

---

## DISEÑO DE REACTORES PARA FOTOCATÁLISIS: CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Alberto E. Cassano, Orlando M. Alfano, Rodolfo J. Brandi y Carlos A. Martín

### 1. INTRODUCCIÓN

La comprensión de los procesos que ocurren en un reactor químico fotocatalítico de cualquier escala impone la necesidad de utilizar conocimientos de distintas disciplinas, muchas de ellas diferentes de la ingeniería química. En el análisis del proceso a partir de su etapa inicial, la emisión de energía radiante en forma de fotones por parte de una fuente (la lámpara o el sol) hasta una final en la cual una molécula de un dado contaminante del medio ambiente deviene en una especie inocua para éste, se aplican conceptos vinculados a la física del estado sólido, la fisicoquímica, la electroquímica, los fenómenos de transporte, etc., algunos de los cuales han sido descritos y analizados en otros capítulos de esta monografía.

En este contexto, el punto de vista de la ingeniería química aparece como aglutinante toda vez que su objetivo es desarrollar una base racional que permita el análisis, el modelado y el diseño de los reactores donde se llevan a cabo los procesos fotocatalíticos, procurando evaluar *a priori* su eficiencia y determinando su más adecuada configuración (reactor-lámpara) y su modo y variables óptimas de operación. Sin embargo existe una característica particular que excede el marco de los reactores convencionales debido a que, al ser todas las reacciones fotoquímicas (incluidas entre ellas las fotocatalíticas) activadas por la radiación, el conocimiento de la distribución espacial de ésta es un requisito indispensable tanto para el objetivo de obtener expresiones cinéticas en reactores de laboratorio como para el modelado y aplicaciones de reactores fotocatalíticos en otras escalas (piloto, planta). Ello implica la necesidad de adquirir información adicional desde la teoría del transporte de fotones.

El objetivo de este capítulo es presentar en forma sistemática y ordenada los conceptos y criterios fundamentales necesarios para llevar a cabo el análisis y diseño de un reactor fotocatalítico. Para ello se desarrolla un enfoque metodológico que, partiendo de principios básicos de la ingeniería química y teoría del campo radiante, incorpora los aspectos "propios" que diferencian a los fotorreactores catalíticos de los reactores catalíticos convencionales, describiendo además distintas herramientas cuya aplicación resulta de utilidad para llevar a cabo la tarea de manera adecuada.

### 2. ETAPAS DEL MODELADO DE REACTORES FOTOCATALÍTICOS. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES

El modelado de un reactor es la obtención de expresiones matemáticas que permiten, operando en el modo simulación, para un sistema dado (reactor, fuente, reflector, disposición geométrica relativa, etc.) y un conjunto de variables operativas conocidas (caudal, concentraciones iniciales, carga catalítica, etc.), determinar *a priori* su eficiencia (es decir valores de concentraciones a la salida o luego de transcurrido un dado tiempo). Alternativamente, operando en el modo diseño, dados los requerimientos de producción y calidad del producto (por ejemplo caudal o masa a procesar y grado de pureza deseados) conocer de antemano las dimensiones del reactor a emplear.

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

De acuerdo a un enfoque riguroso, a partir de los principios de la ingeniería química, deberemos formular (ver [Sección 3](#)):

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

Los dos últimos balances van a exigir por una parte expresiones de velocidades de reacción que participan en ellos como términos "fuente" o "sumidero" (dependiendo si se trata de productos o de reactivos) y por otra los valores de ciertos parámetros que caracterizan fisicoquímicamente al sistema reaccionante (coeficiente de difusión o de transferencia de materia, densidad, conductividad térmica, viscosidad, etc.).

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

- d) Formulación y resolución del balance de fotones a partir de la ecuación de transferencia radiativa (RTE) (ver [Secciones 5 y 6](#)).
- e) Caracterización óptica del medio mediante los parámetros inherentes, a saber: coeficientes de absorción y de "scattering", función de fase, etc. (ver [Sección 6](#)).

Es importante remarcar que, excepto en condiciones muy especiales, siempre existe **una acentuada no uniformidad en la distribución espacial de la LVRPA dentro del reactor** (y por ende de las velocidades de reacción), que es de **carácter irreducible** (a diferencia, por ejemplo, de la temperatura o las concentraciones). Esta característica, sumada a lo descrito en (d) y (e), le da a los requerimientos del diseño de fotorreactores sus características "especiales", no consideradas cuando se analiza un reactor químico convencional (térmico o catalítico).

Un análisis aparte merecen el grado de complejidad de la ecuación integro-diferencial de la RTE para un sistema fotocatalítico (ver [Secciones 5 y 6](#)) y el tipo de relación o interdependencia que existe entre los balances de materia y de energía radiante. En este último aspecto pueden darse dos situaciones:

- i) **Balances Desacoplados:** en este caso, la absorción de la radiación la lleva a cabo exclusivamente el fotocatalizador, cuya concentración y distribución dentro del reactor son constantes en el tiempo. Se establece una distribución espacial **no uniforme** de la LVRPA, pero en estado estacionario (con catalizador estable) sus valores se mantienen constantes en el tiempo para una posición dada. Los balances de materia y de fotones se pueden resolver por separado.

- ii) Balances Acoplados: en este caso el catalizador no cumple las condiciones anteriores, o bien alguna de las especies involucradas, de concentración variable con el tiempo (reactivos, intermediarios, etc.) participa en la definición del campo de radiación.

En el primer caso la distribución de LVRPA es una matriz de valores numéricos (en 1, 2 ó 3 dimensiones) que se inserta en el balance de materia (para calcular el término de la velocidad de reacción). En el segundo caso la resolución simultánea de los dos balances acoplados es mucho más compleja, y debe emplearse usualmente un método iterativo y a veces complejo de cálculo.

Como conclusión más importante, debe recordarse que los fotorreactores de cualquier tamaño (aun los de laboratorio) prácticamente nunca tienen un único valor de la velocidad de reacción en su interior. Cualquier medida experimental es, en el mejor de los casos, la resultante de alguna forma de promedio en su volumen; el empleo de modelos cinéticos que por definición sólo tienen validez puntual debe tener en cuenta esta característica.

### 3. BALANCES DE MATERIA

#### 3.1. La ecuación general de conservación de materia

La ecuación general de conservación de materia en sistemas de varios componentes, ha sido cuidadosamente derivada en textos de grado de ingeniería química [1]:

$$\underbrace{\frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t}}_{\text{Velocidad de acumulación}} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{N}_i(\underline{x}, t)}_{\text{Todos los flujos de materia (Convección y Difusión)}} = \underbrace{R_{\text{Hom}, i}(\underline{x}, t)}_{\text{Reacción Química Homogénea del componente } i} \quad (1)$$

La ecuación (1), válida para una partícula material ubicada en un punto del espacio de reacción, indica que la velocidad de cambio de la concentración con el tiempo (también denominada velocidad de acumulación), sólo se puede modificar por flujos de materia de entrada y salida de dicho espacio, y/o por reacción química. La ecuación diferencial es válida en una única fase; por lo tanto **sólo reacciones homogéneas** pueden ser descritas por ella. Como se verá más adelante, las reacciones heterogéneas ( $R_{\text{Het}, i}$ ), como los procesos catalíticos en superficies sólidas, pueden ser incorporadas en el análisis, sólo si se las considera **como condiciones de contorno** de la ecuación (1). Sin embargo, si una reacción homogénea ocurre en paralelo con la heterogénea – catalítica, tanto la  $R_{\text{Hom}, i}$  como la  $R_{\text{Het}, i}$  deben ser parte del análisis y modeladas por separado.

#### 3.2. Reacciones heterogéneas

Como ejemplo, consideremos el caso más sencillo de un sistema que se encuentra perfectamente mezclado y en él tiene lugar en estado estacionario una reacción catalizada por un sólido. Los componentes a reaccionar están habitualmente en la fase fluida (sea líquida o gaseosa). El sistema reactivo fluido puede estar en contacto con paredes impermeables sólidas, tales como las representadas por las paredes del reactor; otras paredes pueden ser aberturas de entrada y salida y hay otras que son **permeables** porque al menos parte de la materia que es transportada hacia ellas desaparece (para transformarse en un producto). Ellas constituyen las superficies catalíticas. Es decir los flujos de materia que llegan a las superficies impermeables no producen cambios de composición (tan sólo se anulan), mientras

que la materia que llega a superficies catalíticas es alterada en su composición por la reacción química. El proceso de interés ocurre en la interfaz fluido-sólido. Si la reacción heterogénea es modelable incluyendo las etapas de adsorción y desorción, y teniendo en cuenta la correcta estequiometría del proceso, **necesariamente la diferencia de los flujos de materia hacia y desde la pared catalítica es igual a la velocidad de la reacción química heterogénea**. Si  $\underline{n}$  es la normal a la superficie sólida dirigida hacia fuera de ella, y teniendo en cuenta los signos de cada flujo, se cumple la ecuación (2):

$$\underbrace{\text{En } \underline{x}}_{\text{Sobre la superficie}} \rightarrow \underbrace{\underline{N}_i(\underline{x}) \cdot \underline{n}(\underline{x})}_{\text{Flujo de materia del componente } i} = \underbrace{-R_{\text{Het},i}(C_i^{\text{sup.}}, C_j^{\text{sup.}}, \dots, T, \text{pH}, \text{etc.})}_{\text{Reacción en la superficie del componente } i} = -R_{\text{Het},i}(\underline{x}) \quad (2)$$

En estado estacionario, el flujo molar de materia del componente  $i$ , normal a una superficie catalítica ubicada en la posición  $\underline{x}$ , debe ser igual a la velocidad de reacción química superficial molar de dicho componente en dicha posición. Un modelado similar se debe hacer con las reacciones de desactivación de radicales libres en las paredes sólidas de los reactores (en este caso las paredes del reactor son “permeables” a átomos y radicales libres). El flujo de materia es [1]:

$$\underbrace{\underline{N}_i(\underline{x})}_{\text{Flujo de materia}} = \left[ \underbrace{\underline{J}_i(\underline{x})}_{\text{Flujo difusivo del componente } i} + \underbrace{C_i(\underline{x}) \underline{v}(\underline{x})}_{\text{Flujo convectivo del componente } i} \right] \quad (3)$$

Normalmente, aun en condiciones de muy buen mezclado, las paredes catalíticas están envueltas por una capa de fluido (denominada capa límite) que se mueve junto con el sólido. Ello significa que en la vecindad próxima a la superficie catalítica el flujo convectivo hacia ella es cero (porque  $\underline{v}$  en la dirección  $-\underline{n}$  es cero). Luego, la componente normal del flujo difusivo resulta igual a:

$$\underbrace{\underline{J}_i(\underline{x}) \cdot \underline{n}}_{\text{Componente normal del flujo difusivo de } i} = -R_{\text{Het},i}(\underline{x}) \quad [=] \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad (4)$$

El signo negativo proviene de la necesidad de que el flujo de materia en la dirección de  $-\underline{n}$  (dado que la normal está dirigida hacia afuera de sólido) sea igualado a la velocidad de reacción en la superficie catalítica. Generalmente, el reactor es modelado como pseudo-homogéneo y por ese motivo las velocidades de reacción superficiales son transformadas de acuerdo a la ecuación (5), donde el área superficial por unidad de volumen ( $a_v$ ) ha sido escrita en términos de la concentración másica de catalizador y la superficie específica del sólido:

$$R_{\text{Hom},i}^{\text{Seudo}} = \frac{A_{\text{Cat}}}{V_R} R_{\text{Het},i} = a_v R_{\text{Het},i} = C_{\text{mp}} S_g R_{\text{Het},i} \quad [=] \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (5)$$

### 3.3. Reactores perfectamente mezclados

La ecuación (1) contempla el caso general de la existencia de las reacciones homogénea y heterogénea (catalítica) simultáneas en un reactor que forma parte de un sistema con reciclo (ver Figura 1). De ella se pueden derivar trivialmente los dos casos límite correspondientes a la existencia de una sola de las reacciones, y a la ausencia de un reciclo. La integración de la

ecuación (1) en el volumen material formado por la fase líquida de todo el sistema cerrado, conduce a la ecuación (6):

$$\int_{V_{L,T}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{V_{L,T}} \nabla \cdot \underline{N}_i(\underline{x}, t) dV = \int_{V_{L,T}} R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) dV \quad (6)$$

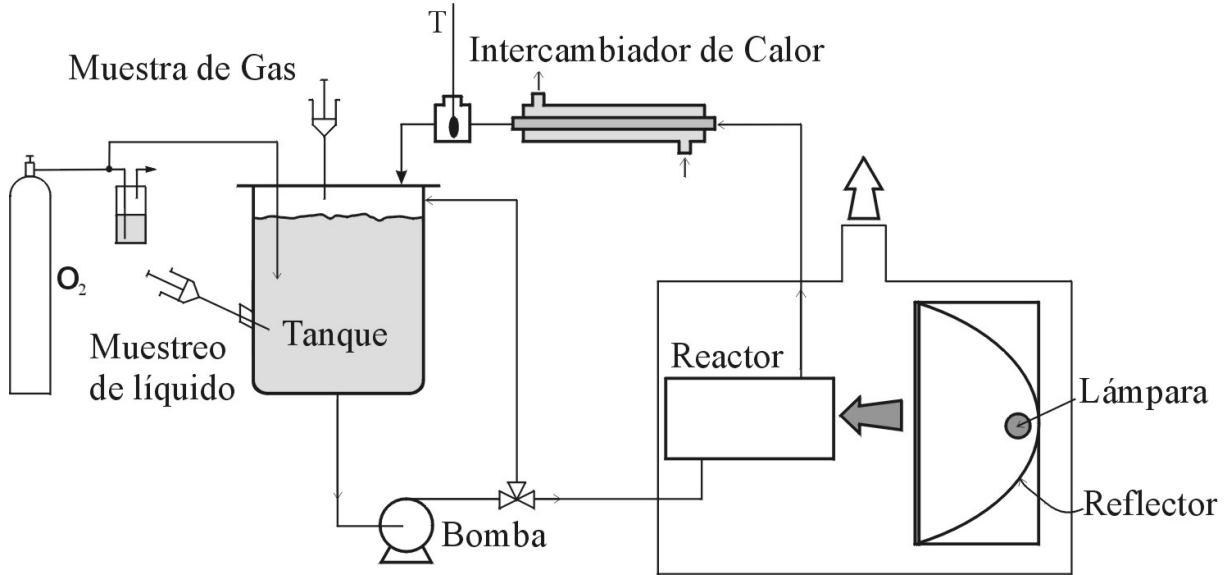


Figura 1. Reactor con reciclo. Adaptada de [2].

En el primer término se puede aplicar el teorema del transporte, en el segundo desarrollar el flujo másico y aplicar el teorema de la divergencia y en el tercero el teorema de los promedios:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_{L,T}} C_i(\underline{x}, t) dV - \int_{S_{L-S,T}} [C_i(\underline{x}, t) \underline{v}(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}(\underline{x}, t)] dA + \int_{S_{L-S,T}} [C_i(\underline{x}, t) \underline{v}(\underline{x}, t) + \underline{J}_i(\underline{x}, t)] \cdot \underline{n}(\underline{x}, t) dA = V_{L,T} \langle R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} \quad (7)$$

La integral de superficie se extiende a todas las áreas de contacto entre el líquido y el sólido (interfaces). En los sólidos impermeables (paredes) todos los flujos son nulos. En las áreas de entrada y salida de un reactor los flujos másicos no son nulos, pero este sistema es cerrado, por lo que estos flujos se cancelan entre sí. Luego, las únicas áreas que tienen flujos distintos de cero son las de entrada (reactivos) y salida (productos) a través de las áreas del contacto del fluido con el catalizador. En el primer término se puede aplicar el teorema de los promedios. El segundo miembro puede ser descompuesto en dos partes formadas por el volumen del reactor propiamente dicho ( $V_{L,R}$ ) y el resto del volumen designado como ( $V_{L,T} - V_{L,R}$ ) y aplicarse también el teorema del promedio:

$$V_{L,T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} + \int_{S_{L-S,T}} \underline{J}_i(\underline{x}, t) \cdot \underline{n}(\underline{x}, t) dA = V_{L,R} \langle R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} + (V_{L,T} - V_{L,R}) \langle R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) \rangle_{(V_{L,T}-V_{L,R})} \quad (8)$$

Se puede reemplazar la ecuación (4) en el segundo término, pero debe tenerse en cuenta que la superficie de interfaz L-S,T es **activa químicamente** sólo dentro del reactor y en consecuencia la velocidad de reacción es no nula sólo dentro del área de la integral correspondiente a dicho reactor. Por otra parte, fuera de  $V_{L,R}$  (a menos que persistan reacciones térmicas homogéneas en el resto del sistema) la reacción homogénea es también nula. Dividiendo además por el volumen total del sistema:

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} - \langle R_{Het,i}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{L-S,R}} \frac{A_{L-S,R}}{V_T} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} \quad (9)$$

El primer término puede ser trabajado de la siguiente manera:

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} + \frac{(V_{L,T} - V_{L,R})}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T} - V_{L,R}} \quad (10)$$

que con un poco de álgebra se transforma en:

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T}} = \frac{V_{L,R}}{V_T} \frac{d}{dt} \left[ \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} - \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T} - V_{L,R}} \right] + \frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{d}{dt} \langle C_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,T} - V_{L,R}} \quad (11)$$

Si el reactor opera en forma diferencial y, preferentemente, el volumen del reactor es bastante menor que el del resto del sistema, claramente, el primer término del segundo miembro será despreciable (el término entre corchetes es la diferencia entre las concentraciones de entrada y salida del reactor). Como el tanque siempre puede estar muy bien mezclado, el promedio de la concentración en  $V_{L,T} - V_{L,R}$  coincidirá con el valor puntual medido en dicho recipiente. El segundo término puede ser escrito en términos de la velocidad de reacción pseudo-homogénea ( $a_v = A_{L-S,R}/V_R$ ) empleando la superficie catalítica por unidad de volumen que se puede expresar conociendo la carga de catalizador y su superficie específica, con lo que finalmente tendremos:

$$\frac{V_{L,T}}{V_T} \frac{dC(t)}{dt} \Big|_{Tk} = \langle R_{Hom,i}^{Seudo}(\underline{x}, t) \rangle_{A_{L-S,R}} \frac{V_{L,R}}{V_T} + \frac{V_{L,R}}{V_T} \langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} \quad (12)$$

Si la concentración de catalizador es baja, el volumen de líquido será muy próximo al volumen total tanto en la totalidad del sistema como en el reactor propiamente dicho. Se puede además demostrar [3] que el promedio en la superficie catalítica es expresable como un promedio en el volumen del reactor si el catalizador está uniformemente distribuido:

$$\frac{dC(t)}{dt} \Big|_{Tk} = \frac{V_R}{V_T} \left[ \langle R_{Hom,i}^{Seudo}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + \langle R_{Hom,i}(\underline{x}, t) \rangle_{V_{L,R}} \right] \quad (13)$$

Claramente, esta ecuación vale también cuando  $V_R = V_{Tot}$  y puede ser aplicada asimismo cuando una cualquiera de las dos velocidades de reacción es cero porque el sistema es puramente homogéneo o puramente heterogéneo. Para la condición inicial se deberá fijar una concentración de partida para cada componente de la reacción.

De acuerdo con el esquema de representación de cada reacción particular, se podrá escribir la expresión cinética que corresponda aplicar para  $R_{Hom,i}^{Seudo}(\underline{x}, t)$  y  $R_{Hom,i}(\underline{x}, t)$ . Nótese muy especialmente que **ambas velocidades son el resultado de un promedio en el volumen de reacción** (o el área interfacial, que puede expresarse con facilidad en términos del volumen

de reacción), por la no uniformidad del campo de velocidades de reacción, irreducible e intrínseca, resultante a su vez de un campo radiante no uniforme.

### 3.4. Reactores no mezclados

Consideremos un reactor tubular formado por un cilindro de sección anular que rodea a una fuente de radiación también tubular. Los espacios anulares son típicos de la iluminación con lámparas cilíndricas aun en los casos muy simples de tanques perfectamente mezclados con sistemas de lámparas de inmersión. Analizaremos un reactor continuo isotérmico, como el de la Figura 2, que opera en las condiciones y/o bajo las hipótesis siguientes: (i) estado estacionario, (ii) flujo laminar unidireccional de un fluido newtoniano e incompresible completamente desarrollado, (iii) simetría angular, (iv) difusión axial despreciable en comparación con la convección en la misma dirección, (v) paredes del reactor impermeables, (vi) transporte de materia sólo por convección y difusión y (vii) propiedades físicas y de transporte constantes. Si se dispone de una computadora muy veloz, la mayor parte de estas suposiciones son innecesarias. Para cada longitud de onda se puede integrar la ecuación (1) en un volumen arbitrario de líquido, por ejemplo la parte fluida de un volumen de ancho  $\Delta\beta$ , largo  $\Delta r$  y altura  $\Delta z$  del reactor al que le corresponde un valor  $\Delta V_{R,L}$  (Figura 3):

$$\int_{\Delta V_{R,L}} \frac{\partial C_i(\underline{x}, t)}{\partial t} dV + \int_{\Delta V_{R,L}} \nabla \cdot \mathbf{N}_i(\underline{x}, t) dV = \int_{\Delta V_{R,L}} R_{\text{Hom}, i}(\underline{x}, t) dV \quad (14)$$

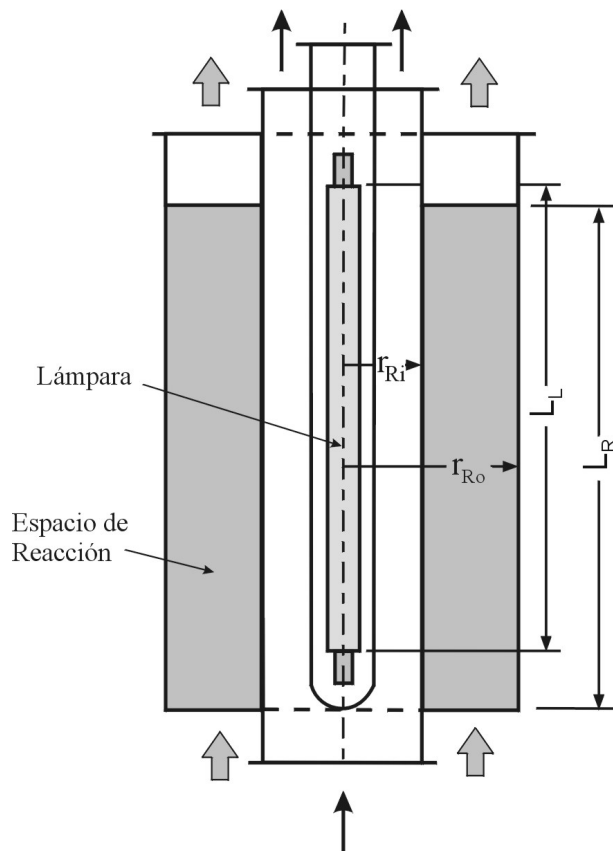


Figura 2. Reactor continuo. Adaptada de [4].

En la ecuación (14),  $\underline{x}$  representa las coordenadas cilíndricas  $r, z, \beta$ . En estado estacionario, el primer término es nulo, y el flujo de materia (segundo término) puede desagregarse en sus dos componentes. Se obtiene así la ecuación (15):

$$\int_{\Delta V_{R,L}} \underbrace{[\nabla \cdot C_i(\underline{x}, t) \underline{v}(\underline{x}, t)]}_{\text{Flujo convectivo del componente } i} dV + \int_{\Delta V_{R,L}} \underbrace{\nabla \cdot \underline{J}_i(\underline{x}, t)}_{\text{Flujo difusivo del componente } i} dV = \int_{\Delta V_{R,L}} R_{\text{Hom},i}(\underline{x}, t) dV \quad (15)$$

Como hay simetría angular y el flujo es unidireccional, solamente la componente z del primer término mantiene validez. En el segundo término se puede aplicar el teorema de la divergencia y descomponer la integral de superficie resultante en tres áreas: las superficies sólidas impermeables (paredes), las superficies sólidas permeables (sólidos catalíticos) y las superficies fluidas permeables (no catalíticas). El tratamiento del tercero es análogo al de la Sección 3.3 (reactor perfectamente mezclado). La simetría angular permite expresar las ecuaciones en términos de sólo dos variables, r y z. En estado estacionario, se obtiene la ecuación (16), donde NPS significa sólidos no permeables, PS sólidos permeables y PL fluidos permeables:

$$\int_{\Delta V_{R,L}} \frac{\partial [C_i(r, z) v_z(r, z)]}{\partial z} dV + \int_{\text{NPS}, \Delta A_{L-S}} \underline{J}_i(r, z) \cdot \underline{n} dA + \int_{\text{PS}, \Delta A_{L-S}} \underline{J}_i(r, z) \cdot \underline{n} dA + \int_{\text{PL}, \Delta A_{L-L}} \underline{J}_i(r, z) \cdot \underline{n} dA = \int_{\Delta V_{R,L}} R_{\text{Hom},i}(r, z) dV \quad (16)$$

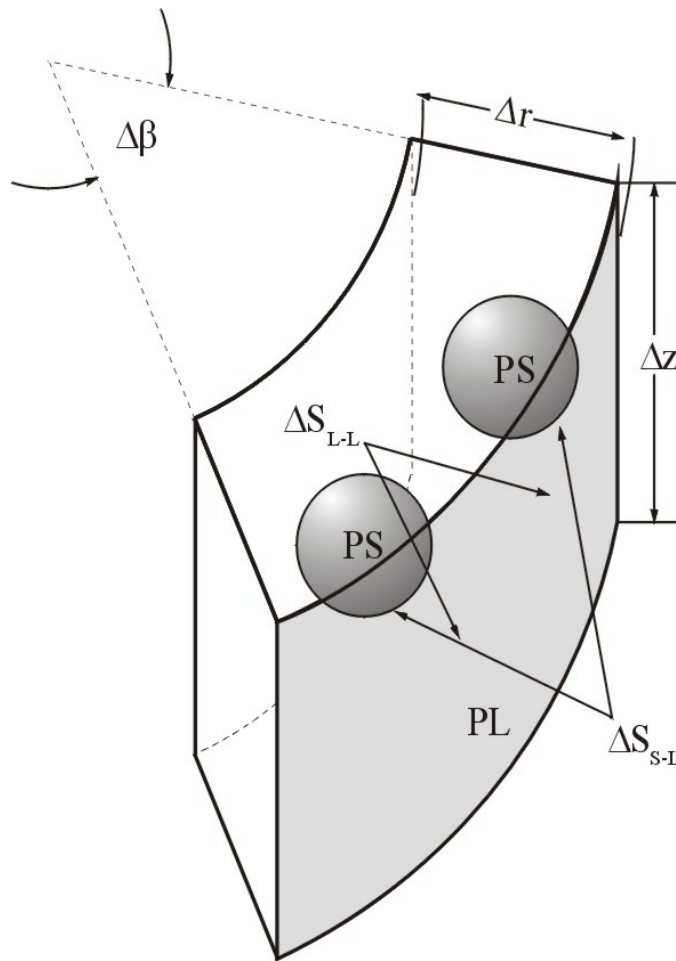


Figura 3. Volumen elemental de suspensión.

En estado estacionario, si el fluido es incompresible la velocidad no es función de z. El flujo de materia en las superficies impermeables es nulo. El flujo de materia en las superficies permeables sólidas se igualará posteriormente a la velocidad de reacción catalítica. El tercer



flujo es la difusión en el fluido que no está en contacto directo con el sólido (ver Figura 3). Por el momento, en ambas superficies los flujos se pueden escribir en función del gradiente de concentraciones. La suposición de concentración total de especies constante conduce a la ecuación (17), y una nueva aplicación del teorema de la divergencia en el segundo y cuarto término agrupados conduce a la ecuación (18):

$$\int_{\Delta V_{R,L}} v_z(r) \frac{\partial C_i(r,z)}{\partial z} dV + \int_{PS, \Delta A_{L-S}} \left\{ [D_{i,mez} \nabla C_i(r,z)] \cdot \underline{n} \right\}_{L-S} dA + \underbrace{\int_{NPS, \Delta A_{L-S}} J_i(r,z) \cdot \underline{n} dA}_{=0} \quad (17)$$

$$\int_{PL, \Delta A_{L-L}} \left\{ [D_{i,mez} \nabla C_i(r,z)] \cdot \underline{n} \right\}_{L-L} dA = \int_{\Delta V_{R,L}} R_{Hom,i}(r,z) dV$$

$$\int_{\Delta V_{R-L}} \left\{ \underline{\nabla} \cdot \left\{ [D_{i,mez} \nabla C_i(r,z)] \right\}_{L-S} + \underline{\nabla} \cdot \left\{ [D_{i,mez} \nabla C_i(r,z)] \right\}_{L-L} \right\} dV + \int_{\Delta V_{R,L}} v_z(r) \frac{\partial C_i(r,z)}{\partial z} dV - \int_{\Delta V_{R,L}} R_{Hom,i}(r,z) dV = 0 \quad (18)$$

Todos los términos se pueden colocar bajo la misma integral de volumen que se extiende en un dominio de integración arbitrario. Como los límites de integración no tienen ninguna imposición, el integrando debe ser idénticamente cero, y la ecuación (19) es válida en cada punto si la concentración de sólidos no es muy elevada:

$$\underbrace{v_z(r) \frac{\partial C_i(r,z)}{\partial z}}_{\text{Flujo convectivo axial}} - \underbrace{\left\{ \underline{\nabla} \cdot [D_{i,mez} \nabla C_i(r,z)] \right\}_{L-L}}_{\text{Flujos de materia en las superficies de intercambio fluidas}} = \underbrace{\left\{ \underline{\nabla} \cdot [D_{i,mez} \nabla C_i(r,z)] \right\}_{L-S}}_{\text{Flujos de materia en las interfaces sólido-líquido}} + \underbrace{R_{Hom,i}(r,z)}_{\text{Reacción química homogénea}} \quad (19)$$

La ecuación (20) resulta de desarrollar el segundo término bajo simetría angular y con difusión axial despreciable frente al flujo convectivo (representado por el primer término), y de aplicar la definición de divergencia en el tercer término:

$$v_z(r) \frac{\partial C_i(r,z)}{\partial z} - D_{i,mez} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial C_i(r,z)}{\partial r} \right] \right\} = \lim_{V(\Psi)_R \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{V(\Psi)_R} \int_{A(\Psi)_R} [J_i(r,z) \cdot \underline{n}(r,z)]_{S-L} dA \right\} + \underbrace{R_{Hom,i}(r,z)}_{\text{Reacción química homogénea}} \quad (20)$$

$\Psi$  es la región del reactor que rodea el punto de coordenadas  $r,z$  donde está la superficie catalítica,  $V(\Psi)$  es su volumen y  $A(\Psi)$  el área que envuelve a  $V(\Psi)$ . De acuerdo a la definición de una reacción heterogénea, el primer término del segundo miembro es la velocidad de dicha reacción; en el límite, cuando la mayor dimensión de  $\Psi$  tiende a cero, es la velocidad de reacción heterogénea en el punto material donde se encuentra la superficie catalítica. Se obtiene así la ecuación (21) y, si el área catalítica por unidad de volumen se expresa en función de la superficie específica y la carga de catalizador (que se supone uniforme), se llega a la ecuación (22):

$$v_z(r) \frac{\partial C_i(r, z)}{\partial z} - D_{i,mez} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial C_i(r, z)}{\partial r} \right] =$$

$$\underbrace{\left[ R_{Het, i}(r, z) \right]}_{\text{Reacción química heterogénea}} \frac{dA_R}{dV_R} + \underbrace{R_{Hom, i}(r, z)}_{\text{Reacción química homogénea}} \quad (21)$$

$$v_z(r) \frac{\partial C_i(r, z)}{\partial z} - D_{i,mez} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial C_i(r, z)}{\partial r} \right] =$$

$$\underbrace{\left[ R_{Het, i}(r, z) \right]}_{\text{Reacción química Seudo homogénea}} S_g C_{mp} + \underbrace{R_{Hom, i}(r, z)}_{\text{Reacción química homogénea}} \quad (22)$$

Está claro que cuando no hay sólidos se obtiene la ecuación (23), que aplica a sistemas estrictamente homogéneos. Cuando no hay reacción homogénea, la aplicación de la ecuación (22) es trivial y corresponde al reactor fotocatalítico puro.

$$v_z(r) \frac{\partial C_i(r, z)}{\partial z} - D_{i,mez} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \frac{\partial C_i(r, z)}{\partial r} \right] = \underbrace{R_{Hom, i}(r, z)}_{\text{Reacción química homogénea}} \quad (23)$$

Estas ecuaciones puntuales requieren de una expresión para el campo de velocidades ( $v_z$ ), que puede calcularse a partir de un balance de cantidad de movimiento con las hipótesis antes enunciadas. Se obtienen expresiones analíticas conocidas para tubos de sección cilíndrica [1] y para secciones anulares (*Ibid.*).

La ecuación (22), como la (13), requiere de una condición inicial, que se fija en función de las concentraciones de partida de reactivos y productos. Adicionalmente se necesitan dos condiciones de contorno, que describen la impermeabilidad de las paredes fijas del reactor.

$$C_i(z = 0, r) = C_{i,0} \quad (24)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(z, r = r_{R,in}) = 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(z, r = r_{R,ou}) = 0 \quad (26)$$

Sólo para reacciones de orden uno o cero, ecuaciones como la (22) pueden ser resueltas analíticamente. En todos los demás casos se usan técnicas numéricas convencionales, por ejemplo, diferencias finitas.

## 4. VELOCIDAD DE REACCIÓN

### 4.1. El modelo cinético

Un modelo cinético que represente en forma matemática la velocidad de reacción de un proceso fotocatalítico es un requisito indispensable para diseñar un fotorreactor. Es común encontrar en la literatura expresiones de tipo global que, más allá de su utilidad

fenomenológica, no son fácilmente extrapolables a cualquier otro tipo de reactor (geometría, tamaño, fuente, etc.) para llevar a cabo el diseño o cambio de escala. Por esta razón la expresión debe tener desagregadas las dependencias con todas las variables representativas del proceso (concentraciones, pH, etc.) y del dispositivo (geometría, lámpara, reflector, etc.), estas últimas expresadas a través de la adecuada valoración de la LVRPA. Concretamente, se busca una expresión con validez puntual e independiente del recinto de reacción (cinética intrínseca), que puede ser del tipo de la ecuación (27), en la cual:  $R_i$  es la velocidad de desaparición (generación) de un reactivo (producto) “i”,  $e_{\lambda}^a$  es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA),  $C_1, \dots, C_n$  indica concentraciones (i, ...n: reactivos, productos) y  $C_{mp}$  la concentración del catalizador:

$$R_i = \mathfrak{F}(C_1, \dots, C_n, e_{\lambda}^a, C_{mp}, T, \text{pH}, \text{etc.}) \tag{27}$$

El punto de partida para la derivación de la expresión cinética es un mecanismo o esquema simplificado de reacción. Para ejemplificar la metodología de obtención de dicha expresión podemos representar una reacción fotocatalítica modelo con el esquema sencillo y muy limitado presentado en la Tabla I. Con algunas diferencias (obvias) de notación, este esquema es similar a los discutidos en el [Capítulo 5](#); el Cuadro I muestra las características del esquema elegido.

$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e_{bc}^- + h_{bv}^+$	$\Phi_{\lambda}$	(1)
$\text{Sitio} + S_i \leftrightarrow S_{i,ads.}$	$K_2$	(2)
$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \leftrightarrow \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$K_3$	(3)
$e_{bc}^- + h_{bv}^+ \rightarrow \text{calor}$	$k_4$	(4)
$h_{bv}^+ + \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{TiO}_2 - \text{OH}^{\bullet} + \text{H}^+$	$k_{5,a}$	(5a)
$h_{bv}^+ + \text{TiO}_2 - \text{OH}^- \leftrightarrow \text{TiO}_2 - \text{OH}^{\bullet}$	$k_{5,b}$	(5b)
$\text{TiO}_2 - \text{OH}^{\bullet} + S_{i,ads.} \rightarrow \text{TiO}_2 + S_{j,ads.}$	$k_6$	(6)
$S_{j,ads.} + \dots \rightarrow \dots \rightarrow \dots \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \dots$	$k_{7, \dots}$	(7)

**Tabla I.** Esquema químico sencillo de una reacción fotocatalítica.

<b>Cuadro I. Hipótesis y simplificaciones para la derivación de la expresión cinética.</b>
i) Se considera sólo la etapa inicial de oxidación vía radical hidroxilo (etapa 6), y no se incluye la posible competencia por estos radicales por las reacciones subsecuentes (etapa 7 y subsiguientes);
ii) La reacción (6) ocurre entre especies absorbidas en la superficie del catalizador y no tiene lugar en fase homogénea;
iii) Las reacciones entre los $e_{bc}^-$ y distintos compuestos presentes ( $\text{O}_2$ , etc.), complementarias a las reacciones de los $h_{bv}^+$ no participan en las expresiones cinéticas. No obstante ello, debe notarse que estas reacciones son necesarias para evitar favorecer la reacción de recombinación de portadores de carga (ver <a href="#">Capítulo 5</a> );
iv) La superficie del catalizador se encuentra totalmente hidroxilada o hidratada (de acuerdo al pH, ver <a href="#">Capítulos 4 y 7</a> );
v) La concentración de ambos tipos de portadores es igual ( $h_{bv}^+ = e_{bc}^-$ ); ver <a href="#">Capítulo 4</a> .
vi) Todos los procesos de adsorción sobre el catalizador están en equilibrio;
vii) Se trabaja a temperatura constante.

Considerando al sistema como pseudo homogéneo, para un volumen material en una posición determinada dentro del reactor se deben plantear las velocidades de reacción para

cada etapa, teniendo en cuenta que aquella en la que participa la radiación está representada sólo por la etapa (1), mientras que el resto conforma una secuencia de etapas “oscuras”.

#### 4.2. Expresión de la velocidad para la etapa activada por radiación

Conceptualmente, la etapa (1) de la Tabla I representa la cantidad de fotones absorbidos por unidad de tiempo y de volumen por el sistema (LVRPA o  $e_{\lambda}^a$ ). Esta cantidad depende de la energía (o su equivalente en fotones) presente o disponible (expresada como fotones por unidad de área y de tiempo y denominada Radiación Incidente,  $G_{\lambda}$ ) y de la porción de esos fotones disponibles que es absorbida (denominado coeficiente volumétrico de absorción,  $\kappa_{\lambda}$  en unidades de inversa de longitud). Este segundo factor depende de la concentración de fotocatalizador y de sus propiedades ópticas. Como producto de ambos términos se obtiene la velocidad volumétrica local de absorción de fotones (en unidades de fotones por unidad de volumen y de tiempo). Como sólo una porción de los fotones absorbidos genera efectivamente un par de portadores de carga útiles, la expresión matemática de la velocidad de "iniciación" o generación de portadores para radiación monocromática es la ecuación (28), en la cual se ha introducido el parámetro  $\Phi_{\lambda}$  que representa el rendimiento cuántico primario de la generación de portadores de carga.

$$R_1 = e_{\lambda}^a \Phi_{\lambda} = \kappa_{\lambda} G_{\lambda} \Phi_{\lambda} \quad (28)$$

El valor puntual de  $G_{\lambda}$  se obtiene a partir de la distribución espacial y direccional de Intensidades Específicas que se puede calcular resolviendo la RTE (ver la [Sección 6](#)). En caso de tratarse de radiación policromática deberá realizarse una sumatoria extendida a las distintas longitudes de onda de emisión de la lámpara (ver [Sección 5.3](#)). **La Ecuación. (28) es la más clara evidencia de que no se puede resolver rigurosamente un modelo cinético sin la correspondiente solución de la RTE.**

#### 4.3. Expresiones de la velocidad para las etapas no activadas por radiación (oscuras)

Siguiendo los procedimientos del [Capítulo 5](#), se puede llegar a la ecuación (29) para la velocidad de la de descomposición de un reactivo (i), donde las constantes  $k_I$ ,  $k_{II}$  y  $k_{III}$  son función de las constantes cinéticas y de equilibrio de las reacciones previas, y de la disponibilidad de sitios superficiales del catalizador.

$$R_6 = \left\{ -\frac{k_{II} [S_i]}{1 + k_I [S_i]} + \sqrt{\left( \frac{k_{II} [S_i]}{1 + k_I [S_i]} \right)^2 + 4 k_4 e_{\lambda}^a \Phi_{\lambda}} \right\} \frac{k_{III} [S_i]}{1 + k_I [S_i]} \quad (29)$$

La ecuación (29) puede utilizarse en el modelado de un reactor incorporándola al balance de materia. El carácter “intrínseco” se ve claramente en la dependencia explícita de la expresión obtenida respecto a todas las variables relevantes (concentraciones y la LVRPA). Esta expresión vale en cualquier punto del reactor y su uso requiere conocer los valores puntuales (no globales) que representan las dos familias de variables independientes. Se puede usar esta expresión para cualquier tipo de geometría o dispositivo, incluyendo cambios de escala. Sin embargo, para comparar esta **expresión local** con valores experimentales, la misma debe ser adecuadamente integrada de acuerdo al dispositivo empleado, forma de

operación, etc. En las referencias [5] y [6] se puede consultar una derivación más rigurosa y general, que incluye su aplicación en un reactor fotocatalítico experimental.

## 5. VELOCIDAD DE ABSORCIÓN DE FOTONES

### 5.1. Definición de la intensidad de radiación

Macroscópicamente, la radiación puede considerarse como fotones que se propagan en forma de rayos, caracterizados sólo por su energía y su dirección. La propiedad fundamental asociada a la energía es la Intensidad Específica Espectral, definida por la ecuación (30), como la energía del haz de radiación por unidad de tiempo, por unidad de ángulo sólido de la dirección de propagación, por unidad de área de superficie proyectada según dicha dirección y por unidad de intervalo de longitudes de onda. En fotoquímica es conveniente expresar  $I_\lambda$  en einstein por metro cuadrado, por estereoradián, por segundo y por unidad de intervalo de longitud de onda. El valor de la intensidad es proporcional al número (o densidad) de fotones que se propagan en la dirección  $\underline{\Omega}$ , con una energía igual a  $h\nu$ .

$$I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}, t) = \lim_{dA, d\Omega, dt, d\lambda \rightarrow 0} \left( \frac{dE_\lambda}{dA \cos \theta d\Omega dt d\lambda} \right) \quad (30)$$

#### Cuadro II. Derivación de la ecuación (30).

Para definir  $I_\lambda$  podemos considerar una superficie de tamaño diferencial ( $dA$ ), que puede ser caracterizada por su posición ( $\underline{x}$ ), respecto a un sistema fijo de coordenadas y su orientación en el espacio, mediante su vector unitario normal ( $\underline{n}$ ), como se muestra en la Figura 4. Desde esta superficie supongamos que se emite un haz de radiación con dirección  $\underline{\Omega}$ ; esta dirección de propagación genera un diferencial de ángulo sólido  $d\Omega$ . La dirección de propagación y la orientación de la superficie, forman un ángulo que puede ser evaluado por el producto escalar  $\underline{\Omega} \cdot \underline{n} = \cos \theta$ . Mediante este ángulo podemos determinar el área proyectada según la dirección de propagación  $dA' = dA \cos \theta$ . Entonces, si  $dE_\lambda$  es la energía emitida en el rango entre  $\lambda$  y  $\lambda + d\lambda$ , podemos definir la Intensidad Específica Espectral  $I_\lambda$  mediante la ecuación (30).

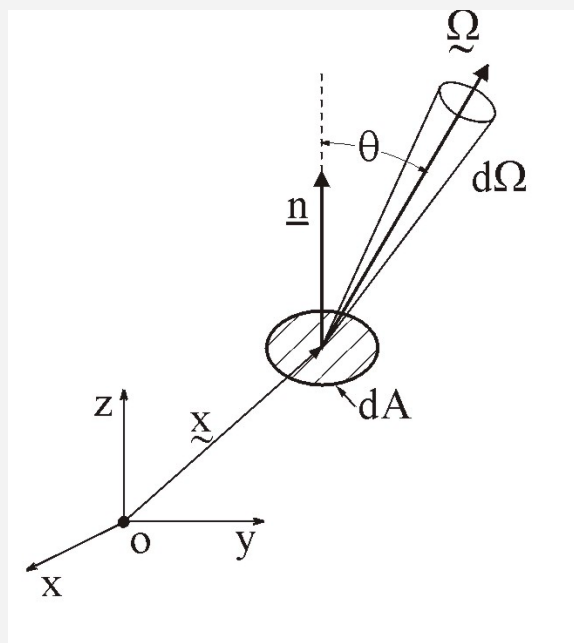


Figura 4. Definición de intensidad de radiación.

En el caso más general, dentro de un reactor fotoquímico la radiación puede llegar a un volumen reaccionante elemental (punto material) desde todas las direcciones en el espacio. La integración de la Intensidad Específica Espectral en todas las direcciones posibles que vienen desde el espacio esférico entero de irradiación, define una propiedad fotoquímica llamada Radiación Incidente Espectral, ecuación (31):

$$G_{\lambda}(\underline{x}) = \int_{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) d\Omega \quad (31)$$

En algunos casos, tanto  $I_{\lambda}$  como  $G_{\lambda}$  pueden ser también función del tiempo. Al igual que en el caso de  $G_{\lambda}$ , como veremos mas adelante, muchas de las propiedades del campo de radiación también surgen de la integración de la magnitud fundamental  $I_{\lambda}$ .

## 5.2. Expresión general de la velocidad de absorción de fotones en un punto material (Ejemplificada con el caso de una suspensión).

Consideremos una partícula material formada por un pequeño volumen de suspensión (fluido más sólidos), ubicada en una posición en el espacio de coordenadas  $\underline{x}$  (Figura 5). Este volumen debe ser tal que en él se puedan definir concentraciones, temperatura y propiedades ópticas únicas, independientes de la posición. Cada punto en su interior puede caracterizarse por un sistema coordenado adicional  $\underline{\zeta}$ . Queremos conocer la LVRPA del conjunto y poder separar la absorción por parte del sólido de aquella correspondiente al fluido. La mayor parte de las partículas de catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) no son porosas, y la absorción de radiación se produce a través de la superficie limitante de su volumen. Esta superficie está definida por su normal dirigida hacia fuera  $\underline{n}_s$ . El Flujo Neto de Radiación está dado por la ecuación (32).

$$\underline{q}_{\lambda}(\underline{x}, t) = \int_{\Omega} I_{\lambda, \Omega}(\underline{x}, t) \underline{\Omega} d\Omega \quad (32)$$

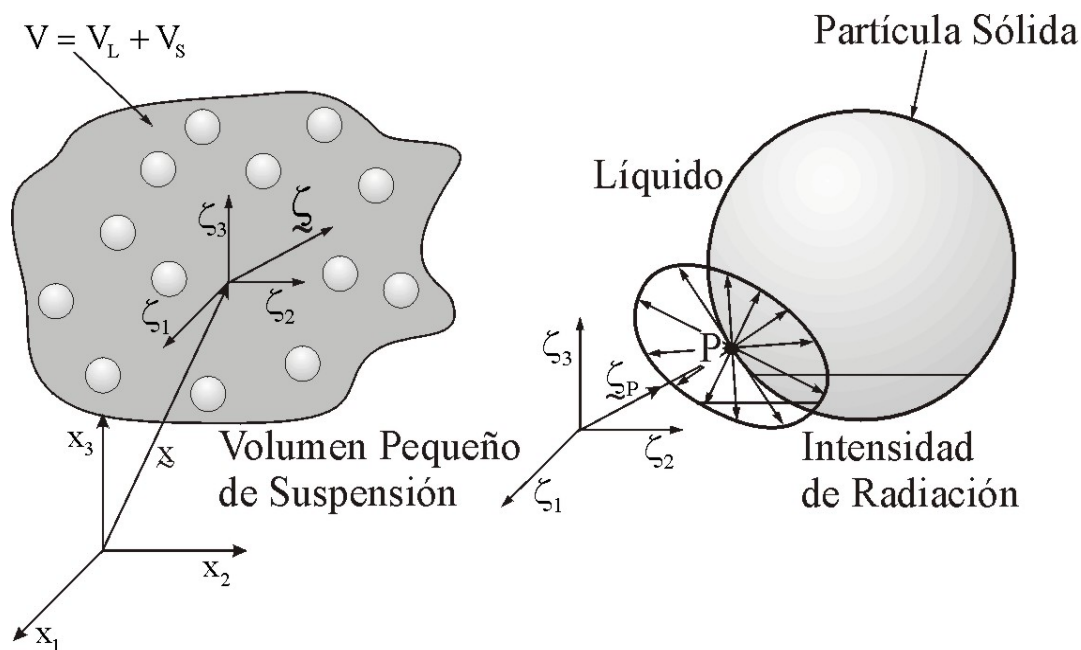


Figura 5. Velocidad de absorción de fotones por un punto material. Adaptada de [2].

Se debe notar la diferencia entre el flujo así definido (un vector) y la Radiación Incidente, que es un escalar. El flujo coincide numéricamente con la radiación incidente sólo

para el caso muy particular de radiación colimada, unidireccional. Las intensidades provenientes de todas direcciones, definen en un punto P de la partícula un flujo de radiación que está dado por la ecuación (33).

$$\underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) = \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \underline{\Omega} d\Omega \quad (33)$$

Parte de esta radiación se dispersa y refleja y parte se absorbe. La ecuación (34) describe el flujo que ingresa (se absorbe) en el punto P de la partícula “n”, a través de un elemento diferencial de área dA, en el tiempo t y con longitud de onda entre  $\lambda$  y  $\lambda + d\lambda$  (monocromática).

$$de_{\lambda,S_n}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) = [\underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \cdot \underline{n}_L] dA = \left[ \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \underline{\Omega} \cdot \underline{n}_L d\Omega \right] dA \quad (34)$$

La ecuación (34) es válida para todos los valores positivos del producto escalar. Para toda la superficie externa de la partícula ( $A_{S_n}$ ) se obtiene la ecuación (35) que, por aplicación del teorema de la divergencia conduce a la ecuación (36), donde  $\underline{n}_L = -\underline{n}_S$  dado que la primera normal sale desde el fluido.

$$e_{\lambda,S_n}^a(\underline{x}, t) = \int_{A_{S_n}} dA \left[ \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega}(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \underline{\Omega} \cdot \underline{n}_L \right] = \int_{A_{S_n}} dA [\underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \cdot \underline{n}_L] \quad (35)$$

$$e_{\lambda,S_n}^a(\underline{x}, t) = - \int_{A_{S_n}} dA [\underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t) \cdot \underline{n}_S] = - \int_{V_{S_n}} dV [\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_\lambda(\underline{x} + \underline{\zeta}_P, t)] \quad (36)$$

Para avanzar en el análisis, debemos usar la ecuación (53) para la RTE, presentada más adelante. Si despreciamos la emisión y la integramos en todo el espacio ( $\Omega = 4\pi$ ), todo el “scattering” se cancela porque se cumple (37):

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) d\Omega = 1 \quad \text{y} \quad \int_{\Omega=4\pi} d\Omega = 4\pi \quad (37)$$

De la definición de derivada direccional en la RTE, se puede obtener la ecuación (38). Teniendo en cuenta la misma y que la divergencia no aplica al ángulo sólido, la integración de la RTE conduce a la ecuación (39), que muestra que, en ausencia de emisión, la divergencia del flujo (el flujo neto) debe ser igual a la absorción.

$$\frac{dI_\lambda}{ds} = \underline{\Omega} \cdot \underline{\nabla} I_{\lambda,\Omega} = \underline{\nabla} \cdot (\underline{\Omega} I_{\lambda,\Omega}) \quad (38)$$

$$\int_{\Omega=4\pi} \underline{\nabla} \cdot (\underline{\Omega} I_{\lambda,\Omega}) d\Omega = \underbrace{\underline{\nabla} \cdot \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega} \underline{\Omega} d\Omega}_{\text{Flujo de Radiación}} = \underbrace{\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_\lambda}_{\text{Absorción de Radiación}} = -\kappa_\lambda \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda,\Omega} d\Omega \quad (39)$$

En la nomenclatura que estamos usando, esa igualdad se expresa con la ecuación (40).

$$\underline{\nabla} \cdot \underline{q}_\lambda(\underline{x}, t) = -e_\lambda^a(\underline{x}, t) \quad (40)$$

Las ecuaciones (36) y (40) se pueden combinar para dar la ecuación (41), que permite calcular la velocidad de absorción de energía radiante monocromática por partícula. En la ecuación. (41),  $V_{Sn}$  es el volumen de la partícula sólida “n”.

$$e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x}, t) = \int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \quad (41)$$

Relacionemos la velocidad de absorción de fotones por partícula  $e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t)$  con la LVRPA de la suspensión  $e_{\lambda}^a(\underline{x}, t)$ . Por definición del promedio en el pequeño volumen de suspensión  $V$  ubicado en  $\underline{x}$ , correspondiente a la partícula material de líquido más sólidos, la velocidad de absorción de fotones por unidad de volumen de suspensión y de intervalo de longitud de onda es:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{1}{V} \int_V dV e_{\lambda}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \quad (42)$$

La ecuación (43) resulta de dividir la región de integración de la ecuación (42) en la parte ocupada por el líquido y aquella correspondiente a los sólidos:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \underbrace{\frac{1}{V} \int_{V_L} dV e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t)}_{\text{Absorción por el líquido}} + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{V_S} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t)}_{\text{Absorción por los sólidos}} \quad (43)$$

Si en el volumen de sólidos hay  $N$  partículas que podemos suponer iguales, se cumplen las ecuaciones (44) y (45), y la velocidad de absorción por unidad de volumen y de longitud de onda por los sólidos viene dada por la ecuación (46).

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{1}{V} \int_{V_L} dV e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) + \frac{1}{V} \left[ \sum_{n=1}^N \underbrace{\int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t)}_{\text{Absorción por una partícula}} \right] \quad (44)$$

$$\begin{aligned} e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) &= \frac{1}{V} \int_{V_L} dV e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) + \frac{N}{V} \int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \\ &= \underbrace{\epsilon_L}_{\text{Fracción de volumen de líquido}} \underbrace{\langle e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \rangle_{V_L}}_{\text{Promedio, en el volumen de líquido, de la velocidad de absorción por el líquido}} + \underbrace{N_V}_{\text{Número de partículas por unidad de volumen}} \underbrace{\int_{V_{Sn}} dV e_{\lambda,S}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t)}_{\text{Absorción por una partícula}} \end{aligned} \quad (45)$$

$$\underbrace{e_{\lambda,Sn}^a(\underline{x}, t) N_V}_{\text{Absorción por los sólidos}} = \left[ \underbrace{e_{\lambda}^a(\underline{x}, t)}_{\text{Absorción por la suspensión}} - \underbrace{\epsilon_L \langle e_{\lambda,L}^a(\underline{x} + \underline{\zeta}, t) \rangle_{V_L}}_{\text{Absorción por el líquido}} \right] \quad (46)$$

Si el líquido es transparente, el último término es cero; la absorción por todos los sólidos en el punto material de volumen  $V$  es  $N_V (e_{\lambda,Sn}^a)$ , y se cumple la ecuación (47). Si el líquido también absorbe radiación, se debe usar la ecuación (46). **En este caso, el campo radiante se debe calcular con la absorción total (líquido más sólidos), pero la velocidad**



**de activación de cada reacción paralela (la homogénea y la heterogénea) debe calcularse por separado con la absorción de la respectiva fase. La activación del sólido es la única que interesa en una reacción fotocatalítica pura.** En este caso debe usarse un único término, pero no debe dejarse de calcular el “scattering”.

$$\underbrace{e_{\lambda, \text{Sol}}^a(\underline{x}, t)}_{\substack{\text{Absorción por} \\ \text{las partículas} \\ \text{sólidas}}} = N_V \underbrace{e_{\lambda, \text{Sn}}^a(\underline{x}, t)}_{\substack{\text{Solución} \\ \text{de la ETR}}} = e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) \quad [=] \quad \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (47)$$

Frecuentemente en reactores fotocatalíticos sólo el catalizador en suspensión absorbe radiación. En este caso, si el catalizador es ópticamente estable, y su concentración no cambia, el campo de radiación es independiente del avance de la reacción. El medio de reacción de un reactor de lecho suspendido puede tratarse como pseudo homogéneo que contiene una concentración uniforme de partículas en cada punto del reactor (volumen material). En el volumen elemental, la energía radiante que se absorbe está dada por la ecuación (48).

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}) = \kappa_{\lambda, \text{cat}}(\underline{x}) G_{\lambda}(\underline{x}) \quad (48)$$

La  $e_{\lambda}^a$  ha sido definida como la velocidad volumétrica local de absorción de fotones monocromáticos (LVRPA) o la velocidad de absorción de la radiación incidente por unidad de volumen en cada punto del reactor. Sus unidades son einstein por metro cúbico, por segundo y por unidad de intervalo de longitud de onda. La  $\kappa_{\lambda, \text{cat}}$  es el coeficiente volumétrico de absorción del catalizador, que es función de su concentración y la longitud de onda. Para evaluar la LVRPA debemos conocer la Intensidad Específica Espectral en cada punto dentro del reactor. Su valor puede obtenerse resolviendo la ecuación de transporte de fotones.

### 5.3. Radiación policromática

Hasta ahora hemos definido todas las propiedades utilizando radiación monocromática. Para las aplicaciones más comunes se usa radiación policromática, y debemos entonces extender las ecuaciones de diseño del campo de radiación.

Comenzamos por describir la idea de intervalo útil de longitudes de onda. Las propiedades ópticas del catalizador como el coeficiente de absorción y el coeficiente de “scattering” son funciones de la longitud de onda; es decir el catalizador absorbe y dispersa la radiación de manera continua en un rango determinado de longitudes de onda. Es fundamental entonces adoptar una lámpara que emita la mayor parte de su potencia en el rango de absorción del catalizador, que las paredes del reactor expuestas a la radiación sean lo más transparentes posible en ese rango y, si se utilizan reflectores ya sea para concentrar la radiación u optimizar su uso redireccionándola, que el coeficiente de reflexión sea lo más alto posible en dicho rango de longitudes de onda.

El rango de emisión de la lámpara determina el rango base de longitudes de onda para nuestro sistema. Este rango puede estrecharse por las características del coeficiente de transmisión de las paredes del reactor y por aquellas del coeficiente de reflexión en caso de trabajar con radiación reflejada. El rango útil puede reducirse aún más si el catalizador no absorbe en determinada parte del intervalo que llega a la suspensión. Para el caso más general, se define  $\lambda_{\min}$  como la menor longitud de onda práctica comprometida (para la cual los valores de las propiedades antes mencionadas son diferentes de cero), y  $\lambda_{\max}$  como el límite

práctico superior en longitud de onda con las mismas propiedades. Como ejemplo, es común emplear en reactores fotocatalíticos lámparas que emiten en el rango de 300-450 nm, paredes de vidrio de borosilicato de buena calidad que no permiten el ingreso de la radiación por debajo de los 240 nm (ya debajo de 290 nm la pérdida comienza a ser importante) y catalizadores ( $\text{TiO}_2$ ) que no absorbe por sobre 380 nm. Si la fase fluida se supone transparente a la radiación en el rango de longitudes de onda mencionado, el intervalo útil queda determinado aproximadamente entre 300 y 380 nm.

Las lámparas pueden emitir radiación en forma continua o en líneas. La emisión policromática de las lámparas puede describirse en general como una integración de las potencias espectrales  $P_\lambda$  (correspondientes al intervalo entre  $\lambda$  y  $\lambda+d\lambda$ ) en todo el rango de emisión de la lámpara, ecuación (49).

$$P = \int_{\lambda_{\min.}}^{\lambda_{\max.}} P_\lambda d\lambda \quad (49)$$

Cuando las lámparas emiten en líneas, la integral adquiere la forma de una sumatoria de las potencias espectrales de cada línea de emisión. Este concepto puede extenderse para lámparas de emisión continua; en este caso el intervalo de emisión continua puede volverse discreto dividiendo dicho intervalo en un número ( $n$ ) de fracciones pequeñas del espectro de emisión. Podemos asimilar cada línea de emisión  $\varphi$  (de la lámpara de emisión en líneas) con un intervalo de emisión  $\Delta\varphi$ , donde  $\Delta\varphi$  corresponde a cada uno de los intervalos de longitud de onda usado para la representación discreta de la emisión continua ( $\Delta\varphi$  toma valores desde 1 a  $n$ ). Así, cuando la emisión es continua,  $n$  representa el número de intervalos usados para volver discreta la curva continua de emisión de la lámpara. Para cada intervalo  $\Delta\varphi$ , el índice  $\varphi$  se refiere al valor medio de la longitud de onda del intervalo y provee las longitudes de onda específicas donde deben computarse todas las propiedades que dependen de la longitud de onda y que se usan en las ecuaciones del reactor y de la reacción.

Las expresiones de la radiación incidente y la LVRPA para radiación policromática son las ecuaciones (50) y (51):

$$G(\underline{x}) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{\Omega} I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) d\Omega d\lambda \quad (50)$$

$$e^a(\underline{x}) = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \int_{\Omega} \kappa_{\lambda, \text{cat}}(\underline{x}) I_\lambda(\underline{x}, \underline{\Omega}) d\Omega d\lambda \quad (51)$$

El mismo tratamiento que se llevó a cabo para la potencia de la lámpara, puede efectuarse sobre estas propiedades. Se puede así resolver la ecuación de transporte de fotones para cada banda de longitud de onda en forma independiente y luego realizar una sumatoria. Los detalles del tratamiento sistemático pueden encontrarse en Clariá y colaboradores (1988) [7].

## 6. ECUACIÓN DE TRANSPORTE DE FOTONES

### 6.1. La ecuación general de transporte de fotones

Los fundamentos teóricos para el modelo de un fotorreactor heterogéneo fueron presentados por Spadoni y colaboradores (1978) [8] y Stramigioli y colaboradores (1978) [9].

Alfano y colaboradores (1997) [5] y Cabrera y colaboradores (1997) [6] publicaron un modelo para un reactor fotocatalítico "unidimensional" - "unidireccional" con su verificación experimental. Los modelos del campo de radiación utilizando dos dimensiones – dos variables direccionales fueron publicados por Brandi y colaboradores (1999) [10] (reactor rectangular) y por Romero y colaboradores (1997) [11] (reactor anular).

La ecuación (52) es la forma general de la ecuación de conservación de fotones, a partir de la intensidad de radiación caracterizada por su longitud de onda (o frecuencia) y una dirección de propagación  $\underline{\Omega}$ .

$$\underbrace{\frac{1}{c} \frac{\partial I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}{\partial t}}_{\text{Transiente}} + \underbrace{\nabla \cdot (I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) \underline{\Omega})}_{\text{Variación sobre la dirección } \underline{\Omega}} = - \underbrace{W_{\lambda}^{\text{abs}}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por absorción del medio}} - \underbrace{W_{\lambda}^{\text{out-s}}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por "Out-scattering"}} + \underbrace{W_{\lambda}^{\text{em}}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Ganancia por emisión del medio}} + \underbrace{W_{\lambda}^{\text{in-s}}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Ganancia por "In-scattering"}} \quad (52)$$

Es posible simplificar esta ecuación suponiendo que el campo de radiación se encuentra en estado estacionario, estado que se alcanza a la velocidad de la luz. Se pueden además incorporar las ecuaciones constitutivas apropiadas para modelar cada fenómeno. De esta manera, un rayo pierde energía a lo largo de su trayectoria debido a la absorción, que se modela con el coeficiente de absorción volumétrico  $\kappa_{\lambda}$ , y al “out-scattering” (perdida de energía por “scattering”), que se modela mediante el coeficiente volumétrico de “scattering”  $\sigma_{\lambda}$ . La ganancia de energía del haz se debe a la emisión interna (como la mayoría de los procesos fotocatalíticos se lleva a cabo a temperatura ambiente, la emisión se considera despreciable) y al “in-scattering”. El “in-scattering” puede definirse como la contribución de energía producida por otros rayos distintos de aquel en el que se efectúa el análisis; es decir, parte de la energía perdida por algunos rayos como consecuencia del “out-scattering”, es redistribuida e incorporada a la dirección  $\underline{\Omega}$ . Esta “redistribución” de radiación se puede modelar con la función de fase para “scattering”  $p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$ , suponiendo “scattering” elástico (redistribución, sin cambio de longitud de onda). La función de fase  $p$  informa cuáles, de todas las direcciones posibles  $\underline{\Omega}'$ , se incorporan a la dirección del balance  $\underline{\Omega}$ .

La ecuación (53) es la expresión para el balance de radiación monocromática que surge de estas consideraciones.

$$\underbrace{\frac{dI_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}{ds}}_{\text{Variación sobre la dirección } \underline{\Omega}} + \underbrace{\kappa_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por absorción}} + \underbrace{\sigma_{\lambda}(\underline{x})I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega})}_{\text{Pérdida por "Out-Scattering"}} = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(\underline{x})}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}') d\Omega'}_{\text{Ganancia por "In-scattering"}} \quad (53)$$

Para la resolución de la RTE se requiere conocer sus condiciones de contorno (que dependen del sistema emisor de radiación) y los parámetros que intervienen en ella, como ser los coeficientes de absorción y de “scattering” y la función de fase. Una vez resuelta la RTE, se conoce la intensidad de radiación monocromática en cada punto dentro del reactor para todas las direcciones. Por lo tanto, se puede obtener directamente el valor de la LVRPA mediante las ecuaciones (31) y (48). Los Cuadros III y IV muestran la aplicación de la RTE en distintas configuraciones geométricas; el sistema rectangular, útil para modelar reactores fotocatalíticos que utilizan la radiación solar, y el sistema cilíndrico, para modelar el reactor anular continuo. Este último reactor presenta probablemente la más simple y eficiente de las configuraciones existentes cuando se utiliza radiación artificial.

**Cuadro. III. Sistema coordenado rectangular.**

Un fotorreactor catalítico plano (Figura 6) consiste básicamente en un paralelepípedo rectangular delgado limitado por dos planos paralelos, uno de los cuales esta hecho de un material transparente a la radiación proveniente del sistema emisor de radiación UV (vidrio borosilicato, cuarzo, etc.). Entre dichos planos circula el medio de reacción. El modelo del reactor es bidimensional (x, y) y la propagación de radiación conserva las dos coordenadas direccionales esféricas ( $\theta$ ,  $\phi$ ). La ecuación (54) describe la RTE para un medio bidimensional, rectangular y participativo (con absorción, "scattering" y sin emisión);  $\mu$  y  $\eta$  son los cosenos directores de la dirección  $\underline{\Omega}$  con relación a los ejes x e y de un sistema cartesiano ( $\mu = \cos\phi \sin\theta$ ,  $\eta = \sin\phi \sin\theta$ ).

$$\mu \frac{\partial I_{\lambda}(x, y, \underline{\Omega})}{\partial x} + \eta \frac{\partial I_{\lambda}(x, y, \underline{\Omega})}{\partial y} = -(\kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) I_{\lambda}(x, y, \underline{\Omega}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda}(x, y, \underline{\Omega}') d\Omega' \quad (54)$$

Las condiciones de contorno para la RTE están dadas por los valores de la intensidad:

- En la pared irradiada:

$$I_{\lambda}(x, y = 0, \underline{\Omega} = \underline{\Omega}_{in}) = \mathfrak{S}(\text{Propiedades del sistema emisor y la pared del reactor}) \quad (55)$$

- En la pared opuesta a la irradiada, que refleja parte de la radiación:

$$I_{\lambda}(x, y = H_R, \underline{\Omega} = \underline{\Omega}_{in}) = \mathfrak{S}(\text{propiedades de la pared y la radiación que recibe}) \quad (56)$$

- En las paredes restantes, por donde se supone que no entra radiación:

$$I_{\lambda}(x = 0, y, \underline{\Omega} = \underline{\Omega}_{in}) = 0 \quad I_{\lambda}(x = L_R, y, \underline{\Omega} = \underline{\Omega}_{in}) = 0 \quad (57)$$

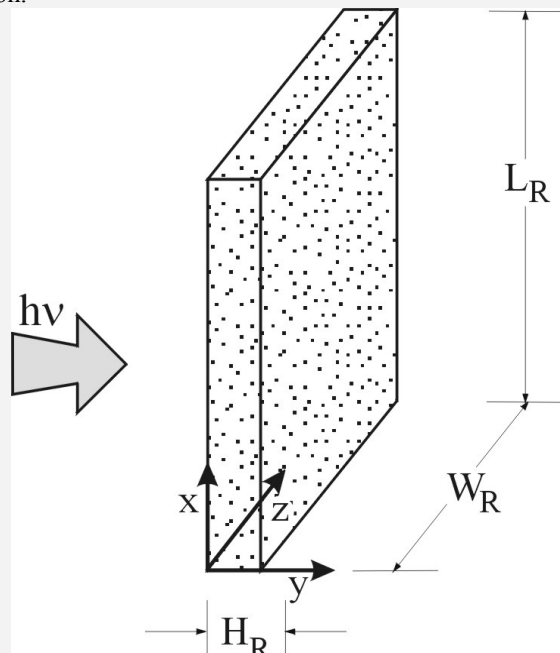
Las direcciones "in" constituyen el conjunto de direcciones que entran al sistema.

Con la intensidad de radiación  $I_{\lambda}(x, y, \underline{\Omega})$ , la LVRPA y (si fuera necesario) su promedio en todo el volumen del reactor pueden calcularse con las ecuaciones (58) y (59).

$$e^a(x, y) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} e_{\lambda}^a(x, y) d\lambda = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \kappa_{\lambda} \int_{4\pi} I_{\lambda}(x, y, \underline{\Omega}) d\Omega d\lambda \quad (58)$$

$$\langle e^a(x, y) \rangle_{x,y} = \frac{1}{H_R L_R} \int_{y=0}^{y=H_R} \int_{x=0}^{x=L_R} e^a(x, y) dx dy \quad (59)$$

El valor promedio es útil porque nos da una idea de la cantidad de radiación aprovechable por la reacción en todo el volumen de reacción.



**Figura 6.** Reactor fotocatalítico plano. Adaptada de [2].

**Cuadro IV. Sistema coordenado cilíndrico.**

El sistema de reacción está contenido en un espacio anular cilíndrico (Figura 7) que rodea a una lámpara tubular que emite en todo su volumen, principalmente en el rango UV y visible. El modelo supone que la intensidad de radiación en el espacio anular posee simetría angular alrededor del eje del reactor. Por ello la dependencia espacial esta dada sólo por r y z. Con estas consideraciones, la ecuación (60) describe la RTE para geometría cilíndrica.

$$\begin{aligned} & \text{sen } \theta \left[ \cos \phi \frac{\partial I_\lambda(r, z, \underline{\Omega})}{\partial r} - \frac{\text{sen } \phi}{r} \frac{\partial I_\lambda(r, z, \underline{\Omega})}{\partial \phi} \right] + \\ & \cos \theta \frac{\partial I_\lambda(r, z, \underline{\Omega})}{\partial z} + [\kappa_\lambda + \sigma_\lambda] I_\lambda(r, z, \underline{\Omega}) = \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_\lambda(r, z, \underline{\Omega}') d\Omega' \end{aligned} \tag{60}$$

La ecuación (60) posee las siguientes condiciones de contorno:

- En la pared interna del reactor,  $r = r_{in}$ , se recibe la radiación de la lámpara:

$$I_\lambda(r_{in}, z, \underline{\Omega}_{in}) = \mathfrak{S}(\text{propiedades de la lámpara y la pared del reactor}) \tag{61}$$

- En la tapa, fondo y en la pared externa del reactor, la radiación entrante es considerada nula:

$$I_\lambda(r, L_L, \underline{\Omega}_{in}) = I_\lambda(r, 0, \underline{\Omega}_{in}) = I_\lambda(r_{ou}, z, \underline{\Omega}_{in}) = 0 \tag{62}$$

Recientemente, Romero y colaboradores (2001) [12] han modificado estas dos condiciones de contorno para incorporar: (i) “back-scattering” en la pared interna del reactor que realimenta la pared interna opuesta y (ii) reflexión en la pared externa del espacio anular.

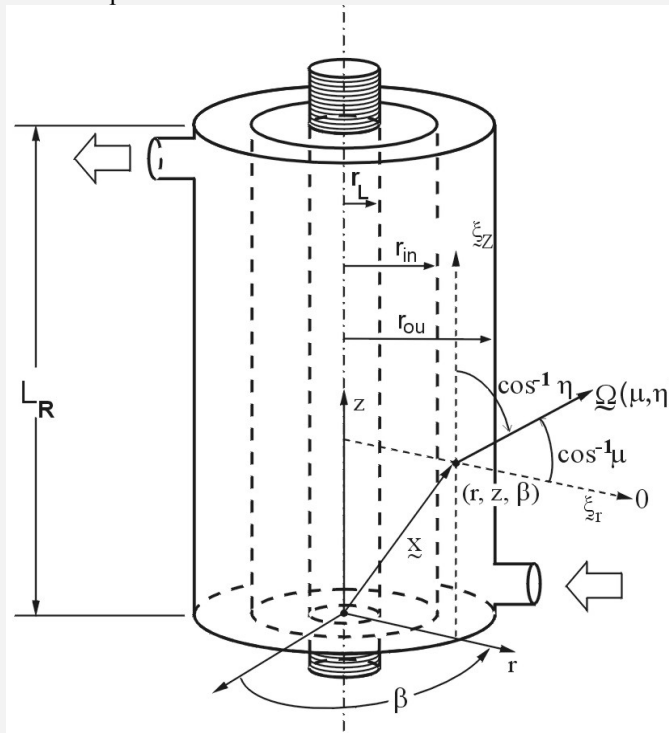


Figura 7. Reactor fotocatalítico anular. Adaptada de [11].

**6.2. Condiciones de contorno**

**Lámparas de radiación UV con emisión superficial o volumétrica**

Para la resolución de la RTE es necesario establecer las condiciones de contorno para la intensidad de radiación. En esta sección se analizarán las condiciones de contorno generadas

por la emisión superficial (Figura 8a) y volumétrica (Figura 8b) de lámparas tubulares de radiación UV.

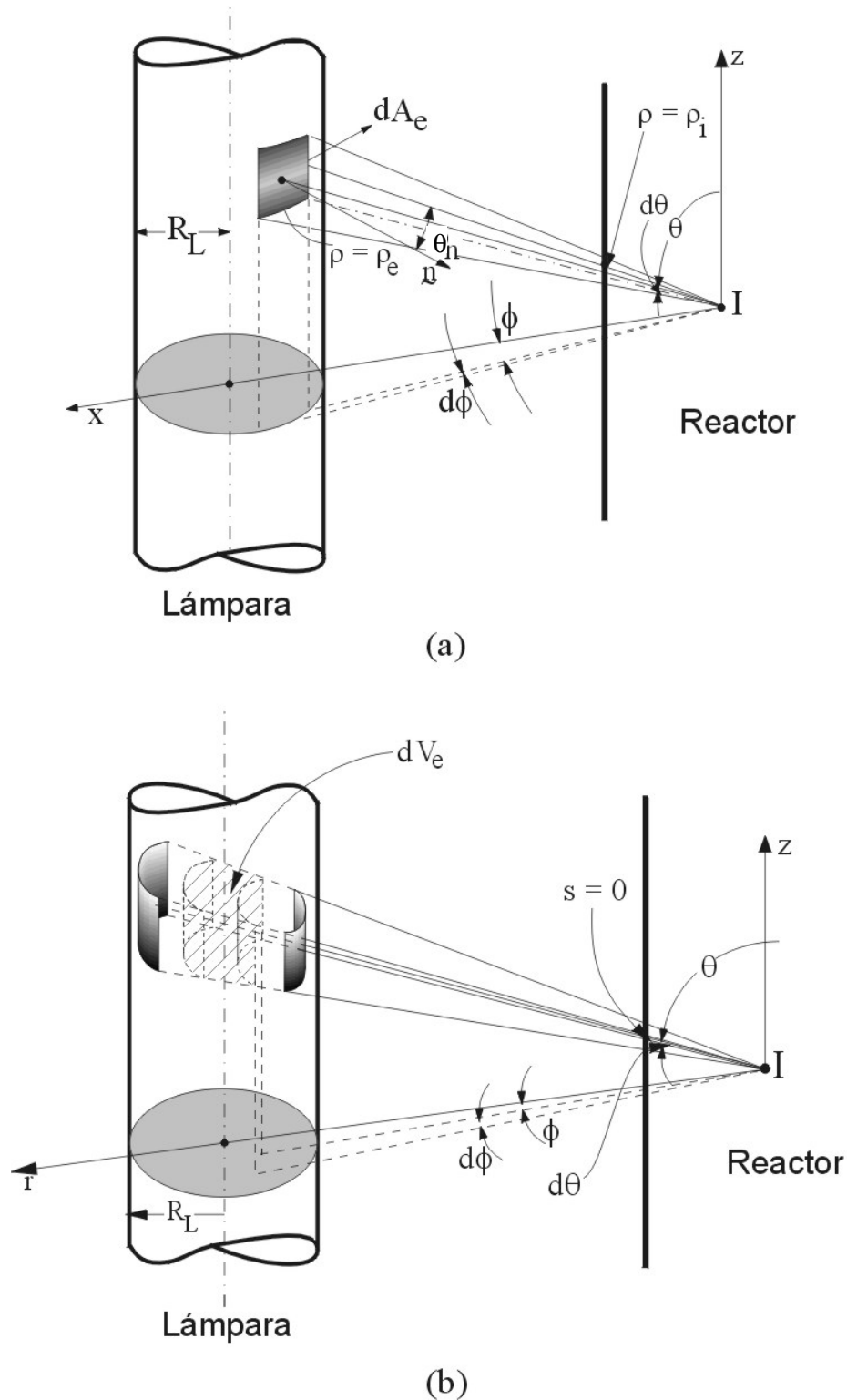


Figura 8. Modelos de emisión de lámparas. Adaptada de [4].

Las lámparas de emisión superficial poseen un tubo de vidrio con un material fluorescente que recubre la pared interna del mismo. La radiación UV emitida por el mercurio contenido en el tubo es absorbida por el material fluorescente depositado sobre la superficie, el cual a su vez emite un espectro continuo de radiación UV y/o visible, dependiendo de la

composición del material empleado. Entre estas lámparas se encuentran las lámparas actínicas, de luz negra y las fluorescentes en general. Si el medio existente entre la lámpara y la pared del reactor es diatínico (la intensidad no cambia con la trayectoria) a partir de la definición de intensidad específica espectral se obtiene la ecuación (63) en función del coeficiente de transmitancia de la pared del reactor  $Y_{R,\lambda}$  [4].

$$I_{\lambda}^0(\theta, \phi) = \frac{P_{\lambda}}{2\pi^2 r_L L_L} Y_{R,\lambda} \quad (63)$$

Las lámparas de emisión volumétrica, en cambio, producen un espectro discontinuo o de líneas, generado por la emisión del mercurio gaseoso contenido en el tubo. En este caso, la emisión es producida por todo el volumen de la lámpara. Estas lámparas pueden ser de alta, media o baja presión de mercurio (por ejemplo, germicidas). También en este caso se considera que el medio existente entre la lámpara y la pared del reactor es diatínico. Además, se puede aplicar la RTE a todo el volumen de la lámpara, donde existe solamente el fenómeno de emisión representado por el coeficiente de emisión de radiación  $j_{\lambda}^e$ . Siguiendo el procedimiento presentado por Cassano y colaboradores (1995) [4], se obtiene la ecuación (64).

$$I_{\lambda}^0(\theta, \phi) = \frac{P_{\lambda}}{4\pi^2 r_L^2 L_L} \Delta\rho_S(\underline{x}, \theta, \phi) Y_{R,\lambda} \quad (64)$$

La función  $\Delta\rho(\underline{x}, \theta, \phi)$  puede obtenerse como la intersección de la ecuación de un cilindro en el espacio (la lámpara) con la ecuación de una recta en coordenadas esféricas (el rayo). Resolviendo la ecuación cuadrática resultante y reemplazando en la ecuación (64), se llega a la ecuación (65).

$$I_{\lambda}^0(\theta, \phi) = \frac{P_{\lambda}}{4\pi^2 r_L^2 L_L} \frac{(r_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}{\sin \theta} Y_{R,\lambda} \quad (65)$$

Para ambos modelos de lámparas, es necesario conocer también los límites de integración de las coordenadas angulares  $(\theta, \phi)$ , correspondientes al ángulo sólido que forma la fuente de radiación con el punto de incidencia  $I$  dentro del reactor (Figura 9). Las ecuaciones (66)-(68) resultan de simples relaciones trigonométricas [13]:

$$\theta_1(\phi) = \tan^{-1} \left[ \frac{r \cos \phi - (r_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}{(L_L - z)} \right] \quad (66)$$

$$\theta_2(\phi) = \tan^{-1} \left[ \frac{r \cos \phi - (r_L^2 - r^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}{-z} \right] \quad (67)$$

$$-\phi_1 = \phi_2 = \cos^{-1} \left[ \frac{(r^2 - r_L^2)^{1/2}}{r} \right] \quad (68)$$

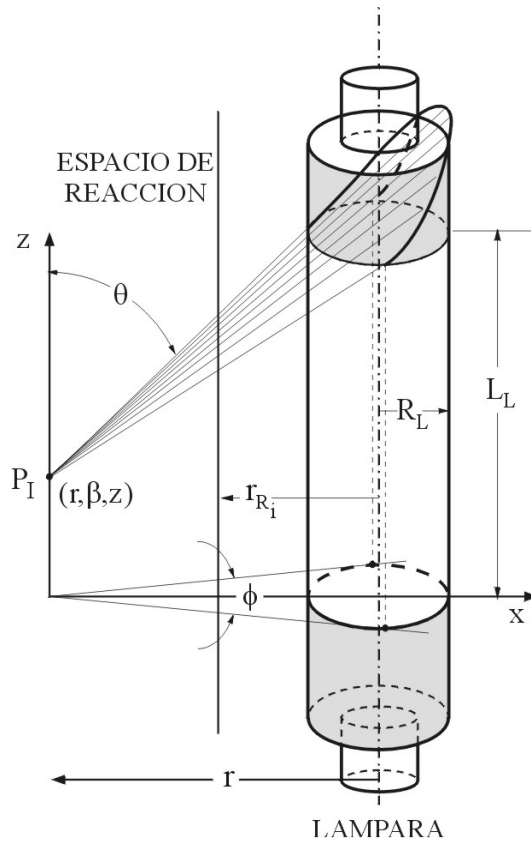


Figura 9. Límites de integración de la fuente. Adaptada de [4].

**Radiación reflejada: reflectores y colectores**

En algunos casos, se agregan reflectores y colectores (generalmente espejos cilíndricos de sección parabólica, circular o elíptica) para lograr un mejor aprovechamiento de la energía emitida por la lámpara. También se utilizan concentradores parabólicos compuestos (CPC) que, si bien no tienen un alto poder de concentración, permiten aprovechar una proporción importante de la componente difusa de la radiación UV solar; esta componente, según el ángulo cenital solar, puede ser igual o mayor que la correspondiente componente directa. Este tema se discute en el [Capítulo 11](#).

La presencia de estos reflectores introduce una condición de contorno adicional de la RTE. Para evaluar los límites de integración de la radiación reflejada proveniente de una lámpara tubular, se debe seguir el procedimiento descrito por Cassano y colaboradores (1995) [4]. Se parte de un punto de incidencia dentro del reactor, tal como el punto I de la Figura 10; la coordenada  $z_F$  se puede siempre elegir paralela al eje de la lámpara y al eje cilíndrico del reflector. Un rayo arbitrario incide sobre el punto I con una dirección  $(\theta, \phi)$ . A partir del punto I se puede seguir la trayectoria del rayo en sentido inverso: desde el punto de incidencia I al punto de reflexión P sobre el reflector, y desde el punto P a la fuente de radiación. Este rayo particular atraviesa la lámpara en los puntos designados como  $E_1$  y  $E_2$  (ver Figura 10). El punto I recibe entonces la radiación reflejada en la dirección  $(\theta, \phi)$  por los emisores existentes en el volumen de la lámpara ubicados entre los puntos  $E_1$  y  $E_2$ . Siguiendo este procedimiento para una geometría arbitraria del reflector, se pueden obtener las expresiones de los límites siguientes para la coordenada esférica  $\rho$  (Figura 10):

$$\rho_1 = \rho_I + \rho_{E,1} \quad ; \quad \rho_2 = \rho_I + \rho_{E,2} \tag{69}$$

$$[\Delta\rho_S]_{Rf} = \rho_2 - \rho_1 = \rho_{E,2} - \rho_{E,1} \tag{70}$$



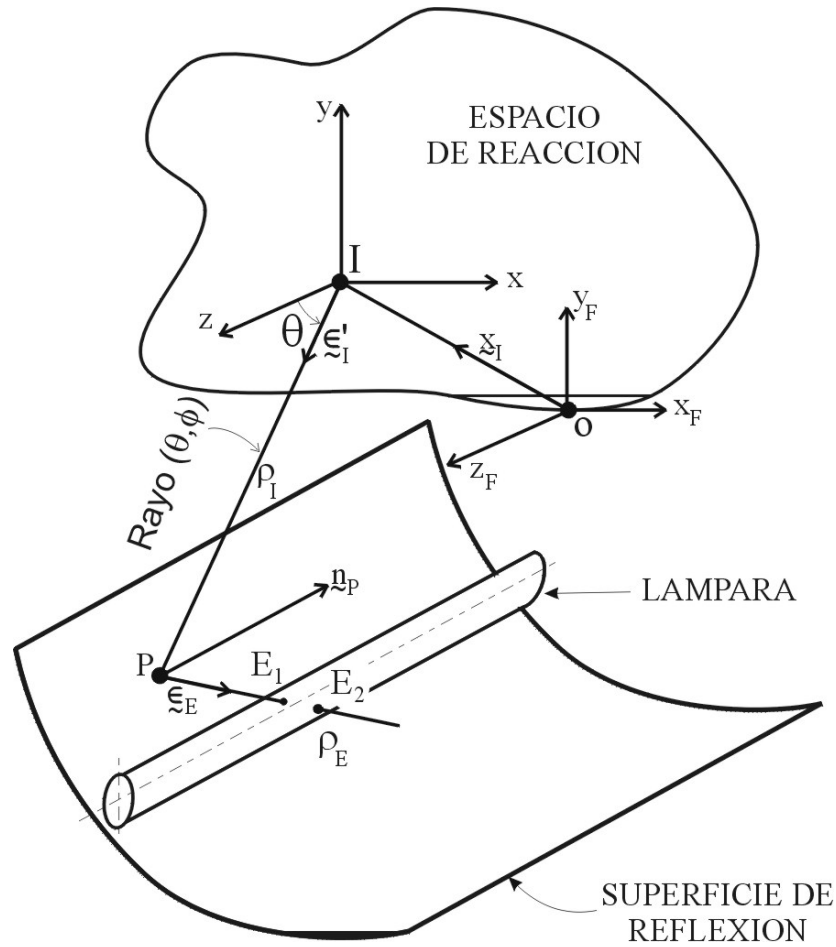


Figura 10. Modelado de la reflexión. Adaptada de [4].

Finalmente, se puede obtener para la radiación reflejada una expresión similar a la de la ecuación (64), ecuación (71), donde  $\Gamma_{Rf,\lambda}$  es un coeficiente de reflexión espectral de la pantalla reflectora.

$$[I_{\lambda}^0(\theta, \phi)]_{Rf} = \frac{P_{\lambda}}{4\pi^2 r_L^2 L_L} [\Delta\rho_S]_{Rf} Y_{R,\lambda} \Gamma_{Rf,\lambda} \quad (71)$$

Se pueden obtener los límites de integración de las coordenadas angulares (θ, φ) para la radiación reflejada siguiendo un procedimiento similar al empleado para las ecuaciones (66)-(68). Las expresiones finales son las ecuaciones (72) y (73) [14]:

$$\theta_1(\phi) = \tan^{-1} \left\{ \frac{\rho'_I(\phi) + \rho'_{E,1}(\phi)}{(L_L - z)} \right\} \quad (72)$$

$$\theta_2(\phi) = \tan^{-1} \left\{ \frac{\rho'_I(\phi) + \rho'_{E,1}(\phi)}{-z} \right\} \quad (73)$$

Los ángulos límite  $\phi_1$  y  $\phi_2$  resultan de la solución de la ecuación algebraica no lineal (74), implícita en la variable angular  $\phi$ :

$$\rho'_{E,1}(\phi) = \rho'_{E,2}(\phi) \quad (74)$$

**Transmitancia global de la pared de entrada de la radiación**

Las condiciones de contorno obtenidas con los modelos de emisión de las lámparas o con el procedimiento descrito para la radiación reflejada, deben ser modificadas por la presencia de las paredes del reactor. Estas paredes pueden producir reflexión, absorción y refracción de la radiación que ingresa. En general, solamente se han tenido en cuenta los dos primeros efectos, debido al pequeño espesor de las paredes y a las dificultades asociadas al cambio de dirección y de valor absoluto que la refracción genera sobre la intensidad de radiación. En ciertos casos, como se verá en la condición de contorno para los reactores activados con radiación solar, también puede incluirse la refracción en las expresiones de cálculo.

Como se muestra en la Figura 11, los modelos de emisión producen los valores de intensidad de radiación  $I_{i1}$ , pero la RTE utiliza la intensidad  $I_{o4}$  (en  $x = 0$ ) e  $I_{o5}$  (en  $x = H$ ). Para calcular las intensidades de radiación desconocidas, se puede utilizar el Método de la Radiación Neta [15], considerando reflexión especular en cada interfaz y absorción en las paredes del reactor [10]. Planteando las ecuaciones para la pared de entrada de radiación al reactor, se obtienen las ecuaciones (75) y (76), donde  $\Gamma_{AVS}$  y  $\Gamma_{SVA}$  son coeficientes globales de reflexión en la pared (A: aire, V: vidrio y S: suspensión) y  $Y_T$  es un coeficiente global de transmisión de la pared. Estos coeficientes pueden ser calculados a partir de las expresiones (77)-(79), donde  $\rho = \rho(\underline{\Omega})$  y  $\tau = \tau(\lambda)$  son las reflectividades de las interfaces (A-V, V-S, S-V y V-A) y la transmitancia interna de la pared de vidrio, respectivamente.

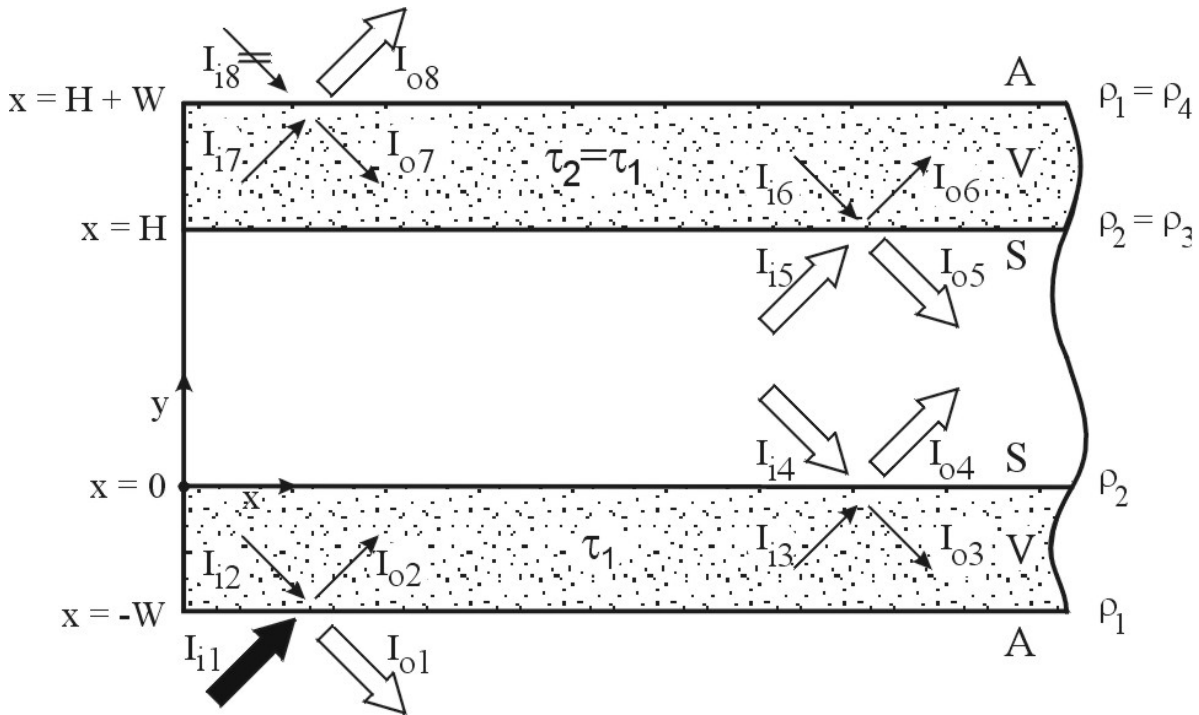


Figura 11. Análisis de las paredes de un reactor. Adaptada de [10].

$$I_{o1,\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) = \Gamma_{AVS,\lambda}(\underline{\Omega}) I_{i1,\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) + Y_{T,\lambda}(\underline{\Omega}) I_{i4,\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) \tag{75}$$

$$I_{o4,\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) = Y_{T,\lambda}(\underline{\Omega}) I_{i1,\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) + \Gamma_{SVA,\lambda}(\underline{\Omega}) I_{i4,\lambda}(\underline{x}, \underline{\Omega}) \tag{76}$$

$$\Gamma_{AVS,\lambda}(\underline{\Omega}) = \frac{\rho_2 - 2\rho_1\rho_2\tau_1^2 + \rho_1\tau_1^2}{1 - \rho_1\rho_2\tau_1^2} \tag{77}$$

$$\Gamma_{SVA,\lambda}(\underline{\Omega}) = \frac{\rho_1 - 2\rho_1\rho_2\tau_1^2 + \rho_2\tau_1^2}{1 - \rho_1\rho_2\tau_1^2} \quad (78)$$

$$Y_{T,\lambda}(\underline{\Omega}) = \frac{(1 - \rho_2)(1 - \rho_1)\tau_1}{1 - \rho_1\rho_2\tau_1^2} \quad (79)$$

Las reflectividades pueden ser calculadas empleando la ley de Snell y la ecuación de Fresnel [15], suponiendo una débil dependencia con la longitud de onda.

Mientras que  $I_{i1,\lambda}$  es el resultado de un modelo de emisión para la fuente de UV,  $I_{i4,\lambda}$  es el resultado de la RTE. Por lo tanto, será necesario un procedimiento iterativo para la resolución de la RTE.

Para la otra pared del reactor se puede emplear un procedimiento totalmente similar al descrito aquí [10].

### **Ensuciamiento de la pared**

El dióxido de titanio puede adherirse fuertemente a las paredes del reactor (ver [Capítulo 7](#)), y este fenómeno depende fuertemente del origen del material empleado. Por ejemplo, la fijación del TiO<sub>2</sub> Aldrich es prácticamente despreciable, mientras que la correspondiente al TiO<sub>2</sub> Degussa P25 puede ser muy importante. Este efecto provocará un cambio importante en las condiciones de contorno a utilizar en la RTE, ya que introduce una disminución adicional en la transmitancia considerada en la sección anterior. Experimentalmente, Brandi (1998) [16] encontró que, para cada longitud de onda, existe una correlación entre el grado de ensuciamiento de la pared del reactor y la concentración de catalizador en la suspensión. Estos resultados permiten definir y emplear un coeficiente de ensuciamiento  $Y_{Ens,\lambda}(C_{mp})$  para corregir el coeficiente de transmisión en cada una de las paredes del reactor. Para la pared ubicada en  $x = 0$  resultan las ecuaciones (80) y (81). Para la pared opuesta ( $x = H_R$ ), se puede realizar un planteo similar [10].

$$I_{o1,\lambda} = \Gamma_{AVS,\lambda} I_{i1,\lambda} + Y_{T,\lambda} Y_{Ens,\lambda}(C_{mp}) I_{i4,\lambda} \quad (80)$$

$$I_{o4,\lambda} = Y_{T,\lambda} Y_{Ens,\lambda}(C_{mp}) I_{i1,\lambda} + \Gamma_{SVA,\lambda} I_{i4,\lambda} \quad (81)$$

Las Ecuaciones (80) y (81) deben reemplazar a (75) y (76) cuando el ensuciamiento producido por el dióxido de titanio es considerable.

### **Radiación UV solar**

Cuando se usa radiación solar, se debe evaluar primeramente la radiación UV que incide sobre la ventana de entrada de radiación al fotorreactor (condición de contorno de la RTE). La predicción de la radiación solar UV sobre la superficie terrestre en un plano horizontal y en días de cielo claro, se puede obtener empleando diferentes modelos (por ejemplo, Bird y Riordan, 1986 [17]). La radiación global espectral sobre una superficie horizontal ( $q_{G,\lambda}$ ), ecuación (82), depende de la componente directa normal al sol ( $q_{D,\lambda}$ , ecuación (83)), el ángulo cenital ( $\theta_z$ ) y la componente difusa ( $q_{S,\lambda}$ , ecuación (84)) de la radiación solar.

$$q_{G,\lambda} = q_{D,\lambda} \cos \theta_z + q_{S,\lambda} \quad (82)$$

$$q_{D,\lambda} = H_{0,\lambda} D Y_{r,\lambda} Y_{a,\lambda} Y_{w,\lambda} Y_{o,\lambda} Y_{u,\lambda} \quad (83)$$

$$q_{S,\lambda} = q_{r,\lambda} + q_{a,\lambda} + q_{g,\lambda} \tag{84}$$

La radiación directa normal se puede calcular a partir de la radiación extraterrestre ( $H_{0,\lambda}$ ), del factor de corrección para la distancia sol-tierra (D) y de las transmitancias de la atmósfera que incluyen los procesos siguientes: “scattering” Rayleigh ( $Y_{r,\lambda}$ ), “scattering” y absorción de aerosol ( $Y_{a,\lambda}$ ) y absorción de ozono ( $Y_{o,\lambda}$ ). La absorción del vapor de agua ( $Y_{w,\lambda}$ ) y la de otros gases uniformemente mezclados ( $Y_{u,\lambda}$ ), también presentes en la atmósfera, son despreciables en esta región del espectro. La radiación difusa puede evaluarse considerando tres componentes, “scattering” Rayleigh ( $q_{r,\lambda}$ ), “scattering” de aerosol ( $q_{a,\lambda}$ ) y reflexiones múltiples entre el suelo y el aire ( $q_{g,\lambda}$ ). A su vez, cada una de estas componentes puede obtenerse considerando la radiación solar extraterrestre y distintas funciones de transmitancia de la atmósfera.

La radiación incidente sobre una superficie inclinada puede evaluarse en base al valor de la radiación sobre una superficie horizontal y la inclinación de la superficie respecto de la horizontal, empleando diferentes modelos de predicción existentes en la bibliografía específica (Reindl y colaboradores, 1990 [18]).

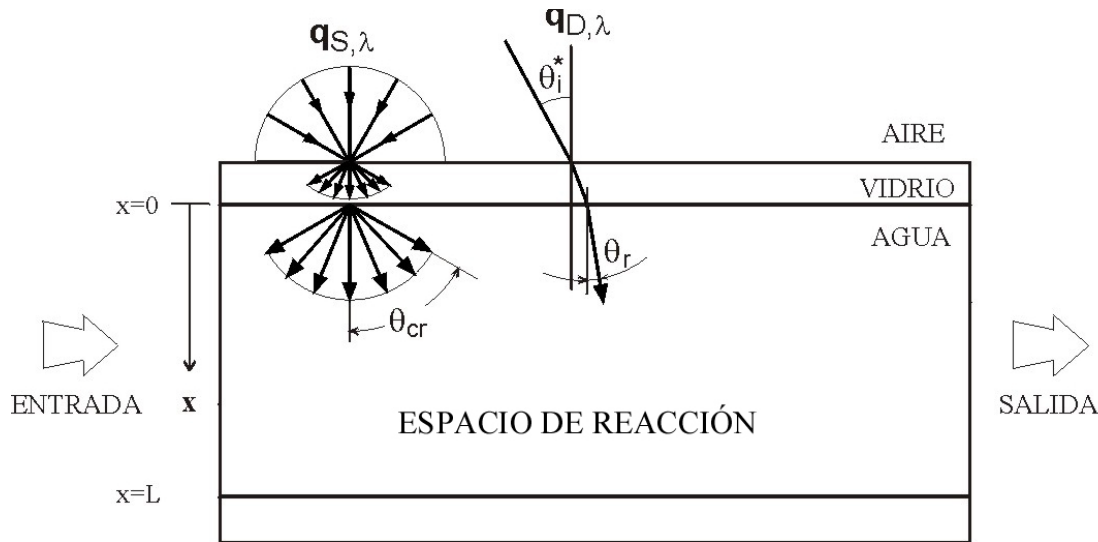


Figura12. Reactor solar plano. Adaptada de [19].

La ventana de entrada de radiación a un reactor solar plano recibe radiación solar UV policromática directa ( $q_{D,\lambda}$ ) y difusa ( $q_{S,\lambda}$ ) (Figura 12). En este sistema aire-vidrio-agua, se pueden presentar los siguiente fenómenos: (i) reflexión y refracción en la interfaz aire-vidrio, (ii) absorción de radiación en la placa de vidrio, y (iii) reflexión y refracción en la interfaz vidrio-agua. Teniendo en cuenta estos tres fenómenos para cada una de las componentes de la radiación solar (directa y difusa), se puede obtener la condición de contorno (85) para el fotorreactor [19], donde  $\rho_{ap}$  es la reflectividad aire-placa de vidrio y  $\rho_{pw}$  es la reflectividad placa de vidrio-agua.

$$I_{\lambda}(0, \mu, \phi) = \frac{[1 - \rho_{ap}(\mu_i^*)] q_{D,\lambda}}{\mu_r} \frac{[1 - \rho_{pw}(\mu_r')] \tau_{\lambda}(\mu_r')}{1 - \tau_{\lambda}^2(\mu_r') \rho_{ap}(\mu_r') \rho_{pw}(\mu_r')} \delta(\mu - \mu_r) \delta(\phi - \phi_r) + \frac{[1 - \rho_{ap}(\mu_i^*)] q_{S,\lambda} n_w^2}{\pi} \frac{[1 - \rho_{pw}(\mu_r')] \tau_{\lambda}(\mu_r')}{n_a^2 1 - \tau_{\lambda}^2(\mu_r') \rho_{ap}(\mu_r') \rho_{pw}(\mu_r')} \quad (\mu > 0) \tag{85}$$

El primer término del segundo miembro representa la intensidad de radiación que ingresa al reactor, originada por la componente directa de la radiación solar. Las funciones  $\delta(\mu-\mu_r)$  y  $\delta(\phi-\phi_r)$  indican, precisamente, el ángulo cenital y el ángulo azimutal correspondiente a la dirección del rayo que ingresa al medio de reacción. El segundo término del segundo miembro representa la intensidad producida por la componente difusa.

### 6.3. Parámetros de la Ecuación de Transporte de Fotones

Para la resolución de la RTE es necesario conocer propiedades no direccionales, tales como los coeficientes de absorción y “scattering” de la radiación, y propiedades direccionales, tal como la función de fase [20].

#### *Propiedades no direccionales: Coeficientes de absorción, “scattering” y extinción*

El coeficiente de absorción volumétrico ( $\kappa_\lambda$ ) representa la fracción de la radiación incidente que es absorbida por la materia por unidad de longitud a lo largo del camino del haz de radiación. Sus unidades son  $(\text{longitud})^{-1}$ . En general, es una función de las variables de estado (tales como temperatura y presión), de la longitud de onda de la radiación, y de la concentración de la/s especie/s absorbente/s. Para un sistema homogéneo a bajas concentraciones, es posible suponer que el coeficiente de absorción volumétrico es una función lineal de la concentración de la especie absorbente, ecuación (86), donde  $\alpha_{\lambda,i}$  es la absorptividad molar de la especie absorbente (i) a la longitud de onda  $\lambda$ , y  $C_i$  es la concentración molar de la misma especie.

$$\kappa_{\lambda,i} = \alpha_{\lambda,i} C_i \quad (86)$$

En el caso que participen M especies en el proceso de absorción de radiación, debe sumarse la absorción de cada una de las especies, ecuación (87).

$$\kappa_{\lambda,\text{total}} = \sum_{i=1}^M \kappa_{\lambda,i} = \sum_{i=1}^M \alpha_{\lambda,i} C_i \quad (87)$$

Para un sistema heterogéneo, es necesario conocer el valor de los coeficientes de absorción y de “scattering” del medio sólido-líquido. La absorción del líquido puede evaluarse con las mismas expresiones utilizadas para sistemas homogéneos (ecuaciones 86 y 87), pero la absorción producida por las partículas sólidas de fotocatalizador debe obtenerse a través de un procedimiento diferente [21]. En primer lugar debe evaluarse el coeficiente volumétrico de extinción ( $\beta_\lambda$ ) para cada longitud de onda en el rango de interés, a partir de determinaciones experimentales con un espectrofotómetro UV-Visible. El fenómeno de extinción incluye la absorción y el “scattering” de la radiación, por lo que la evaluación de este coeficiente puede efectuarse a través de mediciones espectrofotométricas convencionales. En el orificio de entrada de radiación al detector se adosa un accesorio que posee una pequeña ranura vertical con el objeto de disminuir el ángulo sólido con que la radiación incide sobre el detector (Figura 13a). El valor de  $\beta_\lambda$  se obtiene a partir de la ecuación (88), donde  $A_\lambda$  es la absorbancia medida a la longitud de onda  $\lambda$  y L es el paso óptico de la celda.

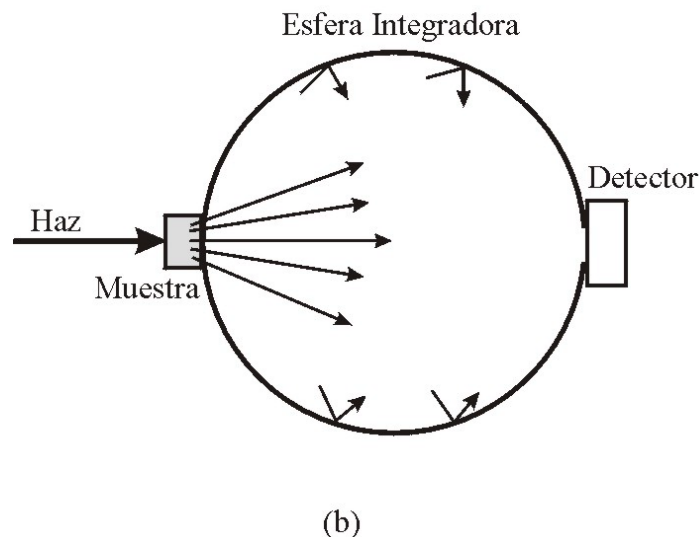
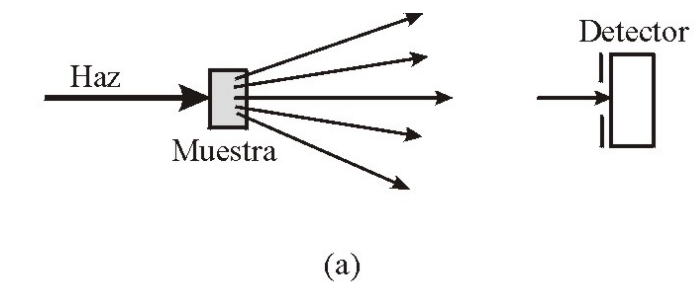
$$\beta_\lambda = \frac{2.303 A_\lambda}{L} \quad (88)$$

Para la determinación del coeficiente volumétrico de absorción ( $\kappa_\lambda$ ), en cambio, es necesario realizar mediciones espectrofotométricas no convencionales, empleando una esfera

integradora adosada al espectrofotómetro (Figura 13b). Con este procedimiento, el aparato es capaz de detectar solamente los fotones que son dispersados hacia delante. Para corregir este fenómeno se ha resuelto la RTE en la celda que contiene la suspensión de fotocatalizador en agua, empleando el Método de la Ordenada Discreta. Este cálculo permite corregir la medición experimental, incorporando los fotones dispersados “hacia atrás”, y evitar que sean computados como energía absorbida. Empleando luego un método de estimación de parámetros y los valores de transmitancia medidos experimentalmente con la esfera integradora, es posible obtener el valor del coeficiente volumétrico de absorción para cada longitud de onda.

Finalmente, el coeficiente volumétrico de “scattering” espectral ( $\sigma_\lambda$ ) puede obtenerse por diferencia entre el coeficiente de extinción y el coeficiente de absorción, ecuación (89):

$$\sigma_\lambda = \beta_\lambda - \kappa_\lambda \quad (89)$$



**Figura 13.** Medición de propiedades ópticas de suspensiones. Adaptada de [2].

Cabrera y colaboradores (1996) [21] realizaron mediciones para tres marcas comerciales de dióxido de titanio: Degussa, Aldrich y Hombikat, en un intervalo de concentraciones de  $\text{TiO}_2$  entre 0,1 y 1,0 g/L y en el rango de longitudes de onda entre 275 nm y 405 nm. La Figura 14 muestra los valores de los coeficientes específicos de absorción ( $\kappa^*$ ) y de “scattering” ( $\sigma^*$ ) en función de  $\lambda$ , para las tres marcas comerciales citadas. Para el coeficiente específico de absorción, se observa una notable disminución con la longitud de onda hasta

aproximadamente 285 nm; de allí en adelante, como es de esperar, la absorción es casi nula. La absorción de radiación muestra el orden siguiente: Degussa > Aldrich > Hombikat, siendo el primero mucho mayor que los dos restantes. En cambio, para el coeficiente de "scattering", se observa que la variación con la longitud de onda no es tan importante y que, además, el "scattering" de la radiación sigue el mismo orden: Degussa > Aldrich > Hombikat.

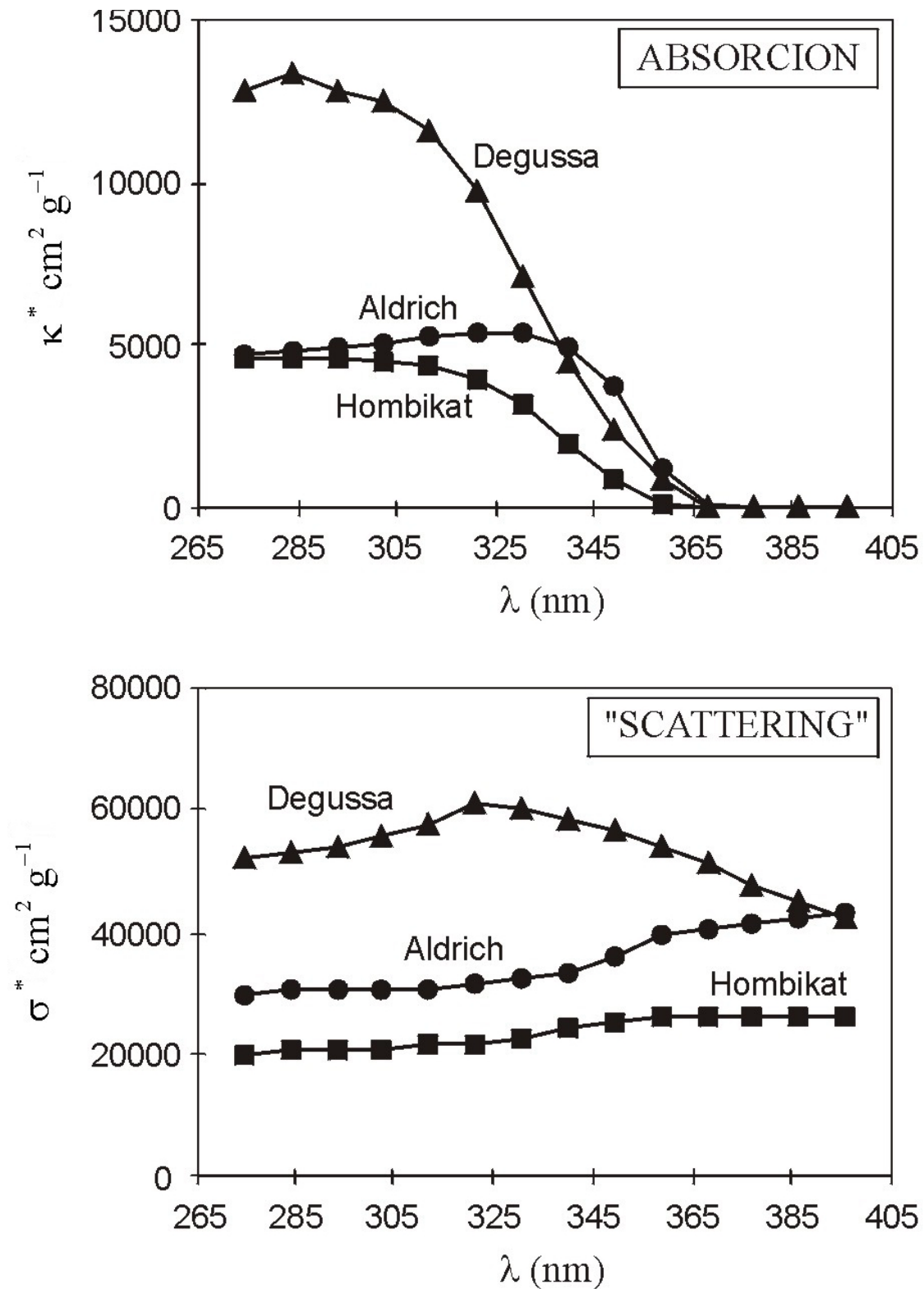


Figura 14. Propiedades ópticas de catalizadores. Adaptada de [21].

### **Propiedades direccionales: La función de fase para “scattering” de radiación**

El coeficiente de “scattering” no proporciona información alguna respecto a la distribución de direcciones y frecuencias de la radiación dispersada. Estas distribuciones están incorporadas en la función de fase:  $p(\lambda' \rightarrow \lambda, \Omega' \rightarrow \Omega)$ .

La determinación experimental de la función de fase es bastante compleja y requiere de un equipamiento especial. En principio, son necesarios los siguientes elementos: una fuente de radiación UV, un monocromador que permita seleccionar la  $\lambda$  deseada, la celda que contiene la suspensión del fotocatalizador, un goniómetro que permita variar el ángulo de detección de la radiación dispersada, y un detector de radiación capaz de medir haces de radiación con ángulos sólidos suficientemente pequeños.

Ha sido una práctica común el uso de diferentes modelos basados en la óptica geométrica, que permiten una adecuada representación del fenómeno real del “scattering” angular [15]. Cada modelo es de utilidad para sistemas con distintos tipos de partículas en suspensión. Se han empleado los siguientes modelos (Figura 15):

a) Función de fase isotrópica: las partículas producen un “scattering” que no depende de la dirección (isotrópica). La expresión (90) representa esta situación.

$$p(\theta_0) = 1 \quad (90)$$

b) Función de fase para partículas con reflexión difusa: las partículas sólidas producen reflexión difusa, lo que genera una función de fase dependiente de la dirección (anisotrópica). Los fotones tienen mayor probabilidad de moverse hacia atrás; la función es nula cuando el ángulo es igual a cero y es máxima cuando el ángulo vale  $180^\circ$ . La expresión (91), donde  $\theta_0$  es el ángulo formado por la radiación incidente y la radiación dispersada, describe este caso.

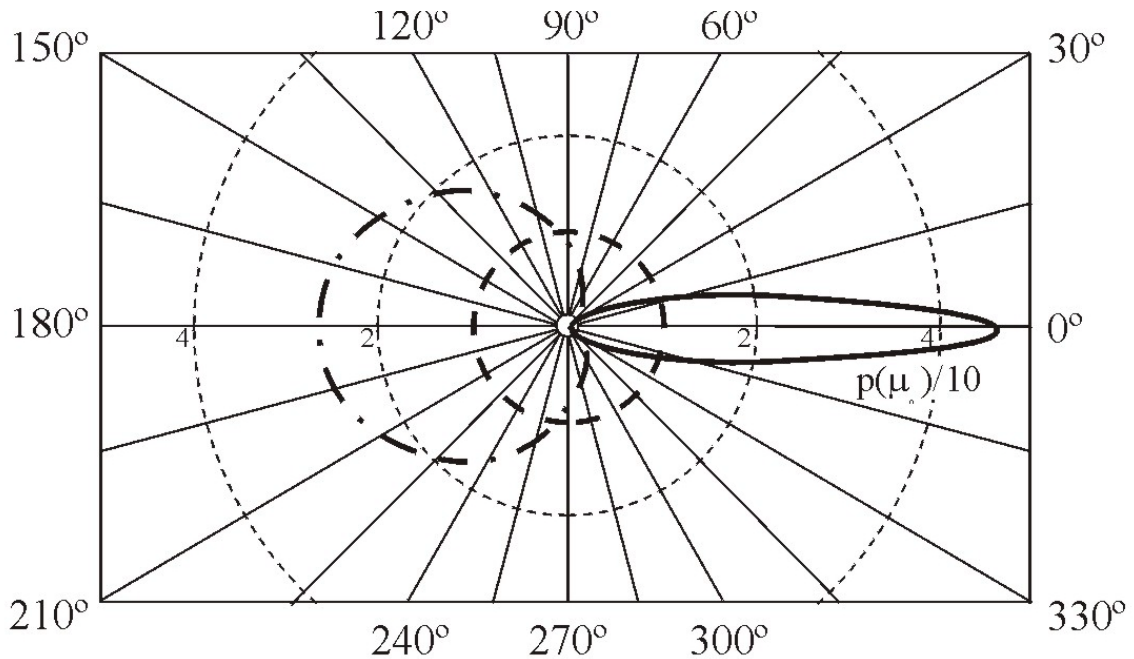
$$p(\theta_0) = \frac{8}{3\pi} (\sin \theta_0 - \theta_0 \cos \theta_0) \quad (91)$$

c) Función de fase para partículas con reflexión especular: las partículas reflejan la radiación en forma especular, generando una función de fase altamente dependiente con la dirección (anisotrópica). Los fotones tienen mayor probabilidad de moverse hacia adelante; la Figura 15 muestra el pico agudo que presenta la función para un ángulo igual a cero y los valores decrecientes de la función a medida que este ángulo aumenta. La expresión matemática correspondiente es la ecuación (92), donde  $\rho'(\theta_0)$  es la reflectividad especular direccional y  $\rho$  es la reflectividad hemisférica.

$$p(\theta_0) = \frac{\rho'(\theta_0)}{\rho} \quad (92)$$

Brandi y colaboradores (1999) [10] encontraron que la función de fase isotrópica es una aproximación razonable para el “scattering” producido por las suspensiones de dióxido de titanio.





**Figura 15.** Funciones de fase para el "scattering" --- isotrópica, ····· difusa, ——— especular. Adaptada de [3].

#### 6.4. Resolución numérica de la ecuación de transporte de fotones

El transporte de radiación policromática en un medio participativo y reactivo (lo cual implica absorción, "scattering" y reacción química) es de suma complejidad, que sólo tiene solución analítica para situaciones muy simplificadas. Los modelos bidimensionales - bidireccionales no pueden resolverse analíticamente. Pueden utilizarse varias aproximaciones tanto teóricas como numéricas, pero es reconocido que el Método de la Ordenada Discreta (DOM, del inglés Discrete Ordinate Method), que se desarrolló dentro del marco de la teoría generalizada de transporte [22], es el procedimiento numérico más poderoso para la solución de estos problemas.

El DOM propone transformar el sistema de ecuaciones íntegro - diferenciales de la RTE en un conjunto de ecuaciones algebraicas denominadas "ecuaciones de ordenada discreta". El método tiene en cuenta las características del fenómeno de propagación de la radiación, que no solo depende de la posición, sino de la trayectoria de los fotones. Para discretizar el sistema, deben resolverse tres problemas diferentes: (i) una discretización espacial, (ii) una discretización direccional y (iii) una discretización espectral (en longitudes de onda) por la naturaleza policromática de la emisión de las lámparas.

Cada ecuación integro-diferencial del tipo de la ecuación (53) es válida para una dirección determinada de propagación ( $\underline{\Omega}$ ); por lo tanto, el método reduce las infinitas direcciones posibles a un conjunto de direcciones, seleccionadas de tal manera que sean representativas de todo el ángulo sólido. El procedimiento equivale a dividir todo el ángulo sólido definido como el área de una esfera de radio unitario ( $4\pi$ ), en un conjunto de elementos de ángulo sólido. Cada uno de estos elementos está caracterizado por una dirección central y un elemento de área de la esfera unitaria (factor de peso). Por cada una de estas direcciones adoptadas ( $\Omega_m$ ) se obtiene una ecuación de ordenada discreta. Los factores de peso y los cosenos directores pueden ser calculados según Duderstadt y colaboradores (1979) [22].

Cada una de las ecuaciones se debe discretizar espacialmente. Se divide el espacio de reacción (en el sistema rectangular (x, y), o en el sistema cilíndrico) en celdas espaciales, mediante el uso de diferencias finitas centrales. La parte integral de la ecuación o término fuente (“in scattering”) se reemplaza por una integración numérica.

Las ecuaciones algebraicas finalmente obtenidas, se encuentran acopladas por el término de cuadratura (término fuente), que exige conocer el valor de la intensidad de radiación en todas las demás direcciones. Por lo tanto, la solución del método se debe hallar en forma iterativa. De esta forma se resuelve el balance de radiación en una dada dirección, para cada una de las celdas espaciales y teniendo en cuenta todas las contribuciones angulares.

La emisión policromática de la lámpara debe hacerse también discreta (tercera discretización). El rango útil de longitudes de onda se divide en n bandas diferentes. Para cada concentración de catalizador, el problema debe resolverse para cada banda de longitud de onda y después integrar para todas las longitudes de onda. En el sistema cilíndrico, se debe tener especial cuidado en incluir aquellos términos que tienen en cuenta el acoplamiento entre las variables angulares, fenómeno conocido como “redistribución angular” (propio de los sistemas coordenados curvilíneos). Más información sobre los modelos y el método de resolución puede encontrarse en Brandi y colaboradores (1996) [23] y Romero y colaboradores (1997) [11].

## 7. APLICACIONES: REACTOR FOTOCATALÍTICO DE LECHO SUSPENDIDO (“SLURRY”)

Un buen ejemplo para ilustrar una aplicación es el cálculo de rendimientos cuánticos con un reactor de forma simple y operación también muy simplificada. En estos cálculos – cuando se hacen con exactitud - se deben tener en cuenta todos los conceptos básicos del análisis y diseño de un reactor de lecho suspendido. Se podrá ver entonces que si se aprende a aplicarlos en un caso relativamente sencillo, luego se deberán tener en cuenta sólo tres hechos adicionales: (1) que las ideas para el análisis del campo radiante pueden ser extendidas a otras geometrías y configuraciones [10-11], (2) que el mismo concepto vale para el resto de la operación del reactor en el que otras formas o regímenes de trabajo pueden ser equiparados con reactores convencionales (térmicos o catalíticos) para los que existe profusa literatura [24], es un ejemplo de este uso para un lecho fluidizado] y (3) que la inclusión de la cinética de la reacción en el balance de materia es, desde el punto de vista estrictamente conceptual, no mucho más compleja, sobre todo si se conoce el mecanismo o un razonable esquema de reacción [5-6].

### 7.1. Definición del problema a analizar

El rendimiento cuántico verdadero, monocromático<sup>1</sup>, inicial y global puede ser definido mediante las ecuaciones (93) o (94).

$$\Phi_{\lambda}^0 = \frac{\left\{ \left[ \begin{array}{l} \text{Valor absoluto de la velocidad de desaparición (aparición) del compuesto "i"} \\ \text{por unidad de volumen de reacción} \end{array} \right]_{\lambda}^{t \rightarrow 0} \right\}_{\text{Promediado en } V_R}}{\left\{ \left[ \begin{array}{l} \text{Velocidad de absorción de fotones por el sólido catalítico} \\ \text{por unidad de volumen de reacción} \end{array} \right]_{\lambda} \right\}_{\text{Promediada en } V_R}} \quad (93)$$

<sup>1</sup> El término eficiencia cuántica es habitualmente reservado para la equivalente propiedad medida con radiación policromática. Sobre este tema véase también el [Capítulo 5](#).

$$\Phi_{\lambda, I}^0 = \frac{\left[ \left\langle \left( R_{\text{Hom}}^{\text{Seudo}} \right)_{\lambda}^{t \rightarrow 0} \right\rangle_{V_R} \right]_{\text{EXPERIM}}}{\left[ \left\langle e_{\lambda}^a \right\rangle_{V_R} \right]_{\text{CALCULADA}}} \quad (94)$$

Para obtener el numerador, se deben medir, con radiación monocromática de longitud de onda entre  $\lambda$  y  $\lambda+d\lambda$ , velocidades de reacción iniciales en condiciones de operación claramente definidas en términos de concentraciones, pH, longitud de onda, temperatura, concentración del agente oxidante externo ( $O_2$ ), concentración, tipo y estado de agregación del catalizador, y orden de magnitud de la energía que se utiliza para la irradiación. Es deseable poder medir el numerador en condiciones de concentración de sustancias (substrato y oxidante) y de catalizador en las que la reacción es de orden cero con respecto a todas ellas.

No existe un método satisfactorio para medir experimentalmente el denominador de la ecuación (93). Se pueden hacer buenas aproximaciones pero son engorrosas y válidas para algunas geometrías muy particulares [25]. En cambio, con buenos modelos matemáticos y determinaciones experimentales sencillas, es muy posible calcularlo con precisión. Para ello se debe resolver la RTE desarrollada en las Secciones 5 y 6. Este método tiene la ventaja que no sólo permite calcular el valor promedio de la velocidad volumétrica de absorción de fotones (la VRPA) sino también la distribución de radiación (valores puntuales o locales) en el espacio de reacción (la LVRPA).

Nótese muy especialmente que numerador y denominador tienen que representar promedios en el volumen de reacción. El numerador, resultante de una medida experimental, habitualmente lo es por definición. En el denominador, una vez calculada la LVRPA con la RTE, debe luego hacerse el promedio en todo el volumen de reacción.

Para resolver la RTE se necesita la siguiente información experimental: (1) el coeficiente de absorción y el coeficiente de “scattering” del sólido catalítico como una función de la concentración y de la longitud de onda [21], (2) la función de fase para el “scattering” por el sólido [10], (3) la intensidad de radiación que ingresa al espacio de reacción como una función de la longitud de onda [con actinometría o por cálculos [3]], (4) las propiedades ópticas de las paredes del reactor que se emplea, como una función de la longitud de onda [25] y (5) caracterizar experimentalmente, para poder efectuar correcciones, el ensuciamiento que el catalizador produce en la pared de entrada de radiación al reactor [10].

Es necesario además: (1) iluminar el reactor en condiciones estacionarias y controlar la estabilidad de la fuente de radiación, (2) emplear un sistema de reacción fácil de analizar (el dispositivo de reciclo descrito matemáticamente en la Sección 3 es muy apto si el reactor propiamente dicho cumple con ciertas características que se describen abajo), (3) emplear radiación monocromática y (4) tener cuidado de poder descartar o incluir por separado la fotólisis directa.

El reactor más conveniente es aquel que puede ser modelado como unidimensional-unidireccional y que tiene un paso óptico suficientemente grande como para evitar o minimizar la reflexión en las demás paredes del mismo. La forma cilíndrica con placas planas paralelas como ventanas, una de ellas esmerilada en la cara exterior, es una muy buena opción (Figura 16). Este reactor debe estar colocado en un reciclo con un tanque y una bomba con muy alta capacidad de recirculación [2-3]. La agitación magnética, aunque empleada con frecuencia, es en general totalmente insuficiente para evitar problemas difusionales a altas concentraciones del catalizador. El reactor de la Figura 16 fue irradiado por una lámpara tubular con un reflector parabólico.

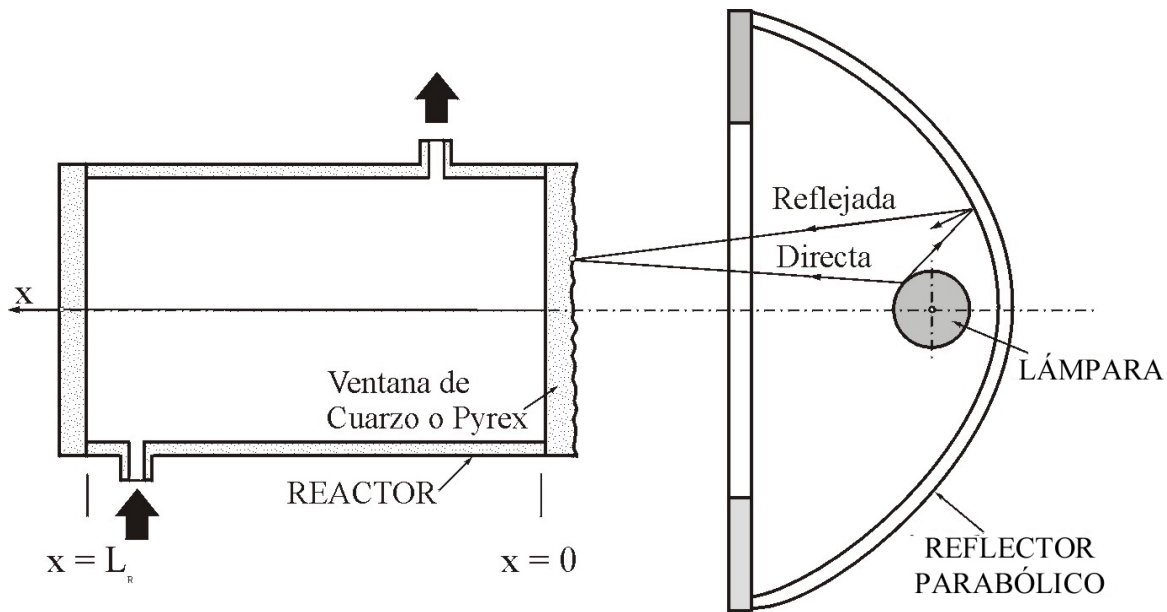


Figura 16. Reactor unidimensional - unidireccional. Adaptada de [5].

## 7.2. El cálculo de la velocidad de reacción

Si el reactor con reciclo puede suponerse perfectamente mezclado, la ecuación a emplear para analizar los datos ya fue deducida en la Sección 3. Para el reactor en cuestión (Figura 1), en ausencia de reacción homogénea, la ecuación es la (13), re-escrita como (95), o (96) (que es la ecuación más adecuada para analizar los experimentos):

$$\left\langle R_{\text{Hom},i}^{\text{Seudo}}(\underline{x}, t) \right\rangle_{V_R} = \frac{V_T}{V_R} \left[ \left. \frac{dC(t)}{dt} \right|_{T_k} \right]_{\lambda}^{t \rightarrow 0} \quad (95)$$

$$\left\langle R_{\text{Hom},i}^{\text{Seudo}}(\underline{x}, t) \right\rangle_{V_R} = \frac{V_T}{V_R} \left[ \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{C_i(t) - C_i(t=0)}{t - t_0} \right) \right]_{T_k} \Big|_{\lambda} \quad (96)$$

La forma de calcular la velocidad volumétrica de absorción de fotones se hará empleando los conceptos desarrollados en la Sección 5.2.

## 7.3. Cálculo de la LVRPA en el reactor

Para calcular la ecuación (94) se debe resolver la RTE en nuestro reactor. El mismo está constituido por dos caras planas en un espacio cilíndrico. Si la cara de entrada de radiación está esmerilada por fuera, la radiación ingresa al reactor en forma difusa. Entonces se tiene simetría angular y es posible, con una muy buena aproximación, calcular el campo radiante dentro del reactor con un modelo unidimensional (la coordenada  $x$ ) y una sola dirección (la coordenada angular  $\theta$ ) (Figura 17). La RTE resulta simplificada a las ecuaciones (97) y (98), con condiciones de contorno (99) y (100).

$$\frac{d}{ds} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{dx}{ds} = \mu \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{con } \mu = \cos\theta \quad (97)$$

$$\mu \frac{\partial I_\lambda(x, \mu)}{\partial x} + (\kappa_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda(x, \mu) = \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{\mu=-1}^{\mu=1} I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (98)$$

$$I_\lambda(0, \mu) = I_\lambda^0 \quad \mu > 0 \quad (99)$$

$$I_\lambda(L_R, \mu) = 0 \quad \mu < 0 \quad (100)$$

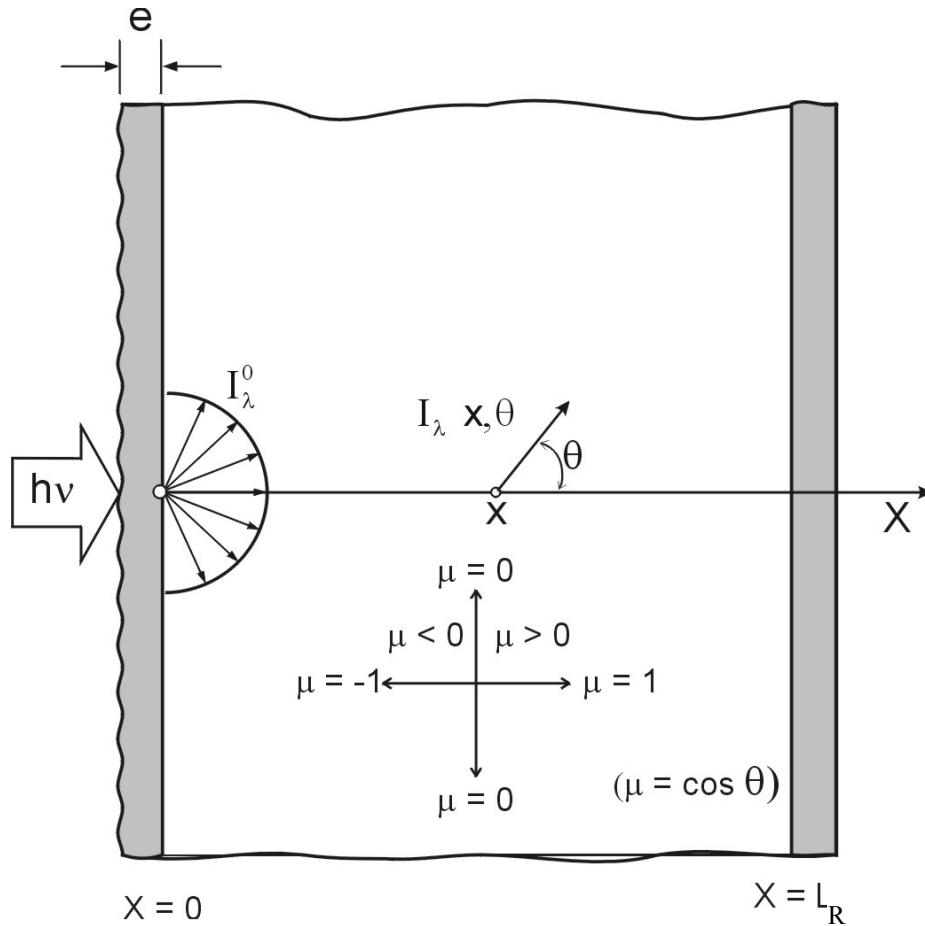


Figura 17. Modelo para el reactor unidimensional. Adaptada de [21].

La entrada de radiación difusa permite usar una condición de contorno con intensidades independientes de la dirección. Como el reactor es relativamente grueso (dando lugar a mucha absorción y “scattering”), se puede suponer que en la cara opuesta no hay reflexión con lo que no hay ingreso de radiación por dicha cara.

$I_\lambda^0$  se puede obtener de dos formas diferentes: (1) Se puede usar actinometría en la medida que se interpreten correctamente los datos experimentales y (2) Se puede usar un modelo de emisión [26-28]. En el segundo caso, el modelo calcula con los datos espectrales de la fuente y el reflector (tanto geométricos como ópticos así como la potencia de salida de la lámpara) intensidades en cualquier punto del espacio irradiado. Estas intensidades provienen de dos componentes: (i) la radiación directa desde la fuente y (ii) la radiación reflejada desde el reflector. Estas intensidades se pueden convertir en flujos que deben ser sumados sobre la cara externa del reactor. Puede ser conveniente trabajar con un valor promediado del flujo en la superficie de entrada, dado que no siempre se tendrá una irradiación perfectamente uniforme, aun para lámparas y reflectores perfectos. Para tener el valor de la intensidad en la cara interior del reactor se debe calcular o medir la transmisión compuesta de la pared

[absorción interna, reflexión en las interfaces aire-cuarzo (o vidrio) y cuarzo-agua, etc.] y luego transformar los flujos en intensidades “difusas” mediante la ecuación (101).

$$\langle q_{T,\lambda}(r,\beta) \rangle_{A_{RC}} = \frac{4}{\pi r_R^2} \int_0^{r_R} r dr \int_0^{\pi/2} d\beta \left[ \underbrace{q_{D,\lambda}(r,\beta)}_{\text{Flujos directos}} + \underbrace{q_{RF,\lambda}(r,\beta)}_{\text{Flujos reflejados}} \right]_{\text{Resultados del modelo}} \quad (101)$$

La ecuación (102) describe la condición de entrada resultante.

$$I_\lambda^0 = \frac{1}{\pi} \underbrace{Y_{R,\lambda}}_{\text{Coeficiente de Transmisión}} \langle q_{T,\lambda}(r,\beta) \rangle_{A_{RC}} \quad (102)$$

La ecuación (98) con las condiciones de contorno (99) y (100) se resuelve por el método de la ordenada discreta. La función de fase más adecuada para el dióxido de titanio es la isotrópica [ $p(\mu' \rightarrow \mu) = 1$ ]. Los coeficientes de absorción y de “scattering” se suelen suponer constantes (catalizador estable) o se deben corregir como una función del tiempo de operación. Los resultados son Intensidades Específicas monocromáticas como una función de la posición y la dirección. Con ellas se calcula la Radiación Incidente, ecuación (103), teniendo en cuenta que en el modelo unidireccional para computar las direcciones de irradiación sólo se requiere la integración en  $\mu$ .

$$G_\lambda(x) = 2\pi \int_{\mu=-1}^{\mu=1} I_\lambda(x,\mu) d\mu \quad [=] \quad \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad (103)$$

A partir de aquí se calcula la LVRPA con la ecuación (104).

$$e_\lambda^a(x) = \kappa_\lambda G_\lambda(x) \quad [=] \quad \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \quad (104)$$

En aplicaciones de procesos fotocatalíticos no existe un campo de radiación uniforme. Por ello se debe calcular el promedio en el volumen de reacción. Alfano y colaboradores (1995) [3] demostraron que en el modelo unidimensional, si la sección transversal del reactor es constante y la distribución del catalizador uniforme, el promedio en el volumen se puede simplificar a un promedio en la longitud característica de reacción, en este caso la coordenada  $x$  (ecuación (105)).

$$\langle e_\lambda^a \rangle_{V_R} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} e_\lambda^a(x) dx \quad (105)$$

La ecuación (106) da el rendimiento cuántico.

$$\Phi_\lambda^0 \Big|_T = \frac{\left\{ \frac{V_{\text{Tot}}}{V_R} \left[ \lim_{t \rightarrow 0} \left( \frac{C_i(t) - C_i(t=0)}{t - t_0} \right) \right]_{T_k} \Big|_\lambda \right\}_{\text{EXP.}}}{\left\{ \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} e_\lambda^a(x) dx \right\}_{\text{CALC.}}} \quad (106)$$

Como ejemplo de la utilización de las herramientas antes mencionadas, en combinación con resultados experimentales, se obtuvo el valor del rendimiento cuántico de la descomposición fotocatalítica de fenol que se presenta en la Tabla II, a una longitud de onda de 365 nm.

Velocidad de Reacción	VRPA	Rend. Cuántico Inicial
$\left\langle R_{\text{Hom},i}^{\text{Seudo}} \right\rangle_{V_R} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right]$	$\left\langle e_{\lambda}^a \right\rangle_{V_R} \left[ \frac{\text{einstein}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right]$	$\Phi_{\lambda}^0 \Big _T \left[ \frac{\text{mol}}{\text{einstein}} \right]$
<b>3.22 10<sup>-12</sup></b>	<b>3.14 10<sup>-11</sup></b>	<b>10.3</b>

**Tabla II.** Velocidad de reacción, VRPA y rendimiento cuántico inicial de la descomposición catalítica de fenol.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, el CONICET, la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica, la SeTCIP y el programa CYTED por sus contribuciones para la realización de este trabajo. Una mención especial a la Ing. Claudia Romani por su colaboración técnica en la edición del mismo.

## NOMENCLATURA

A	= área, m <sup>2</sup> ; también absorbancia, adimensional
a <sub>v</sub>	= área superficial de catalizador por unidad de volumen de dispersión, m <sup>-1</sup>
c	= velocidad de la luz, m s <sup>-1</sup>
C <sub>i</sub>	= concentración del componente i, mol m <sup>-3</sup>
C <sub>mp</sub>	= concentración másica de partículas, kg m <sup>-3</sup> .
D <sub>i,mez</sub>	= difusividad de un componente i en una mezcla, m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
e <sup>a</sup>	= velocidad volumétrica local de absorción de fotones, einstein m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
E	= energía radiante, einstein s <sup>-1</sup>
G	= radiación incidente, einstein s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
H	= espesor, m
h	= constante de Planck, J s
I	= intensidad específica de radiación, einstein s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> sr <sup>-1</sup>
<u>J</u>	= flujo difusivo molar, mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
k	= constante cinética, las unidades dependen de la etapa de reacción
K	= constante de equilibrio de adsorción, m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
L	= longitud, m
<u>n</u>	= vector unitario normal.
<u>N</u>	= flujo molar, mol s <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
<u>N<sub>v</sub></u>	= número de partículas por unidad de volumen, m <sup>-3</sup>
p	= función de fase, adimensional
P	= potencia de la fuente de emisión, einstein s <sup>-1</sup>
q	= flujo de radiación, einstein m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
r	= radio, m; también coordenada radial, m
r, z	= coordenadas cilíndricas, m
R	= velocidad de reacción, mol s <sup>-1</sup> m <sup>-3</sup>
s	= coordenada lineal a lo largo de la dirección Ω, m
Sg	= superficie específica, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
t	= tiempo, s

$v$	= velocidad, $\text{m s}^{-1}$
$V$	= volumen, $\text{m}^3$
$W$	= pérdida o ganancia de energía radiante, $\text{einstein s}^{-1} \text{m}^{-3} \text{sr}^{-1}$
$\underline{x}$	= vector posición, m
$x, y, z$	= coordenadas cartesianas rectangulares, m

### Letras Griegas

$\alpha$	= absorptividad molar neperiana, $\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
$\beta$	= coeficiente volumétrico de extinción, $\text{m}^{-1}$ ; también coordenada cilíndrica, rad
$\nu$	= frecuencia, $\text{s}^{-1}$
$\Phi$	= rendimiento cuántico, $\text{mol einstein}^{-1}$
$\Gamma$	= coeficiente de reflexión, adimensional
$\Omega$	= ángulo sólido, sr
$\rho$	= coordenada esférica, m; también reflectividad, adimensional
$\theta$	= coordenada esférica, rad
$\phi$	= coordenada esférica, rad
$Y$	= coeficiente de transmisión, adimensional
$\kappa$	= coeficiente volumétrico de absorción, $\text{m}^{-1}$
$\sigma$	= coeficiente volumétrico de scattering, $\text{m}^{-1}$
$\lambda$	= longitud de onda, m
$\varepsilon_L$	= fracción de volumen del líquido, adimensional
$\underline{\Omega}$	= vector unitario en la dirección de propagación, adimensional
$\mu, \eta, \xi$	= cosenos directores

### Subíndices

$\nu$	= indica dependencia con la frecuencia
$\lambda$	= indica dependencia con la longitud de onda
0	= indica condición de entrada o condición inicial
ads	= indica adsorción
Cat	= relativo al catalizador
Het	= indica reacción heterogénea
Hom	= indica reacción homogénea
$i$	= relativo a la especie $i$
in	= relativo a la radiación entrante; también relativo al radio interno.
L	= relativo a la lámpara; también indica una propiedad de la fase líquida
L-S	= indica una propiedad de la interface líquido-sólido
max	= valor máximo
min	= valor mínimo
ou	= relativo a la radiación saliente; también relativo al radio externo
R	= relativo al reactor
S	= indica una propiedad de la fase sólida
Sn	= relativo a un área envolvente de un volumen
T	= total
Tk	= indica propiedad medida en el tanque
w	= relativo a la pared del reactor

### Supraíndices

abs	= relativo a la absorción
em	= relativo a la emisión



exp = indica una forma exponencial  
 in-s = relativo al in-scattering  
 out-s = relativo al out-scattering  
 Seudo = indica sistema seudo-homogéneo  
 sup = relativo a la superficie

### Símbolos especiales

$\langle \rangle$  = indica valor promedio

### BIBLIOGRAFÍA

- [1]. R.B. Bird, W.E Stewart y E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena"; Wiley, New York, 1960.
- [2]. A.E. Cassano y O.M. Alfano, *Catal. Today*, **58(2-3)**, 167-197 (2000).
- [3]. O.M. Alfano, A.C. Negro, M.I. Cabrera y A.E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 488-499 (1995).
- [4]. A.E. Cassano, C.A. Martín, R.J. Brandi y O.M. Alfano, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 2155-2201 (1995).
- [5]. O.M. Alfano, M.I. Cabrera y A.E. Cassano, *J. Catal.*, **172**, 370-380 (1997).
- [6]. M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.C. Negro y A.E. Cassano, *J. Catal.*, **172**, 380-390 (1997).
- [7]. M.A. Clariá, H.A. Irazoqui y A.E. Cassano, *AIChE J.*, **34**, 366-382 (1988).
- [8]. G. Spadoni, E. Bandini y F. Santarelli, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 517-524 (1978).
- [9]. C. Stramigioli, G. Spadoni y F. Santarelli, *Int. J. Heat Mass Transfer.*, **21**, 660-662 (1978).
- [10]. R.J. Brandi, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 2817-2827 (1999).
- [11]. R.L. Romero, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3094-3109 (1997).
- [12]. R.L. Romero, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering*, Setiembre de 2001, Santa Fe, Argentina, (en prensa).
- [13]. H.A. Irazoqui, J. Cerdá y A.E. Cassano, *AIChE J.*, **19**, 460-467 (1973).
- [14]. J. Cerdá, J.L. Marchetti y A.E. Cassano, *Lat. Am. J. Heat and Mass Transfer.*, **1**, 33-63 (1977).
- [15]. R. Siegel y J.R. Howell, "Thermal Radiation Heat Transfer", 3ra edición. Hemisphere, Washington, 1992.
- [16]. R.J. Brandi, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Litoral, Argentina, 1998.
- [17]. R.E. Bird y C. Riordan, *J. Climate Appl. Meteor.*, **25**, 87-97 (1986).
- [18]. D.T. Reindl, W.A. Beckman y J.A. Duffie, *Solar Energy*, **45**, 9-17 (1990).
- [19]. G.H. Rossetti, E.D. Albizzati y O.M. Alfano, *Ind. Eng. Chem.*, **37(9)**, 3592-3601 (1998).
- [20]. M.N. Ozisik, "Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection", Wiley, New York, 1973.
- [21]. M.I. Cabrera, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *J. Phys. Chem.*, **100**, 20043-20050 (1996).
- [22]. J.J. Duderstadt y R. Martin, "Transport Theory", Wiley, New York, 1979.
- [23]. R.J. Brandi, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 3169-3174 (1996).
- [24]. M.G. Chiovetta, R.L. Romero y A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 1631-1638 (2001).
- [25]. R.J. Brandi, O.M. Alfano y A.E. Cassano, *Environ. Sci. Technol.*, **34(12)**, 2623-2630 (2000).
- [26]. O.M. Alfano, R.L. Romero y A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, 2119-2127 (1985).
- [27]. O.M. Alfano, R.L. Romero y A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1155-1161 (1986).
- [28]. O.M. Alfano, R.L. Romero, C.A. Negro y A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1163-1169 (1986).