa}} = \left(\frac{1 - \cos \varphi}{2} \right), \quad \pi \geq |\varphi| \geq \frac{\pi}{2} \quad (C8)$$

Debido a que esta geometría ha sido extensivamente estudiada, se tomaron los valores tabulados para este tipo de geometría, reportados en el manual de CIRCE2 [75]. Como se muestra en la Figura C4, los datos representan la distribución de radiación en el rango de 0 a $\pi/2$, así que para obtener el rango de $-\pi/2$ a $\pi/2$, se utilizaron los mismos valores dos veces, como se muestra en la figura C5, asumiendo el mismo comportamiento en las dos secciones de la parte superior del reactor.

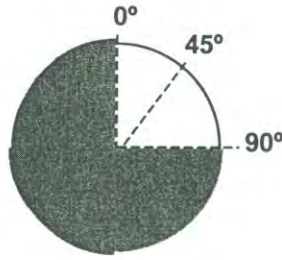


Figura C3. Sección del CP tomada en cuenta.

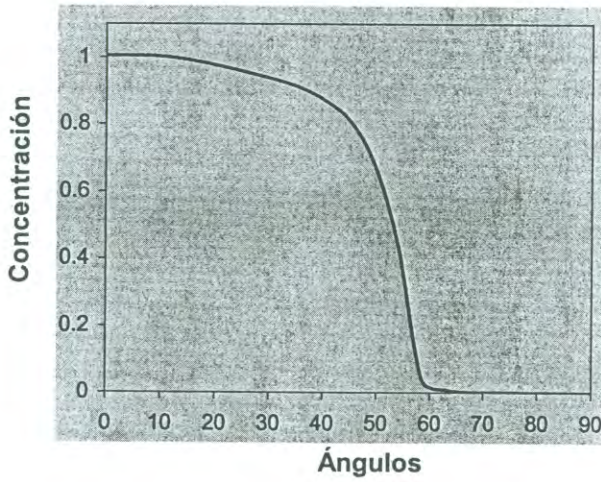


Figura C4. Distribución de radiación en el CP, de 0 a $\pi/2$.

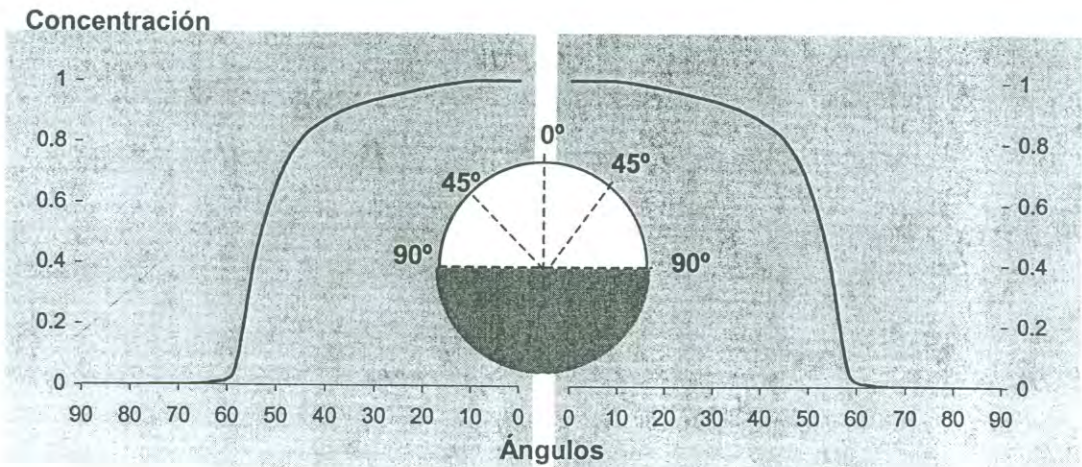


Figura C5. Distribución de la radiación en el CP, de $-\pi/2$ a $\pi/2$.

El DICEF tiene un análisis matemático de mayor complejidad, Partiendo de la ecuación de la parábola, ecuación C9, obtenemos las coordenadas polares para generar las ecuaciones de radiación en la parte inferior del reactor (sección que recibe la radiación del concentrador) y de la sombra que el reactor proyecta en el concentrador.

$$y = \frac{x^2}{4f} - f \quad (C9)$$

donde x y y son las coordenadas de un punto sobre la parábola y f es la distancia focal.

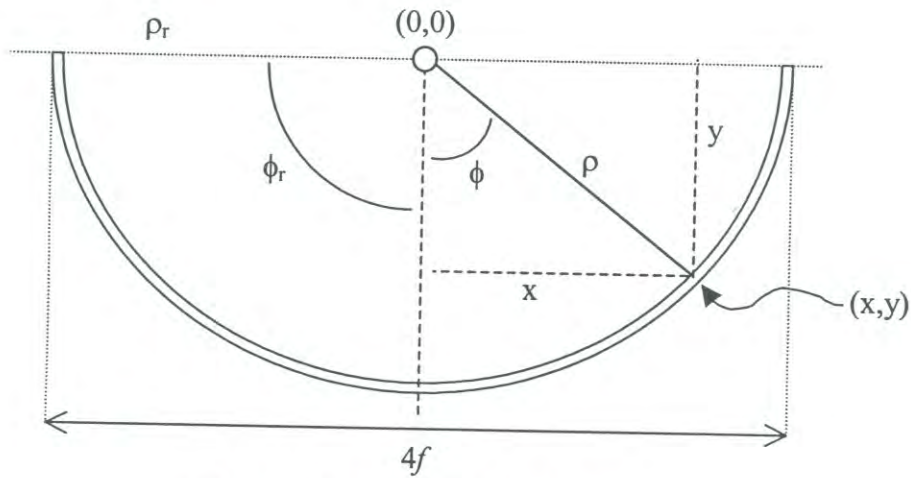


Figura C6. Esquema del DICEF.

Para obtener las coordenadas polares para la simulación del DICEF se propone la siguiente condición:

$$\text{Si } x = 0, y = -f \quad (CI)$$

$$y = 0 \Rightarrow \frac{x^2}{4f} = f \rightarrow x = \pm 2f$$

$$x = \rho \text{Sen} \phi$$

$$y = -\text{Cos} \theta$$

aplicando la ecuación cuadrática, ecuación C9, obtenemos:

$$-\rho \cos \theta = \frac{\rho^2 \operatorname{Sen}^2 \phi}{4f} - f \quad (\text{C10})$$

resolviendo esta ecuación:

$$\rho^2 \operatorname{Sen}^2 \phi + 4f\rho \cos \phi - 4f^2 = 0 \quad (\text{C11})$$

$$\rho = \frac{-4f \cos \phi \pm \sqrt{16f^2 \cos^2 \phi + 16f^2 \operatorname{Sen}^2 \phi}}{2 \operatorname{Sen}^2 \phi} \quad (\text{C12})$$

aplicamos la identidad trigonométrica, $\operatorname{Cos}^2 \gamma + \operatorname{Sen}^2 \gamma = 1$:

$$\rho = \frac{-4f \cos \phi \pm \sqrt{16f^2}}{2 \operatorname{Sen}^2 \phi} = \frac{4f(-\cos \phi \pm 1)}{2 \operatorname{Sen}^2 \phi} \quad (\text{C13})$$

para nuestro caso el $\operatorname{Cos} \phi$ debe ser ≥ 0 , entonces:

$$1 - \operatorname{Cos} \phi \geq 0 \quad \text{y} \quad -1 - \operatorname{Cos} \phi < 0$$

con estas condiciones obtenemos:

$$\rho = \frac{2f(1 - \operatorname{Cos} \phi)}{(\operatorname{Sen}^2 \phi)} \quad (\text{C14})$$

utilizando la identidad trigonométrica, $\operatorname{Sen}^2 \gamma = 1 - \operatorname{Cos}^2 \gamma$, obtenemos:

$$\rho = 2f \frac{(1 - \operatorname{Cos} \phi)}{(1 - \operatorname{Cos}^2 \phi)} \quad (\text{C15})$$

ahora aplicamos el artificio matemático, $1 - x^2 = (1-x)(1+x)$:

$$\rho = 2f \frac{(1 - \operatorname{Cos} \phi)}{(1 - \operatorname{Cos} \phi)(1 + \operatorname{Cos} \phi)} \quad \longrightarrow \quad \rho = 2f \frac{1}{(1 + \operatorname{Cos} \phi)} \quad (\text{C16})$$

sustituyendo en la condición CI obtenemos las coordenadas polares de nuestra parábola:

$$x = 2f \frac{\operatorname{Sen} \phi}{(1 + \operatorname{Cos} \phi)} \quad \text{y} \quad y = -2f \frac{\operatorname{Cos} \phi}{(1 + \operatorname{Cos} \phi)} \quad (\text{C17})$$

Para obtener la radiación en la sección del reactor de cara al concentrador, partimos de la idea de que la energía de concentración (E_c) es proporcional al área de concentración (A_c), como se muestra en las ecuaciones C18, C19, C20.

$$dE_c = G dA_c \quad (C18)$$

$$dE_r = F(\phi) dA_r \quad (C19)$$

$$Cf(\phi) = \frac{F(\phi)}{G} \quad (C20)$$

donde G radiación solar, $F(\phi)$ función del ángulo de borde, $Cf(\phi)$ radiación en la parte inferior del reactor.

Según la ley de la conservación de energía, solo hay pérdidas de energía debida a la reflexión (r_{ef}), entonces la energía de reflexión (E_r) será menor de 1, entonces:

$$dE_r = r_{ef} dE_c \quad (C21)$$

sustituyendo la ecuación anterior con C18 y C19:

$$F(\phi) dA_r = r_{ef} G dA_c \quad (C22)$$

$$\frac{F(\phi)}{G} = r_{ef} \frac{dA_c}{dA_r} \quad (C23)$$

sustituyendo C20 en C23:

$$Cf(\phi) = r_{ef} \frac{dA_c}{dA_r} \quad (C24)$$

calculamos dA_c y dA_r , con la longitud (l) y el radio (R) del concentrador:

$$dA_r = l R d\phi \quad (C25)$$

para ángulos muy pequeños se toma la consideración de que la longitud del arco ($R \cdot d\phi$) es igual al radio multiplicado por el ángulo.

$$dA_c = l dx \quad (C26)$$

ahora sustituimos las coordenadas polares C17:

$$dx = 2f \frac{d}{d\phi} \left(\frac{\text{Sen } \phi}{1 + \text{Cos } \phi} \right) d\phi \quad (C27)$$

realizando las operaciones correspondientes obtenemos:

$$dx = 2f \frac{1}{(1 + \cos\phi)} d\phi \quad (C28)$$

sustituyendo C25 y C26 en C24:

$$Cf(\phi) = r_{ef} \frac{dx}{R d\phi} \quad (C29)$$

sustituyendo C27 finalmente obtenemos:

$$Cf(\phi) = r_{ef} \frac{\left(\frac{4f}{D}\right)}{1 + \cos\phi} \quad (C30)$$

Esta ecuación representa la radiación en la parte inferior del reactor; donde D es el diámetro del reactor. En la figura C7 se muestra como funciona esta relación.

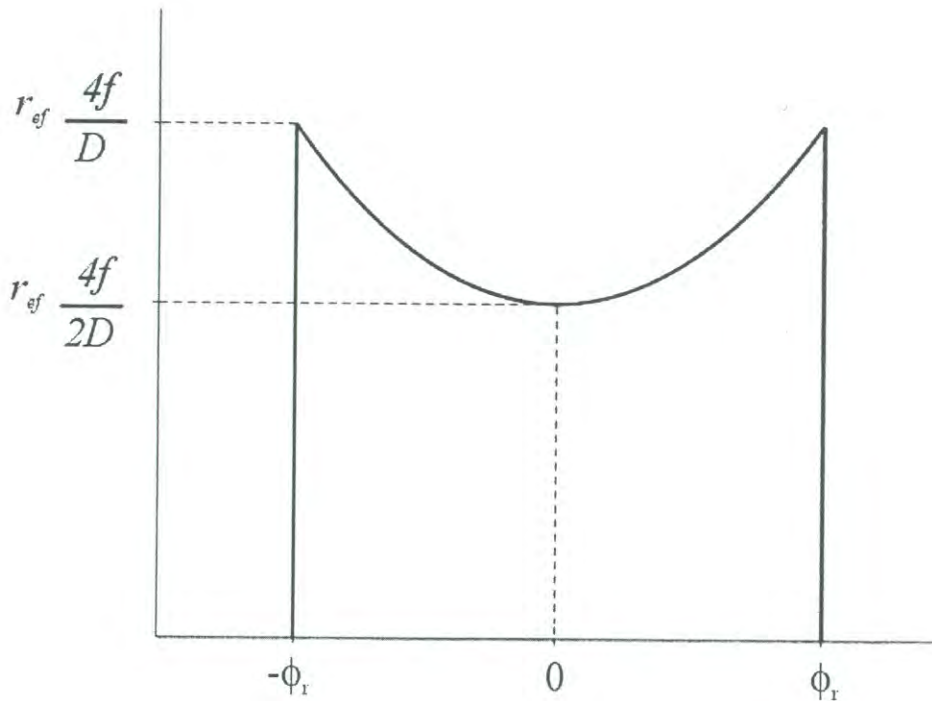


Figura C7. Distribución de radiación en la parte inferior del reactor del DICEF.

Tomando las consideraciones mostradas en la Figura C8, realizamos el análisis para obtener la sombra del receptor.

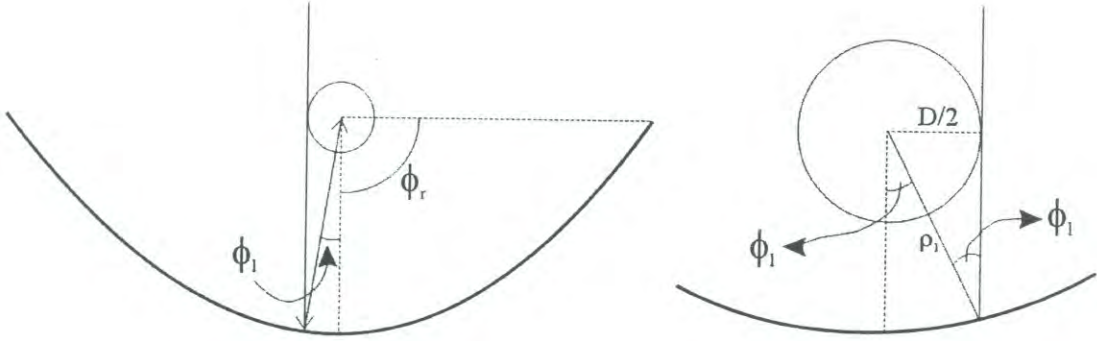


Figura C8. Consideraciones para el cálculo de la sombra que proyecta el reactor en el DICEF.

La longitud del rayo reflejado a partir de un rayo que llega al colector tangente al reactor, como se aprecia en la figura anterior, es la siguiente:

$$\rho_1 = 2f \frac{1}{1 + \text{Cos}\phi_1} \quad (\text{C31})$$

sustituimos la distancia focal (f):

$$\text{Sen}\phi_1 = \frac{D/2}{\rho_1} = \frac{D}{4f} (1 - \text{Cos}\phi_1) \quad (\text{C32})$$

$$\frac{\text{Sen}\phi_1}{1 + \text{Cos}\phi_1} = \frac{D}{4f} \quad (\text{C33})$$

utilizando las identidades trigonométricas sustituimos en C33:

$$\text{Sen}A = 2\text{Sen}\left(\frac{A}{2}\right) \text{Cos}\left(\frac{A}{2}\right) \quad (\text{C34})$$

$$\text{Cos}A = 2\text{Cos}^2\left(\frac{A}{2}\right) - 1 \quad (\text{C35})$$

finalmente obtenemos la sombra que proyecta el receptor en el colector, en la Figura C9 se muestra como trabaja esta relación:

$$\text{Tan}\left(\frac{\phi_l}{2}\right) = \frac{D}{4f} \quad (\text{C36})$$

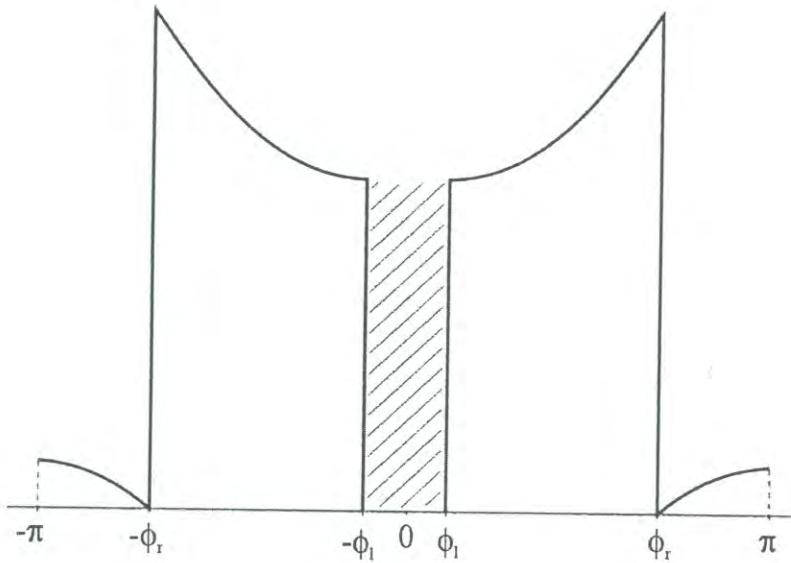


Figura C9. Generación de la sombra del reactor en el colector para el DICEF.

Código de programación para simular la distribución de radiación en el DICEF, en Fortran90, el resultado de este código se presenta en la Figura C10:

```

programa distribucion parabolica
! Ultimo cambio 18/06/2002

real, parameter:: diam=2.54
real, parameter:: dfoco=26.5
real, parameter:: sigmasol=3.e-3
real, parameter:: Gb=1000.
real, parameter:: fiborde=3.141592/2.
real, parameter:: pi=3.141692
real, parameter:: refler=0.8
character(14)::archivo

print*, 'archivo ?'
read(*,*)archivo
    
```



```

open(9,file=archivo)
print*,'sigma ?'
read(*,*)sigma
write(9,*)'sigma= ',sigma

!
sigmap=sqrt(sigma**2+sigmasol**2)

! conversion a sigma local
  ficonv=2.*fiborde/3.
  rhoconv=2.*dfoco/(1+cos(ficonv))
  sigma=asin( 2*rhoconv*sigmap/(diam*(1.+sigmap)) )
  write(9,*)'sigmaloc= ',sigma
!
  prom=0.
do ifi=-180,180
  fi=real(ifi)*pi/180.
  rint=0.
do ipsi=100*ifi-9000,100*ifi+9000
  psi=real(ipsi)*pi/18000.
  alfa=fi-psi
  rad=diam/2.
  rho=2.*dfoco/(1.+cos(fi))
  theta=rad*sin(alfa)/(rho-rad*cos(alfa))
  dist=exp(-alfa**2/(2.*sigma**2))/(sqrt(2.*pi)*sigma)&
    &*cos(alfa+theta)
!
  diame4f=diam/(4.*dfoco)
  fil=2.*atan(diame4f)
  tfibor2=tan(fiborde/2.)
  a=(tfibor2/diame4f-sin(fiborde))/(tfibor2-diame4f)
!
  if(abs(psi)<=fil) then
    fpunt=0.
  elseif(abs(psi)>fil.and.abs(psi)<=fiborde) then
    fpunt=a/(1+cos(psi))
  else
    fpunt=-cos(psi)
    dist=exp(-alfa**2/(2.*sigmasol**2)) &
      & / (sqrt(2.*pi)*sigmasol)
  endif
  rint=rint+fpunt*dist*pi/18000.
end do
write(9,100)ifi,rint,rint*reflec
prom=prom+rint
end do
prom=prom/361.
write(*,*)'Cprom=',prom
stop

100 format(i4,2(tr2,f10.4))
end programa distribucion parabolica

```

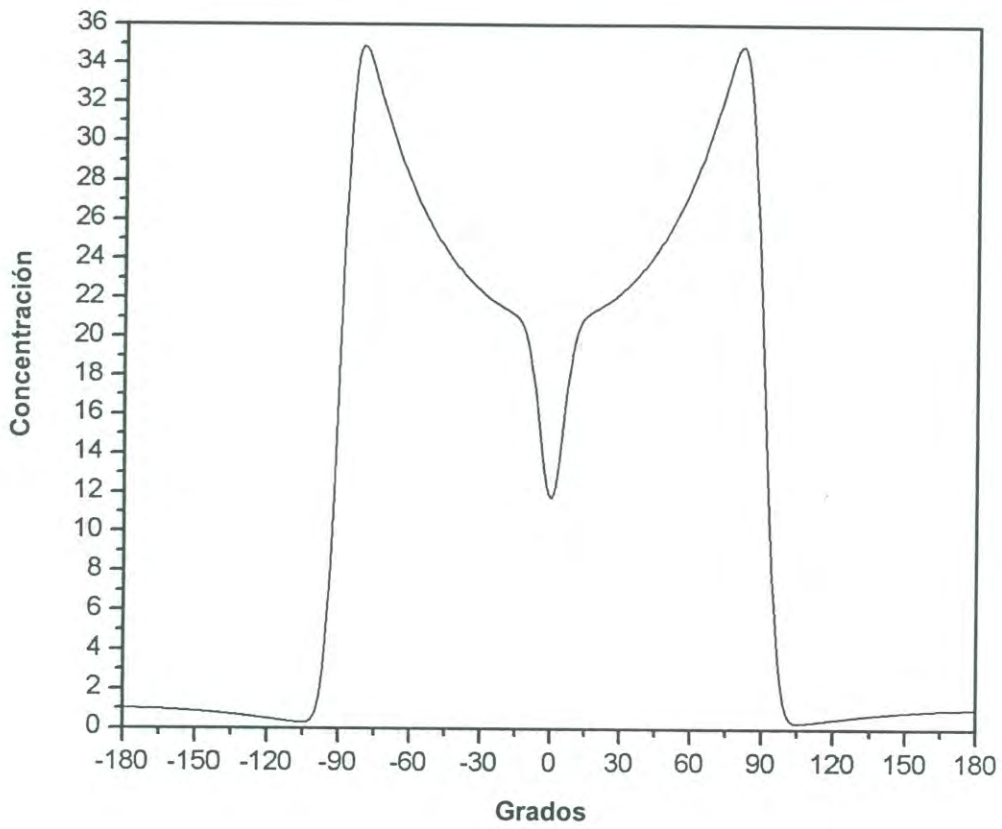
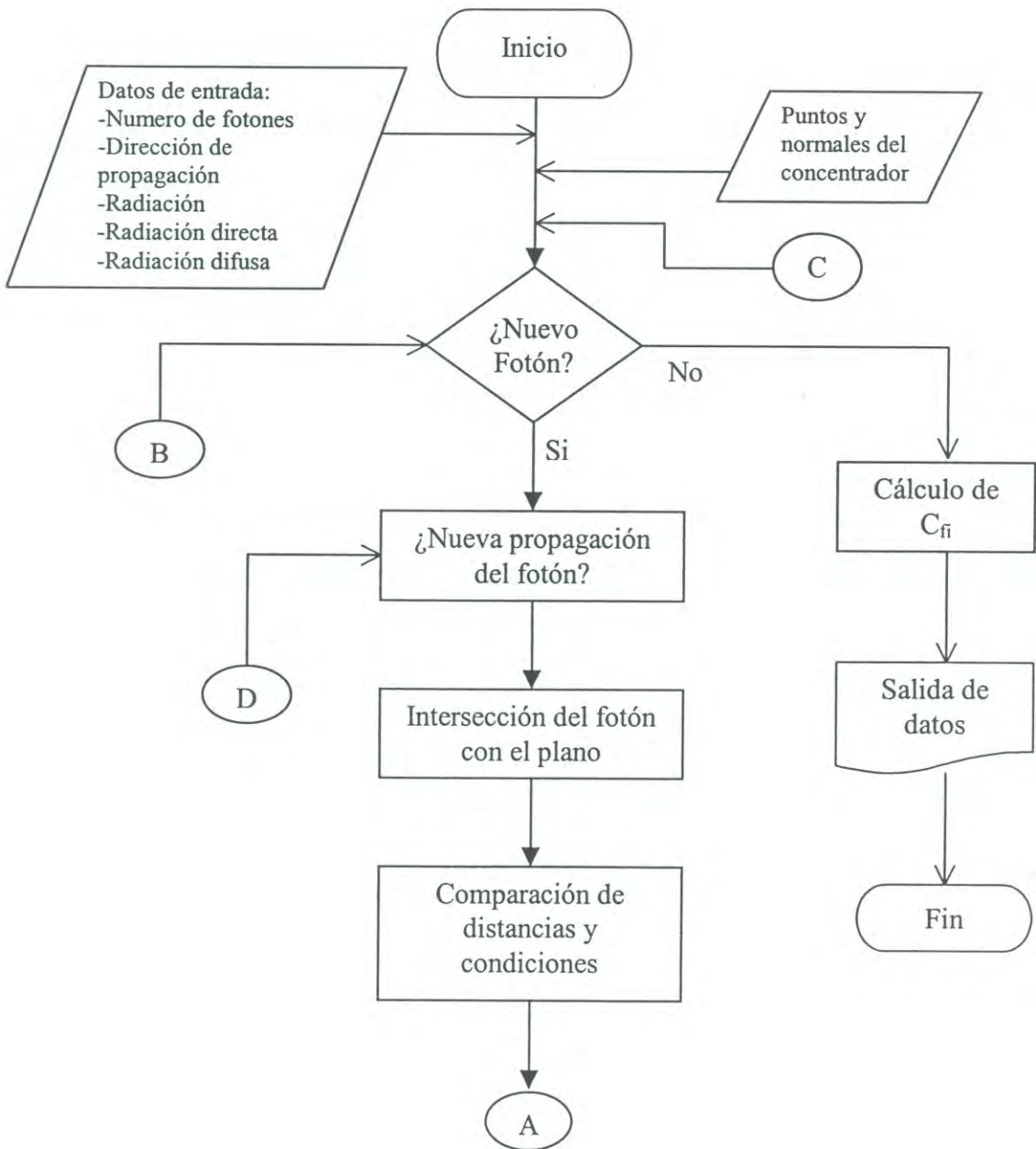
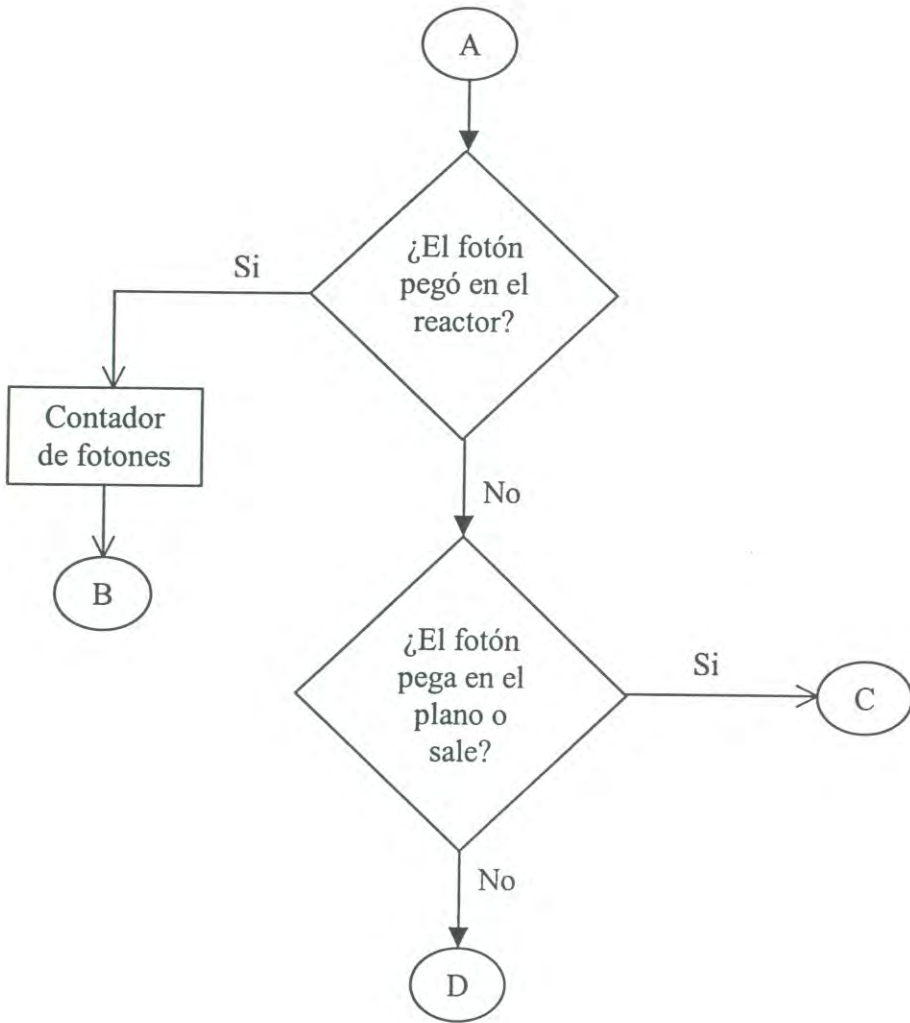


Figura C10. Figura generada por el código de simulación para el DICEF.

El análisis del CPC se basa en gran parte en el análisis anterior, lo más importante en este caso es la manera como se cuentan los choques de los fotones con la pared del concentrador, la manera como se diferencia un fotón nuevo del choque de un fotón contra el concentrador y la programación del método MonteCarlo. Por lo tanto se presenta un diagrama de flujo del programa y el código de simulación.





Código de programación para simular la distribución de radiación en el CPC, en Fortran90, el resultado de la simulación se presenta en la figura C12:

```

!-----'
!Cálculo de la distribución de flujo y la
!intensidad total incidente en la pared del
!receptor tubular de un CPC, mediante Monte Carlo'
!-----'
!
  program distribucion_flujo_cpc

!   integer, parameter :: np=100,   número de puntos del colector.
!   integer,parameter:: nviajes=7,  número de choques que puede tener
!                                   un fotón
!                                   en el colector.
!   real,parameter :: radio=1,      radio del receptor.
!   integer,parameter :: nfot=1000, número de fotones lanzados al
!                                   colector.
!   real,parameter:: pi=3.1416

      integer, parameter :: np=100
      integer, parameter :: nviajes=7
      real,parameter :: radio=1
      integer :: nfot
      real,parameter :: pi=3.1416
      real :: rho

      integer :: plano
!rp:coordenadas de los puntos que conforman al colector.
      real,dimension(2,-1:np+1) :: rp
!vnorm:
      real,dimension(2,-2:np+1) :: vnorm
!vp:, kprop:dirección de la radiación. vpmax:, r0:
      real,dimension(2):: vp,kprop,vpmax,r0
      real,dimension(0:180)::flujo=0.
      integer,dimension(0:180)::nintens=0
      integer :: nperd=0
      integer :: nincomp=0
      real :: mu
      integer :: signo
      integer:: idum=-298
      external cpc,ran2

!pregunta el numero de fotones deseado
      print*, 'Numero de fotones (numero entero)='
      read(*,*)nfot
!pregunta el valos de la reflectancia promedio (rho)
      print*, 'Valor de Reflectancia promedio (rho)='
      read(*,*)rho
!pregunta la dirección de la radiación
      print*, 'direccion de la radiacion directa (grads)='
      read (*,*) alfa
!pregunta la fraccion de rad directa a utilizar

```

```

print*, 'fraccion de radiacion directa?'
read(*,*) frac
ndirectos=nint (frac*nfot)

!llama a la subrutina que DIBUJA el CPC
call cpc(np, rp, vnorm)
!abre archivo para descarga de datos calculados
open(8, file="datos-cpc.dat")

fotones: do jf=1, nfot
!
!   r0(1)=ran2(idum)*rp(1,np) utilizando metodo MonteCarlo
!   r0(1)=(rp(1,np)*(jf-1))/(nfot-1)
!imprimir valor en pantalla:
!   print*, 'corrio'
!   print*, 'r0, kprop ?'
!   read(*,*) r0(1)
!   r0(1)=2.
!   r0(2)=rp(2, np)

!combinacion de radiacion directa y difusa
if(jf<=ndirectos)then
!incidencia normal o directa, [linea original kprop=(/.0,-1./)]
kprop=(/-sin (alfa), -cos (alfa)/)
else
!incidencia difusa, ran2(idum):aleatorizacion de los fotones lanzados
mu=sqrt(ran2(idum))
signo=(-1)**nint(ran2(idum))
kprop(2)=-mu
kprop(1)=signo*sqrt(1-mu**2)

kprop=kprop/sqrt(dot_product(kprop, kprop))
endif

!contador de impactos
nimpact=0
viajes: do, i=1, nviajes
!imprimir valor en pantalla:
!   print*, r0, kprop
!   compmax=0.
intersec_plano: do , j=-1, np

vp=rp(1:2, j) - r0
vp=vp/sqrt(dot_product(vp, vp))
comp=dot_product(vp, kprop)
!imprimir valor en pantalla:
!   print*, 'vp, comp= ', vp, comp
!   if(comp>compmax) then
!       compmax=comp
!       npmax=j
!       vpmax=vp
!   endif
endif
end do intersec_plano
!
prodcruc=vpmax(1)*kprop(2) - vpmax(2)*kprop(1)
if(prodcruc<=0.) then
plano=npmax

```

```

else
    plano=npmax+1
endif
!imprimir valor en pantalla:
! print*, 'plano= ',plano
!   if(plano== -1) plano=np+1
!
! Distancia del punto d de interseccion a r0
!   if(plano==0) then
!       dist=-r0(1)/kprop(1)
!   else
!       pend=( rp(2,plano)-rp(2,plano-1) ) &
!           & /( rp(1,plano)-rp(1,plano-1))
!       ord=rp(2,plano-1)-pend*rp(1,plano-1)
!       dist=( pend*r0(1)+ord-r0(2) )/( kprop(2)-pend*kprop(1) )
!   endif
!
! Distancia a la interseccion con el receptor circular
!   bc=2.*dot_product(r0,kprop)
!   cc=dot_product(r0,r0)-radio**2
!   crit=bc**2-4.*cc
!   write(*,*)crit
!   if(crit>=0..and.bc<=0.)then
!       distcirc=(-bc-sqrt(crit))/2.
!   else if(crit>=0..and.bc>=0.)then
!       distcirc=(-bc+sqrt(crit))/2.
!   else
!       !una distancia muy grande
!       distcirc=4*dot_product(rp(1:2,np),rp(1:2,np))
!   endif
! Decision de la interseccion mas cercana
!   if(distcirc<=dist.and.distcirc>1.e-5)then
!       dist=distcirc
!       plano=-2
!   endif
!   print*, 'plano= ',plano
!
! El foton sale por la abertura
!   if(plano==np+1)then
!       nperd=nperd+1
!       cycle foton
!   endif
!
!
! Punto de interseccion
!   r0=r0+kprop*dist
! normal al punto de intersección círculo
!   if(bc<=0)then
!       vnorm(1:2,-2)=r0/sqrt(dot_product(r0,r0))
!   elseif(bc>0)then
!       vnorm(1:2,-2)= -r0/sqrt(dot_product(r0,r0))
!   endif
!
!   if(plano== -2) then
!       theta=atan(r0(2)/r0(1))*180./pi+90.
!       ntheta=nint(theta)
!       cosang=-dot_product(vnorm(1:2,-2),kprop)

```

```

!rho**nimpact contador de impactos
      flujo(ntheta)=flujo(ntheta)+rho**nimpact
      nintens(ntheta)=nintens(ntheta)+1
      cycle fotones
    endif

!
! Vector de propagación reflejado en el plano
      kprop=kprop-2*vnorm(1:2,plano) &
      & *dot_product(kprop,vnorm(1:2,plano))
!numero de impactos, adicional al cos del angulo
      if(plano/=0)then
          nimpact=nimpact+1
      endif
!
!
end do viajes
      nincomp=nincomp+1
!
end do fotones
      do j=0,180

          print*, 'j=', j, 'flujo(j)=', flujo(j), 'nintens(j)=', nintens(j), 'flujo(
j)/nintens(j)=', flujo(j)/nintens(j)

          write(8,*) , j, flujo(j)*rp(1,np)*180./(radio*pi*nfot), nintens(j), fluj
o(j)/nintens(j)
      end do
end program distribucion_flujo_cpc

```

```

!-----
!-----
subroutine cpc(npuntos, rp, vnorm)

real, parameter :: pi=3.141592
real, parameter :: thetac=29.*pi/60.
real, parameter :: thetlim=3.*pi/2.-thetac, thetcorte=thetac+pi/2.
real, parameter :: radio=1.
real, dimension(2,-1:npuntos+1) :: rp
real, dimension(2,-2:npuntos+1) :: vnorm
real, dimension(2) :: vn
!
!
      sum=0.
      do j=1,npuntos
          sum=sum+1./(real(j)**0.5)
      end do
      cons=npuntos/sum

      theta=0.
      do j=1,npuntos
          theta=theta+cons*thetlim/( real(npuntos)*(real(j)**0.5) )
          if(theta<=thetcorte)then
              rho=theta*radio

```



```

    else
      rho=radio*( theta+thetac+pi/2.-cos(theta-thetac) ) &
        & /( 1+sin(theta-thetac) )
    endif
    xp=radio*sin(theta)-rho*cos(theta)
    yp=-radio*cos(theta)-rho*sin(theta)
    rp(1,j)=xp
    rp(2,j)=yp
  end do

  rp(1:2,0)=(/ 0., -1. /)
  rp(1:2,-1)=(/ 0., rp(2,npuntos) /)
!
do j=0,npuntos
  vn=(/ -rp(2,j)+rp(2,j-1) , &
    & rp(1,j)-rp(1,j-1) /)
  vnorm(1:2,j)=vn/sqrt(dot_product(vn,vn))
end do
!
  vn=(/ -rp(2,-1)+rp(2,npuntos) , &
    & rp(1,-1)-rp(1,npuntos) /)
  vnorm(1:2,-1)=vn/sqrt(dot_product(vn,vn))
!
  rp(1:2,npuntos+1)=rp(1:2,-1)
  vnorm(1:2,npuntos+1)=vnorm(1:2,-1)
  open(9,file='cpc.d')
  do j=-1,npuntos
    write(9,*) rp(:,j),vnorm(:,j),-vnorm(1,j)/vnorm(2,j)
  end do
  close(9)
!
end subroutine cpc

!-----
!Se genera un numero aleatorio uniformemente
!distribuido. Traducción a fortran 90
!de ran2 del Numerical Recipes,
!-----
function ran2(idum)
!
  integer, parameter :: m=714025,ia=1366,ic=150889
  real, parameter :: rm=1.400511e-6
! Este parametro siempre debe
! ser igual a 1./m
  real, dimension(97), save :: ir !todas estas variables deben tener
el
  integer ,save :: iff=0, iy      !atributo save, para que la
subrutina
  real :: ran2                    !recuerde los ultimos numeros que
  character(1) :: palabra        !genero y los use para los nuevos
!
!
  if(idum<0.or.iff==0)then      !iff=0 significa que ran2 se ejecuta
    iff=1                       !por primera vez, idum<0 significa
    idum= mod(ic-idum,m)        !que se esta reinicializando la
                                !secuencia

```

```

!
do j=1,97                                !estos son los numeros
  idum= mod(ia*idum+ic,m)                 !aleatorios que da el generador
  ir(j)= idum                             !congruente lineal
end do
!
  idum= mod(ia*idum+ic,m)                 !este es el que se usa para
  iy= idum                                !elegir (barajar) uno de ellos
endif

! Lo anterior es la parte de la subrutina que se ejecuta solo
! al inicio. Lo que sigue se ejecuta una y otra vez.
! En el programa siempre se llamara la subrutina con la variable
! idum. Esta al principio tiene un valor negativo que damos para
! inicializarla, y luego adquiere los valores positivos que le da
! ran2. Si le cambiamos a un valor positivo en el programa principal
! se vuelve a ejecutar la parte anterior.

  j=1+(97*iy)/m                            !se elige uno de los ir en base
                                          !al valor de iy.
if(j>97.or.j<1)then
  write(*,*)'comportamiento anormal en ran2'
  read(*,*)palabra
endif
  iy= ir(j)                                !Este sera el nuevo iy
  ran2= iy*rm                               !y el numero de salida
  idum= mod(ia*idum+ic,m)
  ir(j)=idum                               !se repone el numero que se uso
  return
endfunction ran2

```

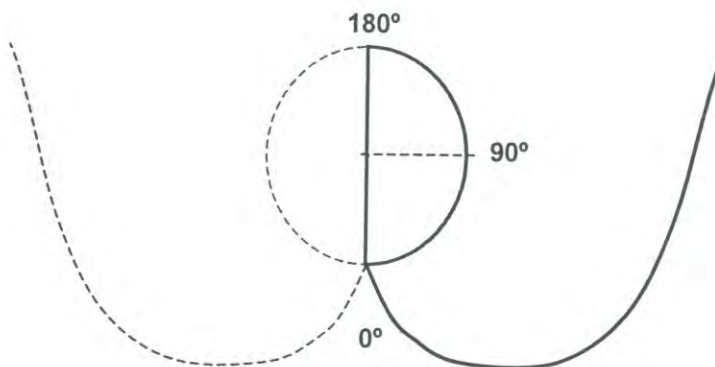


Figura C11. Sección del CPC tomada en cuenta por el código de simulación, sección de línea continua.

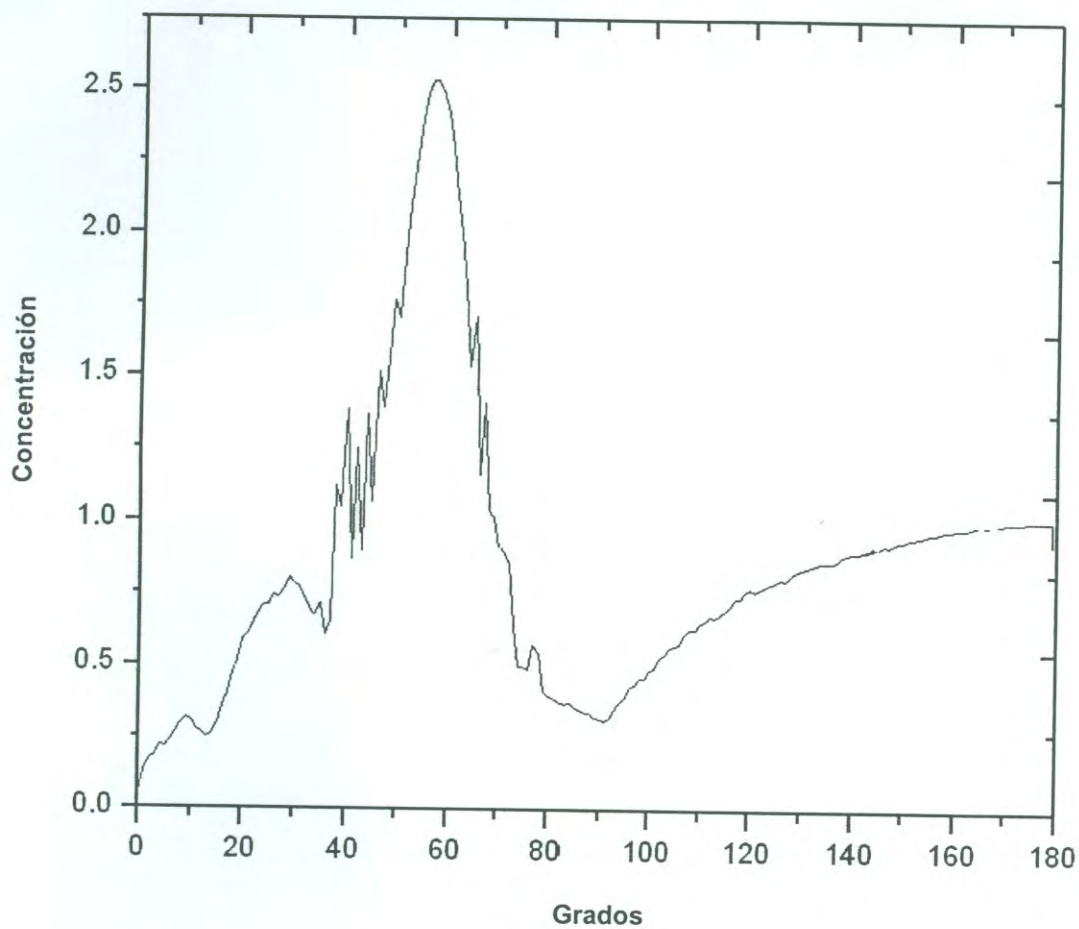


Figura C12. Figura generada por el código de simulación para el CPC.