

**DISEÑO Y EVALUACIÓN ECONÓMICA DE UN SISTEMA DE REACCIÓN
FOTOCATALÍTICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN
DE AGUAS RESIDUALES**

DIEGO ALEXANDER CAMARGO PATIÑO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2005**

**DISEÑO Y EVALUACIÓN ECONÓMICA DE UN SISTEMA DE REACCIÓN
FOTOCATALÍTICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN
DE AGUAS RESIDUALES**

DIEGO ALEXANDER CAMARGO PATIÑO

Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico

**Directora
SONIA GIRALDO
Ph.D. INGENIERO QUÍMICO**

**Codirector
JULIO ANDRES PEDRAZA
INGENIERO QUÍMICO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO – QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

TITULO: * DISEÑO Y EVALUACIÓN ECONÓMICA DE UN SISTEMA DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.

Autor: D.A. CAMARGO**

Palabras claves: Placa plana, CPC, Fotocatálisis, heterogénea, oxidación, absorción, óxido de titanio.

Resumen:

Se recopilaron las bases que permitieron simular el funcionamiento de dos sistemas de reacción fotocatalítica Placa plana y CPC que puedan ser escalados a nivel de campo, y a su vez proporcionen soluciones a la contaminación en aguas residuales con cianuro generadas en el distrito minero de Vetas y California. Se basó en la fotocatálisis heterogénea, una tecnología avanzada de oxidación (TAOs), capaz de producir cambios químicos profundos en los contaminantes, la cual se fundamenta en la absorción directa de radiación solar (UV) por el fotocatalizador dióxido de titanio (TiO_2), que en la región interfacial entre éste y la solución da lugar a reacciones de oxidación por radicales hidroxilo OH^* del CN^- a cianato (CNO^-). Se realizó la revisión de conceptos físico químicos y de radiación solar para cada módulo y determinar su modelo matemático a simular utilizando como herramienta de programación Microsoft Excel. Con base en el módulo simulado, se dimensionó el sistema para la degradación de CN^- y finalmente realizar su costo de inversión. Se observó que los sistemas son ineficientes en la degradación de CN^- , pero comparándolos, el CPC presenta mayor rendimiento y aplicabilidad, implicando costos adicionales para retirar el TiO_2 del agua tratada. Se recomienda realizar investigaciones con el objeto de incrementar el intervalo de absorción del catalizador para aprovechar una región más amplia, del espectro solar (visible) y hacer más atractiva esta tecnología.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Directora: Sonia Giraldo. Codirec Julio Pedraza.

Title: * DESIGN AND ECONOMIC EVALUATION OF A PHOTOCATALYTIC REACTION SYSTEM WATERWASTE DECONTAMINATION.

Author: D.A. CAMARGO **

Keywords: Flat bed, CPC, photocatalysis, Heterogeneous, oxidation, absorption, titanium oxide.

Abstract.

The bases which allowed to simulate the functioning of two flat bed and CPC photocatalytic reaction systems, that could be scaled on a field level were compiled, and the same time provide solutions to the contamination in water waste with cyanide generated in the mining district of Vetas and California. It was based on the heterogeneous photocatalysis, an advanced oxidation technology (TAOS), able to produce deep chemical changes in the contaminants; it lays its foundations in the direct absorption of the solar radiation (UV) by the titanium oxide photocatalytic converter (TiO_2). In the interfacial region between this one and the solution, it leads to reactions of oxidations by hydroxyl radicals (OH^*) of cyanide (CN^-) to cyanate (CNO^-). It was performed the revision of physicochemical and solar radiation concepts for each module, and determine its mathematic model to simulate, it using as a programming tool Microsoft Excel. Based on the simulated module, the system for the CN^- degradation was measured; finally to realize its investment cost. It was observed that the system are inefficient in the CN^- degradation, but if we compare them, the CPC presents a better efficiency and applicability, implying additional cost to remove the TiO_2 of the decontaminated water. It is recommended to perform some research to increase the absorption intervals of the photocatalytic to take advantage of a wider region of the (visible) solar spectrum, and makes this technology more attractive.

* Graduation project

** Physicochemical faculty. School of Chemical engineering. Director: Sonia Giraldo

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	13
2. CONCEPTOS TEÓRICOS	15
2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	15
2.2. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATÁLISIS	19
2.2.1. pH de la solución	19
2.2.2. Características del catalizador	19
2.2.3. Intensidad de la radiación	21
2.2.3.1. Fuente de iluminación solar	22
2.2.3.2. Radiación solar sobre una superficie	24
2.2.3.3. <i>Radiación reflejada</i>	26
2.2.4. Temperatura	27
2.2.5. Diseño del reactor	27
2.2.6. Naturaleza y modelo cinético	27
2.3. REACTORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS	29
2.3.1. Reactores cilindro-parabólicos (PTCs)	30
2.3.2. Reactores solares sin concentración	31
2.3.2.1. Reactor de placa plana o cascada	31
2.3.2.2. Reactores de placa plana hueca	32
2.3.3. Reactor tubulares	33
2.3.2.4. Reactor Cilindro-parabólicos compuestos (CPCs)	34
2.3.3. EFICIENCIA DEL REACTOR	34
3.1. INTRODUCCIÓN	37
3.2. METODOLOGÍA	37
3.3. MODELADO DE UN REACTOR FOTOCATALITICO	38
3.3.1. ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA (ETR)	39
3.3.2. ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN (Modelo Cinético)	43
3.3.3. REACTOR DE PLACA PLANA	44

3.3.3.1. VELOCIDAD VOLUMÉTRICA DE ABSORCIÓN DE FOTONES	45
3.3.3.2. ECUACIONES DE MOVIMIENTO	47
3.3.3.3. ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR DEL CONTAMINANTE	48
3.3.4. REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO	48
3.3.4.1. VELOCIDAD VOLUMÉTRICA DE ABSORCIÓN DE FOTONES	50
3.3.4.2. VELOCIDAD MEDIA	53
3.3.4.3. ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR DEL CONTAMINANTE	53
3.3.5. EVALUACIÓN DEL MODELO PLANTEADO	54
4. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DEL DISEÑO PARA DEGRADAR EL ION CIANURO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE UNA MINA PATRÓN	44
4.1. INTRODUCCIÓN	44
4.2. PRE TRATAMIENTO: ALMACENAMIENTO DE AGUA A TRATAR	45
4.3. SISTEMA DE REACCION DE PLACA PLANA	46
4.3.1. PARAMETROS DEL REACTOR DE PLACA PLANA	47
4.3.1.1. Rendimiento cuántico	48
4.3.1.2. Catalizador en las superficie	49
4.3.1.3. Flujo volumétrico	49
4.3.1.4. Flujo de radiación solar	51
4.3.2. EVALUACIÓN DEL MODELO	51
4.3.3. <i>APLICACIÓN DEL MODELADO OBTENIDO PARA LA DEGRADACIÓN DE CIANURO GENERADO POR UNA MINA PATRON</i>	52
4.3.4. ANÁLISIS ECONÓMICO	54
4.4. SISTEMA DE REACCIÓN CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO	56
4.4.1. PARAMETROS DEL DISEÑO	57
4.4.1.1. Rendimiento cuántico	58
4.4.1.2. Flujo volumétrico	58
4.4.1.3. Diámetro y concentración de catalizador	59
4.4.1.4. Flujo de radiación solar	60
4.4.2. EVALUACIÓN DEL MODELO	61

4.4.3. APLICACIÓN DEL MODELADO OBTENIDO PARA LA DEGRADACIÓN DE CIANURO GENERADO POR UNA MINA PATRON	64
4.4.4. ANÁLISIS ECONÓMICO	65
4.4.5. SISTEMA DE BOMBEO	66
5. CONCLUSIONES	67
6. RECOMENDACIONES	68
7. BIBLIOGRAFÍA	69
8. ANEXOS	72

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar[2]. Pág.15
- Figura 2.2.** Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación [1]. Pág.16
- Figura 2.3.** Estructura cristalina del (a) anatasa y (b) rutilo según programa Visual Crystal Information System. Version 2.1 (1999) por K. Brandenburg, Diamond [1]. Pág.20
- Figura 2.4.** Propiedades ópticas de catalizadores.(coeficiente de absorción específico) Adaptada de [1-2]. Pág.20
- Figura 2.5.** Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación. Pág.21
- Figura 2.6.** Espectros terrestre [ASTM, 1987a y 1987b] y extraterrestre [Thekaekara, 1973] de la irradiación solar directa. La absorción de la radiación por parte de diversas sustancias de la atmósfera reduce la radiación sobre la superficie terrestre en determinadas longitudes de onda [5] Pág.23
- Figura 2.7.** (a)Angulo cenital, pendiente y acimut de la superficie (b) radiación directa sobre una superficie inclinada (c) radiación directa sobre un superficie horizontal [3]. Pág.24
- Figura 2.8.** Reflectancia espectral de diferentes metales electro-depositados al vacío [1,4]. Pág.26
- Figura 2.9.** Colector cilindro-parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la PSA [10]. Pág.30
- Figura 2.10.** Instalación experimental de un colector de placa plana utilizado por el ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemania) en las instalaciones de la PSA[10]. Pág.32
- Figura 2.11.** Instalación experimental de un colector de placa plana hueca construido a partir de materiales plásticos [10]. Pág.32
- Figura 2.12.** Colector tubular experimental desarrollado por NREL (National Renewable Energy Laboratory, Denver, USA). Foto por cortesía de NREL (USA) [10]. Pág.33

Figura 2.13. Radiación solar reflejada en un colector CPC. Toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor si el ángulo de incidencia es menor del ángulo de aceptación del CPC. Pág.34

Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología seguida en el proyecto. Pág. 37

Figura 3.2. Diagrama de flujo del modelo matemático para el diseño de dos reactores fotocatalíticos. Pág. 39

Figura 3.3. Radiación directa, difusa y reflejada por la tierra para una superficie inclinada [3]. Pág. 40

Figura 3.4. Diagrama de flujo a seguir para determinar la ecuación de transferencia radiativa para una superficie inclinada o área de apertura de colector. Pág. 43

Figura 3.5. (a) Esquema simplificado de la radiación solar que llega a una superficie inclinada (reactor de placa-plana). (b) sección amplificada de un reactor de placa-plana que entra radiación. Pág. 45

Figura 3.6. Diagrama de flujo para determinar la velocidad volumétrica de absorción de fotones para un reactor de placa plana. Pág. 46

Figura 3.7. Esquema simplificado de la radiación solar que llega a un reactor cilindro parabólico compuesto. - - - S_{colector} Área de apertura del CPC(m²).

Pág.49

Figura 3.8. Distribución de radiación con radiación incidente con ángulos: (a) Entre 45° y 30° (hora solar 09:00 - 10:00). (b) Entre 30° y 15° (hora solar entre 10:00 y 11:00). (c) Entre 15° y 0° (hora solar entre 11:00 y 12:00) [4, 16].

Pág.50

Figura 3.9. Geometría y partes de un sistema CPC, con tubo de vidrio y colector de aluminio. Pág. 51

Figura 3.10. Diagrama de flujo utilizado para determinar el rendimiento cuántico de un reactor de placa -plana. Pág. 55

Figura 4.1. Diagrama de flujo de una planta de beneficio típica del distrito minero Vetas- California. Pág. 46

Figura 4.2. Variación de la concentración de cianuro en las arenas con respecto a la cantidad de agua de lavado [37]. Pág. 50

Figura 4.3. Diagrama simplificado de un sistema de reacción de placa plana, reactor (placa de vidrio recubierta de TiO_2), Módulo (Reactor + soporte metálico) y sistema (n módulos + sistema de bombeo). Pág. 47

Figura 4.4. Eliminación del ion CN^- (200 mg/l) al variar el rendimiento cuántico en un reactor de placa-plana de 1 m de ancho x 1 m de largo para un flujo volumétrico de 4 l/h, Radiación promedio 340 W/m^2 , Radiación UV (300-390nm) 22 W/m^2 . Pág. 48

Figura 4.5. Eliminación del ion CN^- (200 mg/l) al variar la cantidad de TiO_2 (g/m^2) en la superficie catalítica en un reactor de placa-plana de 1 m de ancho x 1 m de largo para un flujo volumétrico de 4 l/h y rendimiento cuántico de 10. Pág. 49

Figura 4.6. Variación de la concentración del ion CN^- (200 mg/l) a lo largo del eje longitudinal del reactor de placa plana para diferentes flujos volumétricos (2 –7 l/h) de 1 m de ancho x 1 m de largo, Radiación promedio 340 W/m^2 , Radiación UV (300-390nm) 22 W/m^2 y rendimiento cuántico de 10. Pág. 50

Figura 4.7. Influencia del flujo de radiación solar ($300\text{--}400 \text{ W/m}^2$) sobre la degradación del ion CN^- (200 mg/l) a lo largo del eje longitudinal del reactor de placa plana de 1 m de ancho x 1 m de largo y rendimiento cuántico de 10. Pág. 51

Figura 4.8. Influencia del flujo volumétrico en la degradación de DCA^- utilizando el modelo simulado en Excel para un módulo de placa-plana, con un rendimiento cuántico de 2.6. Pág. 52

Figura 4.9. Vistas preliminares del módulo obtenido para un sistema de placa-plana. Pág. 52

Figura 4.10. Variación de la concentración del ion CN^- (345 mg/l) a lo largo del eje longitudinal del reactor de placa plana para diferentes flujos de radiación solar ($300\text{--}400 \text{ W/m}^2$) de 1 m de ancho x 1 m de largo y rendimiento cuántico de 2.5. Pág. 54

Figura 4.11. Diagrama simplificado de un sistema de reacción Cilindro parabólico compuesto, reactor (Tubo de vidrio + colector), Módulo (Reactor + soporte metálico) y sistema (n módulos + sistema de bombeo, inyección de TiO_2 y aire). Pág. 56

Figura 4.12. Eliminación del ion CN^- al variar el rendimiento cuántico en un módulo que contiene 8 reactores CPC de 2 in de diámetro x 1.5 m de largo para un flujo volumétrico de 3600 l/h. Pág. 58

Figura 4.13. Efecto que tiene la concentración de catalizador sobre la degradación del ion cianuro en un módulo, $Q = 3600 \text{ l/h}$ para un flujo de radiación de 340 W/m^2 . Pág. 59

Figura 4.14. Influencia del flujo de radiación solar ($300 - 400 \text{ W/m}^2$) sobre la degradación del ion CN^- (345 mg/l) a lo largo del módulo $Q = 3600 \text{ l/h}$ y rendimiento cuántico de 22. Pág. 60

Figura 4.15. Degradación del CN^- utilizando el modelo simulado en Excel para un sistema CPC existente en la Plataforma solar de Almería en España [19,21]. Pág. 62

Figura 4.16. Esquema del Modulo propuesto (a). Vista superior (b). Vista lateral izquierda (c). Vista frontal (d.) Sección ampliada de la unión entre reactores (PVC). Pág. 63

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Bandeja de datos de entrada para un modelo de reacción de placa plana simulado en Excel. Pág. 48

Tabla 4.2. variaciones del flujo volumétrico y capacidad máxima con el porcentaje de CN^- removido durante una pasada por un reactor de placa de 1 m de ancho x 1 m de largo, Radiación 340 W/m^2 , rendimiento cuántico de 10 en 8 horas de trabajo $C_{\text{co}} 200 \text{ mg/l}$. Pág. 50

Tabla 4.3. Información general de un reactor de placa plana existente en la región de Brasil (Universidad Estadual de Campinas)[19,21]. Pág. 51

Tabla 4.4. Coeficientes y tipos de radiación para longitud de onda entre 300 –390 nm. En el modulo de 1 m de largo x 1 m de ancho para una radiación de 350 W/m^2 ubicado en la región de vetas. Pág. 53

Tabla 4.5. Costo de instalación en pesos de un modulo de reacción fotocatalítico de placa-plana. Pág. 55

Tabla 4.6. Costo de instalación del sistema de reacción fotocatalítico de placa-plana. Pág. 55

Tabla 4.7. Costo de inversión del sistema de reacción fotocatalítico de placa-plana. Pág. 55

Tabla 4.8. *Bandeja de datos de entrada para un modelo de reacción de CPC simulado en Excel.* Pág. 57

Tabla 4.9. Porcentaje de cianuro removido durante un recorrido por el modulo para diferentes flujos volumétricos que contiene 8 reactores CPC de 2 in de diámetro x 1.5 m. Pág. 58

Tabla 4.10. *Porcentaje de cianuro removido durante un recorrido por el modulo al modificar el diámetro del reactor para un flujo de 3000 l/h.* Pág. 59

Tabla 4.11. Información general de un reactor CPC existente en la Plataforma solar de Almeria en España[19,21]. Pág. 61

Tabla 4.12. *Intensidades de radiación en el modulo diseñado con sus respectivos coeficientes de radiación, ETR, VVAF, para cada longitud de onda entre 300 –390 nm.* Pág. 64

Tabla 4.13. Numero de módulos necesarios para eliminar el 98% del cianuro para diferentes volúmenes de agua a tratar y concentración inicial durante un día de operación. Pág. 64

Tabla 4.14. Estimación del costo de fabricación de un modulo CPC en pesos. Pág. 65

Tabla 4.15. Estimación del costo del sistema de bombeo CPC en pesos. Pág. 65

Tabla 4.16. Estimación del costo de inversión de un sistema CPC. Pág. 65

1. INTRODUCCIÓN

Parte del agua potable que se consume en el municipio de Bucaramanga es suministrada por el río surata, esta agua posee en algunas concentraciones contaminantes indeseables, como es el cianuro libre, el cual en dosis altas resulta nocivo para la salud humana.

Esta contaminación es ocasionada por los distritos mineros de vetas y California en donde cuales se realizan las labores mineras en forma rudimentaria y no se tiene en cuenta las consecuencias que el mal manejo de sus residuos puede en este momento acarrear a la población.

Al realizar la lixiviación para la extracción de oro quedan arenas ricas en mineral de oro y excedentes de cianuro; estas son depositadas o arrojadas directamente a las quebradas sin ningún control. El cianuro libre contenido en las arenas se disuelve y es arrastrado por las quebradas que posteriormente llegan al río Surata. En los últimos años, la aplicación de la catálisis en la eliminación de contaminantes en aire y aguas ha cobrado gran interés; en particular, las tecnologías basadas en la degradación fotocatalítica de contaminantes del agua, es una herramienta de reciente desarrollo para brindar soluciones a problemas que se presentan en Latinoamérica. Estas tecnologías incluyen la desinfección de agua para comunidades poco desarrolladas hasta el tratamiento de efluentes de procesos industriales.

De manera creciente se está recurriendo al uso de las llamadas tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), las cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios químicos profundos en los contaminantes, transformándolos en sustancias fácilmente biodegradables. Entre estas tecnologías se encuentra la fotocatalisis heterogénea, la cual es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, que en la región interfacial entre éste y la solución da lugar a reacciones de degradación o de oxidación de los contaminantes sin que el

fotocatalizador sufra cambios químicos. Entre los contaminantes que se pueden degradar por fotocatálisis se encuentran sustancias orgánicas (pesticidas y compuestos fenólicos), iones inorgánicos (aniones y cationes), metales pesados, bacterias y microorganismos. La fotocatálisis heterogénea es una buena alternativa para el tratamiento de descontaminación cuando hay concentraciones bajas varios cientos de mg/l (por ejemplo efluentes de los procesos mineros e industriales).

Para la purificación de agua por medio de la fotocatálisis heterogénea el semiconductor más útil es el dióxido de titanio (TiO_2), el cual tiene la propiedad de formar oxidantes altamente reactivos (radicales hidroxilo OH^-) por excitación con radiación ultravioleta; así mismo presenta estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el UV-cercano (UV-A).

El diseño del sistema de reacción fotocatalítico para la descontaminación de aguas residuales a realizar por el CICAT constituye un prototipo de ingeniería química medio ambiental mente benigno, cuya posible aplicación en el distrito de Vetas y California favorecerá la degradación de cianuro presente en las arenas residuales antes de ser arrojadas a las quebradas y por tanto un gran aporte para orientar esfuerzos en el equilibrio ambiental con el desarrollo socio económico en nuestra región.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

La fotocatalisis es una de las diversas tecnologías existentes para el tratamiento de aguas contaminadas que pertenece a las denominadas tecnologías avanzadas de oxidación. La Figura 2.1 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para la degradación de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis [1]. En la actualidad, la degradación fotocatalítica de la mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua ha sido estudiada, la lista incluye, entre otros detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica [1].

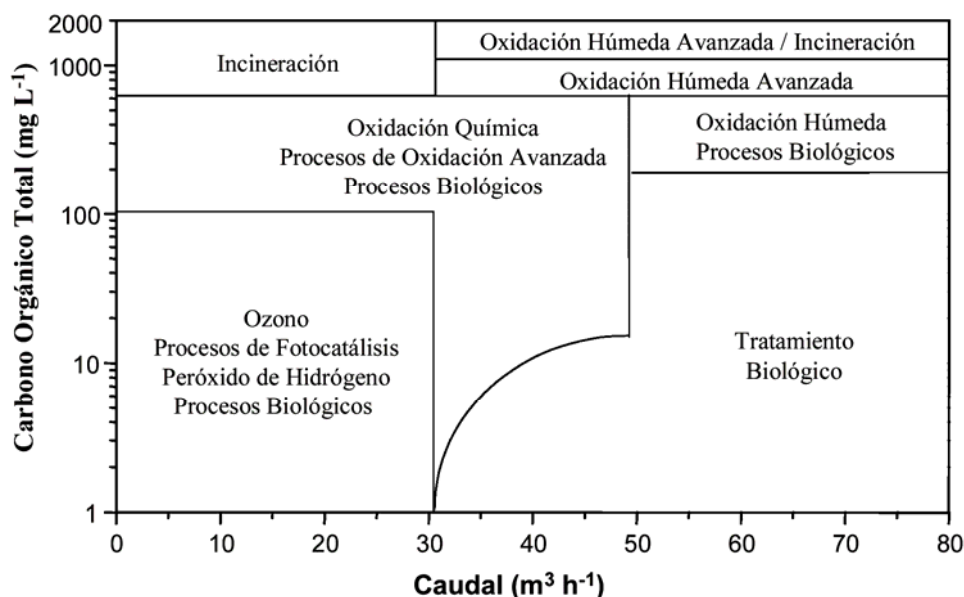


Figura 2.1. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar [2].

2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la

región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [1]:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La figura 2.2 [1] esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el intervalo de los ns; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa en forma de calor. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

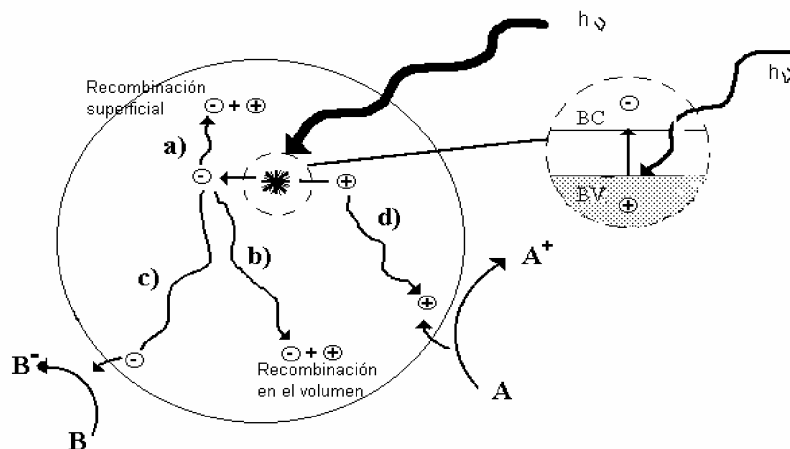


Figura 2.2. Procesos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito bajo iluminación [1].

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de Hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cuál presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

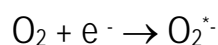
La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 2.2 [1] se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfase: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor [1].

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz

visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico se han intentado diversas estrategias como la modificación del semiconductor, el uso de un sistema de semiconductores acoplados y el uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos.

La aplicación del dióxido de titanio en los procesos fotocatalíticos ha alcanzado una elevada madurez tecnológica. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química por la recombinación electrón-hueco, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son elevados en muchos casos.

Los huecos, después de migrar a la superficie interactúan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH^- adsorbidos, generando radicales OH^* y/o otros radicales [1]. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:



La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales [1].

2.2. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES POR FOTOCATALÍISIS

2.2.1. pH de la solución. Normalmente, el proceso de fotocatalíisis es más eficiente en medio ácido ($3 < \text{pH} < 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del fotocatalizador y la forma química del compuesto a degradar, y esto se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la posible floculación o reagrupamiento de las partículas del catalizador [1].

2.2.2. Características del fotocatalizador. Son características ventajosas de un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas, estabilidad térmica y bajo costo. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos.

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo. La Figura 2.3 muestra las estructuras cristalinas de la anatasa y del rutilo, que contienen átomos de titanio hexacoordinados y átomos de oxígeno tricoordinados [1].

La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón [1].

Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido sometido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como órgano metálicos.

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.

2.2.3. Intensidad de la radiación. La Figura 2.5 [1] muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación.

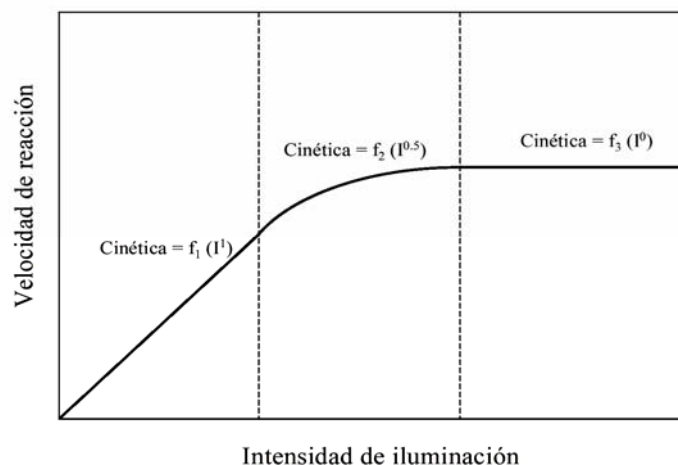


Figura 2.5. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

La radiación monocromática es la que se emite a una determinada longitud de onda, y la radiación policromática es la que se emite de manera continua en un intervalo de longitud de onda. 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.

2.2.3.1. Fuente de iluminación solar

Debido a que una de las claves de todo proceso fotocatalítico heterogéneo, es la existencia de una fuente de radiación ultravioleta, es de especial interés tratar el tema de la radiación solar, tanto de forma general como en su componente UV, que es la que más interesa desde el punto de vista astrofísico, la radiación solar UV puede ser: cercana (380 a 300 nm), media (300 a 200 nm), lejana (200 a 100 nm) y extrema (100 a 40 nm). Desde un punto de vista fotobiológico, la radiación UV se divide en tipo A (rango de 400 a 315 nm), tipo B (rango de 315 a 290 nm) y tipo C (radiación de longitud de onda menor de 290 nm) [4].

A partir del conocimiento de la naturaleza y las características de la radiación solar se pueden extraer importantes conclusiones de utilidad para la mejor comprensión y valoración de los procesos fotocatalíticos. Toda la energía que proviene del Sol, la tierra recibe una potencia de 1.7×10^{14} kW, supone 1.5×10^{18} kWh cada año (ver figura 2.6.). La radiación solar que alcanza la superficie terrestre, sin ser absorbida o desviada, se denomina *radiación directa*, la que alcanza la superficie de la Tierra pero que ha sido desviada es la *radiación difusa* y la suma de ambas es la *radiación global*. Las medidas realizadas demuestran que la parte UV del espectro solar representa entre un 3.5 % y un 8 % de la total, la radiación solar UV (longitudes de onda desde 285 a 385 nm) da cuenta solamente del 2-3% de la energía total del espectro de la luz solar directa, pero alcanza el 4-6% cuando se considera el espectro de la luz solar global (radiación directa más difusa). Debido a la absorción que efectúa la capa de ozono conjuntamente con otros elementos como el O, N, O₂ y N₂, cuando la radiación solar alcanza la estratosfera, la atmósfera terrestre absorbe toda la radiación por

debajo de 200 nm. Posteriormente la atmósfera absorbe fuertemente radiación entre 200 y 300 nm y mucho más débilmente entre 300 y 335 nm. Debido a ello, la radiación UV existente sobre la superficie terrestre es fundamentalmente de tipo A con una componente muy pequeña del tipo B y nada del C. La componente difusa alcanza valores más elevados que la fracción visible de la luz solar, debido a que las nubes filtran en un grado elevado la radiación visible pero parcialmente la ultravioleta. La explicación de este fenómeno se encuentra en que el vapor de agua atmosférico no posee capacidad de absorción sobre la radiación UV y entonces cuando los fotones UV son interceptados por las partículas de agua de las nubes, sufren simplemente un cambio en su trayectoria como resultado de un choque entre ambos. Como consecuencia el número de choques por cada fotón es reducido, todo o gran parte de la radiación UV directa se va transformando en radiación UV difusa sobre la superficie terrestre de forma que la radiación UV global no se ve sensiblemente reducido [3-7].

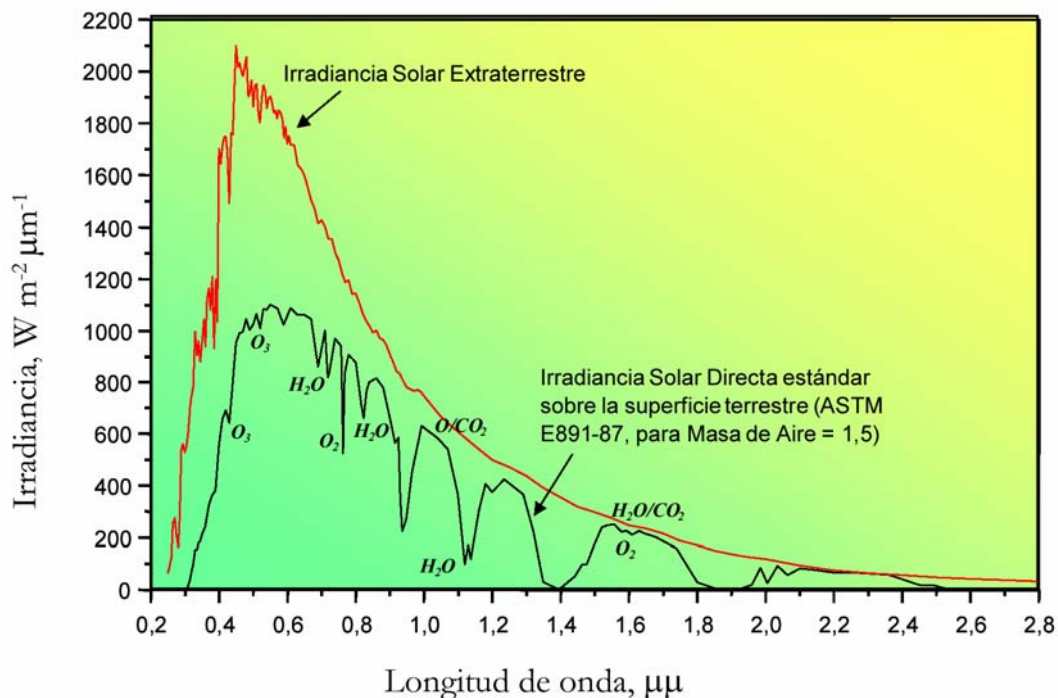


Figura 2.6. Espectros terrestre [ASTM, 1987a y 1987b] y extraterrestre [Thekaekara, 1973] de la irradiación solar directa. La absorción de la radiación por parte de diversas sustancias de la atmósfera reduce la radiación sobre la superficie terrestre en determinadas longitudes de onda [5].

2.2.3.2. Radiación solar sobre una superficie

El flujo de fotones sobre una superficie determinada depende no solo de la radiación que exista, si no de la orientación que tenga la superficie en cuestión respecto de la dirección de propagación de la radiación.

La radiación es máxima sobre un plano que este en posición normal a la dirección de propagación de la radiación (es decir que le de “de frente “). La intensidad de radiación dependerá pues, del ángulo que forma la normal de la superficie, respecto de la dirección de propagación de la radiación, este ángulo se conoce con el nombre de **ángulo de incidencia Θ** que se determina por medio de la ecuación 2.1 [3-7].

$$\begin{aligned} \cos\theta = & \text{sen}\delta \text{sen}\phi \cos\beta - \text{sen}\delta \cos\phi \text{sen}\beta \cos\gamma \\ & + \cos\delta \cos\phi \cos\beta \cos\omega + \cos\delta \text{sen}\phi \text{sen}\beta \cos\gamma \cos\omega \\ & + \cos\delta \text{sen}\beta \text{sen}\gamma \text{sen}\omega \end{aligned} \quad (2.1)$$

Como el Sol describe un movimiento aparente a lo largo del día (de oriente a occidente), y otro a lo largo del año (de sur a norte y viceversa), el valor del ángulo varía con la fecha y la hora además de hacerlo con la orientación del plano, con su inclinación respecto a la horizontal y con la latitud geográfica del lugar donde se encuentra el plano en cuestión. Para analizar esta relación emplearemos la siguiente nomenclatura mostrada en la figura 2.7.

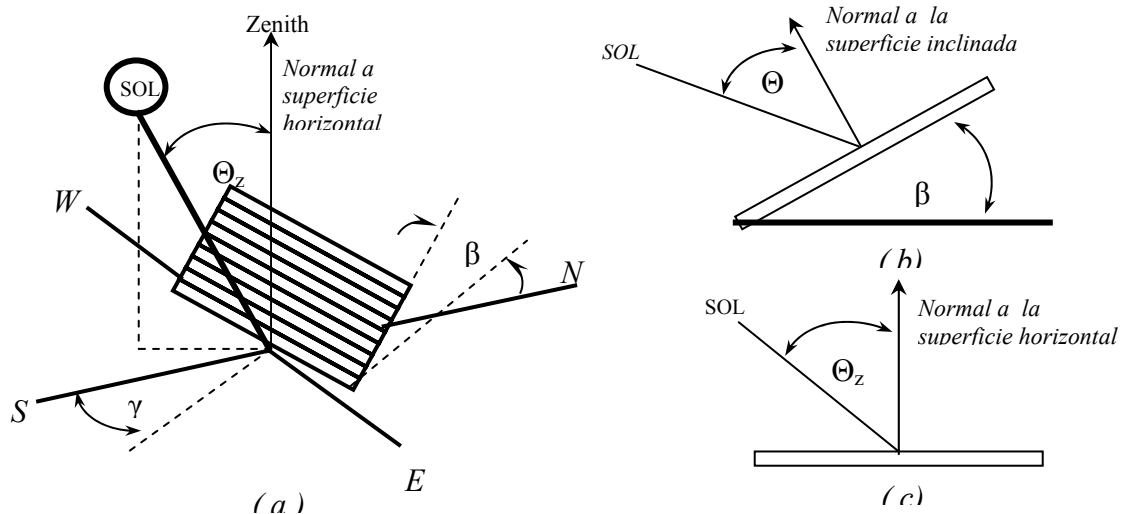


Figura 2.7. (a)Angulo cenital, pendiente y acimut de la superficie (b) radiación directa sobre una superficie inclinada (c) radiación directa sobre un superficie horizontal [3].

En la mayoría de las aplicaciones de la ecuación 2.1, la única variable a lo largo del día es el ángulo horario.

ϕ (**Phi**) Simboliza la latitud geográfica, la posición angular del lugar en donde se encuentre el plano en cuestión.

δ (**Delta**) Declinación solar, la posición angular del sol al mediodía solar, respecto del plano del ecuador, positivo hacia el norte. La declinación es máxima en el solsticio de verano ($23^\circ 27'$) y mínima en el solsticio de invierno ($-23^\circ 27'$).

Se determina para un día del año con la ecuación de Cooper (1969) n (días) [3,4]:

$$\delta = 23.45 * \text{sen} \left(\frac{360(284 + n)}{365} \right) \quad 1 < n < 365 \quad (2.2)$$

β (**Beta**) Pendiente del plano sobre el cual incide la radiación, esto es, su inclinación respecto de la horizontal. En el intervalo $0 < \beta < 90$, la superficie "ve" hacia arriba.

Para una superficie horizontal, $\beta = 0$, lo cual implica que $\text{sen } \beta = 0$ mientras que $\text{cos } \beta = 1$. En estas condiciones, desaparece el segundo, cuarto y quinto termino de la ecuación 2.1, con lo que se obtiene la ecuación 2.3.

$$\text{cos } \theta_z = \text{sen } \delta \text{sen } \phi + \text{cos } \delta \text{cos } \phi \text{cos } \omega \quad (2.3)$$

En donde θ_z representa el ángulo de la posición del sol respecto de la vertical (que es la normal al plano en cuestión), que se conoce con el nombre de ángulo cenital, ver figura 2.7.

γ (**Gamma**) Acimut de la superficie, el ángulo que forma la normal a la superficie, respecto del meridiano local. $\gamma = 0$ corresponde al sur. Hacia el este se consideran valores negativos y hacia el oeste positivos.

ω (**Omega**) ángulo horario, es el desplazamiento angular del Sol, al este o al oeste del meridiano local, debido a la rotación de la Tierra a la velocidad angular de 15° por hora (360° en 24 horas). Negativo por la mañana y positivo por la tarde.

2.2.3.3. Radiación reflejada

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 el sol. Esta superficie tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de esta y evitar pérdidas innecesarias, debiendo estar compuesta por un material que sea altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta. Los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectividad (radiación reflejada / radiación incidente) en el visible, pero no así en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, siendo la mejor opción en este caso la utilización de espejos con base en aluminio (Figura 2.9). Además, el vidrio utilizado normalmente como cubierta protectora de los espejos convencionales no es adecuado ya que absorbe también parte de la radiación UV que lo atraviesa, lo que ocurre doblemente ya que la luz lo traspasa dos veces en su camino, hacia y desde la superficie metalizada[1,4].

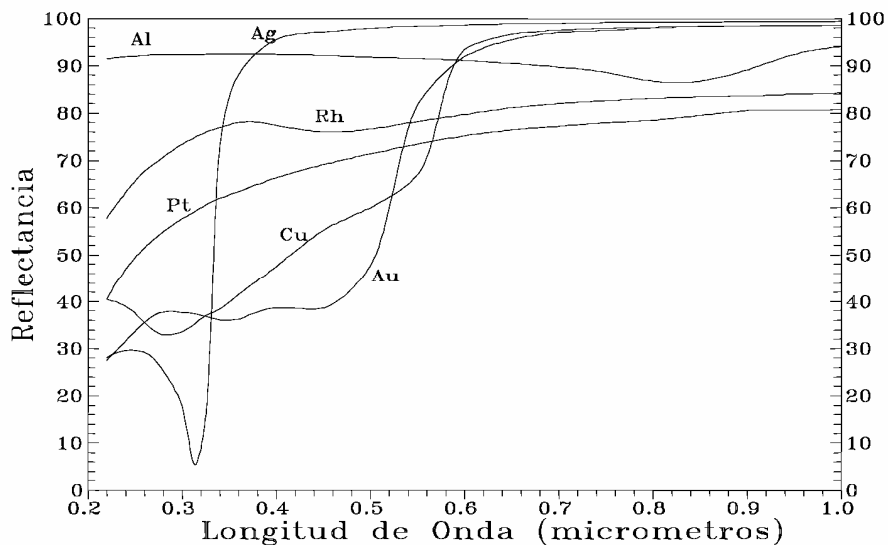


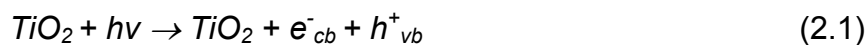
Figura 2.8. Reflectancia espectral de diferentes metales electro-depositados al vacío [1,4].

2.2.4. Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar [1].

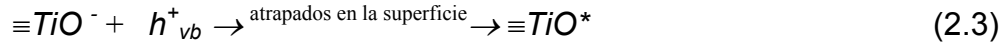
2.2.5. Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo [1, 9, 10].

2.2.6. Naturaleza y modelo cinético. Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood [15]. Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación cinética, que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla. 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 se tomará un modelo: la oxidación del ion cianuro (CN⁻). Es una de las reacciones más frecuentemente estudiadas debido a la aguda toxicidad de los iones cianuro, en la mayoría de los casos, el cianato se encuentra como el producto de la oxidación y este puede ser también oxidado en la superficie del TiO₂ para producir nitrato y carbonato. El esquema sencillo y muy limitado se presenta a continuación [1, 11, 12, 13, 14].

El primer paso después de la absorción de la radiación por el fotocatalizador es la generación del par hueco electrón, solo se considera la oxidación del contaminante vía radical hidroxilo ya que es un agente oxidante fuerte.



El paso determinante del proceso fotocatalítico es hipotéticamente la reacción entre los radicales OH^* y el ion cianuro sobre la superficie del catalizado



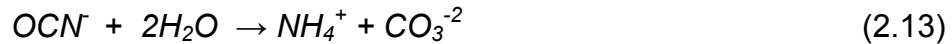
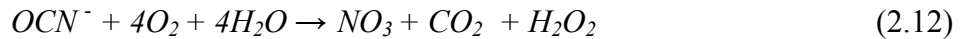
Como el oxígeno es adsorbido actúa como una trampa de electrones así evitando la recombinación del par hueco–electrón.



En fase acuosa y en presencia de oxígeno el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones).



La concentración de radicales OH^* depende de la fracción de sitios alcanzados por el O_2 .



Dos diferentes tipos de sitios existen hipotéticamente en la superficie del catalizador. Los primeros tienen la habilidad de adsorber iones cianuro mientras que los segundos tienen la habilidad de adsorber oxígeno. En esta hipótesis la velocidad de reacción superficial de oxidación de cianuro es de segundo orden y puede ser escrita en términos de Langmuir-Hinshelwood:

$$r = K'' \theta_{cianuro} \theta_{oxigeno} \quad (2.14)$$

En la cual K'' es la constante superficial de segundo orden, que depende de la radiación que es absorbida por el reactor, condiciones de operación y geometría del mismo. La constante se expresa en función del rendimiento cuántico $\Phi(\lambda)$,

que para un reacción fotoquímica se define como la relación entre el numero de moléculas que han reaccionado y el numero de moles absorbidos (mol/einstein) y la ley de potencia con α entre 0.5 y 1 de la radiación que es absorbida F_{abs} que para este caso es 1 y se expresa por medio de la ecuación 2.15 [13]:

$$K'' = K \Phi(\lambda) (f_{abs})^\alpha \quad (2.15)$$

Donde: $\theta_{cianuro}$ y $\theta_{oxigeno}$ representan, la fracción de sitios alcanzados por el cianuro y el oxígeno respectivamente y se expresan con la ecuación 2.16 y 2.17.

$$\theta_{cianuro} = \frac{K_1 C_c}{1 + K_1 C_c} \quad (2.16)$$

$$\theta_{oxigeno} = \frac{K_2 C_o}{1 + K_2 C_o} \quad (2.17)$$

En las cuales K_1 y K_2 son las constantes de adsorción en equilibrio del cianuro y oxígeno, y C_c y C_o las concentraciones de cianuro y oxígeno en la fase líquida. Como el oxígeno se bombea continuamente en la solución se puede considerar que el termino $\theta_{oxigeno}$ es constante durante la oxidación del cianuro, y se expresa en función de la constante K'' . Con todo lo mencionado anteriormente la velocidad de reacción para el cianuro se expresa por medio de la ecuación (2.18)

$$r = K'' \theta_{cianuro} = \frac{K \Phi(\lambda) f_{abs} K_1 C_c}{1 + K_1 C_c} \quad (2.18)$$

Hoy en día es comúnmente aceptado el uso alternativo de la eficiencia fotónica $\xi(\lambda)$, como parámetro representativo de la eficiencia del proceso reemplazando la cantidad de fotones absorbidos por la cantidad de fotones disponibles en el reactor. Este parámetro de una manera simplificada supone la relación entre la velocidad de reacción (moles reaccionando) y la radiación recibida (moles de fotones incidentes en el reactor) [1,4].

2.3. REACTORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS

En los últimos años ha tenido lugar un importante desarrollo en el diseño de reactores para procesos fotocatalíticos de tratamiento de aguas. Este desarrollo puede considerarse particularmente notable en el caso de dispositivos para usar la

luz solar, mientras que los diseños basados en lámparas no han cambiado mucho desde los primeros conceptos (básicamente cilíndricos con la fuente de luz en un cilindro interior). Dado que, además, una gran parte de los conceptos aplicados a reactores solares pueden ser también usados en reactores basados en lámparas, a continuación se hace una revisión de los principales diseños desarrollados basados en el uso de la luz solar.

2.3.1. REACTORES CILINDRO-PARABÓLICOS (PTCs)

Originalmente, los fotorreactores solares para descontaminación de aguas mediante fotocatalisis de TiO_2 fueron diseñados para su uso en focos lineales de concentradores cilindro parabólicos. Los PTCs pueden ser de dos tipos [6]:

- *Cilindro-parabólicos con seguimiento en un eje.*
- *Cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes (Figura 2.9).*



Figura 2.9. Colector cilindro-parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la PSA [10].

Los primeros fueron desarrollados en los Laboratorios Nacionales Sandia (EE.UU., 1989) y los segundos en la Plataforma Solar de Almería (España, 1990). Ambos se operaron en grandes plantas piloto (cientos de metros cuadrados de superficie

colectora) y pueden considerarse las primeras etapas en la industrialización de los procesos fotocatalíticos [10].

Los componentes básicos de un PTC para aplicaciones fotocatalíticas son: el concentrador reflectante, el tubo absorbedor (fotorreactor), el sistema de seguimiento y la estructura soporte. De ellos los dos últimos no ofrecen particularidad alguna en fotocátalisis con respecto a las aplicaciones térmicas para los que fueron originalmente diseñados

2.3.2. REACTORES SOLARES SIN CONCENTRACION

Los diseños de un sol poseen importantes ventajas, el diseño de un fotorreactor robusto que capte la luz sin concentrarla no es trivial, debido a la necesidad de resistencia a la intemperie y al empleo de materiales inertes a los productos químicos. Sin embargo, este tipo de sistemas posee importantes ventajas ya que los fotorreactores solares sin concentración (razón de concentración, $RC = 1$) son, en principio, más baratos que los PTCs ya que no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento solar. Al no concentrar la radiación su eficiencia no se ve reducida por factores asociados a la reflexión [6].

Los costos de construcción pueden ser menores al ser sus componentes más simples, lo que también se puede traducir en un mantenimiento más sencillo y reducido. Como consecuencia de un intenso esfuerzo realizado en los últimos años en el diseño de diferentes conceptos de este tipo de sistemas, un amplio número de reactores solares sin concentración ha sido desarrollado para aplicaciones fotocatalíticas. En base a ello se puede realizar la siguiente clasificación de fotorreactores[10]:

2.3.2.1. REACTOR DE PLACA PLANA O CASCADA

Están formados por una placa inclinada hacia el sol por la que el agua a tratar fluye (Figura 2.11). El catalizador se fija a la superficie de la placa. Suelen estar abiertos a la atmósfera, por lo que no pueden ser utilizados para tratar aguas con

componentes volátiles. Los reactores de flujo de película son una variante de este tipo de dispositivos [10].



Figura 2.10. *Instalación experimental de un colector de placa plana utilizado por el ISFH (Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hannover, Alemania) en las instalaciones de la PSA[10].*

2.3.2.2 REACTOR DE PLACA PLANA HUECA

Consiste en dos placas poliméricas unidas entre las cuales circula el líquido a tratar (figura 2.12) [10].



Figura 2.11 *Instalación experimental de un colector de placa plana hueca construido a partir de materiales plásticos [10].*

2.3.2.3. REACTORES TUBULARES

Esta clase de colectores consisten en gran cantidad de pequeños tubos conectados en paralelo (Figura 2.13) y funcionan con flujos más altos que los de placa plana, aunque el funcionamiento es básicamente el mismo. El fluido compuesto por la mezcla fotocatalizador-agua contaminada es preparada previamente en un tanque y después se envía al reactor por recirculación [10].

Los sistemas no concentradores requieren significativamente más superficie de fotorreactor que los sistemas de concentración, los sistemas a escala real (normalmente formados por cientos de metros cuadrados de colectores) deben ser diseñados para soportar presiones normales de operación para el manejo de fluidos a través de un campo grande. Por este motivo, la utilización de fotorreactores tubulares entre los diferentes sistemas indicados anteriormente, tiene una clara ventaja debido al rendimiento estructural inherente de los tubos, están disponibles en una gran variedad de materiales y tamaños, es una elección natural para un sistema de flujo cerrado. Además, su construcción puede ser económica y eficiente con pérdidas de carga reducidas.



Figura 2.12 Colector tubular experimental desarrollado por NREL (National Renewable Energy Laboratory, Denver, USA). Foto por cortesía de NREL (USA)[10].

2.3.2.4. CILINDRO-PARABOLICOS COMPUESTOS (CPCs)

Los colectores solares CPCs son una interesante mezcla entre los PTCs y los sistemas sin concentración y suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar.

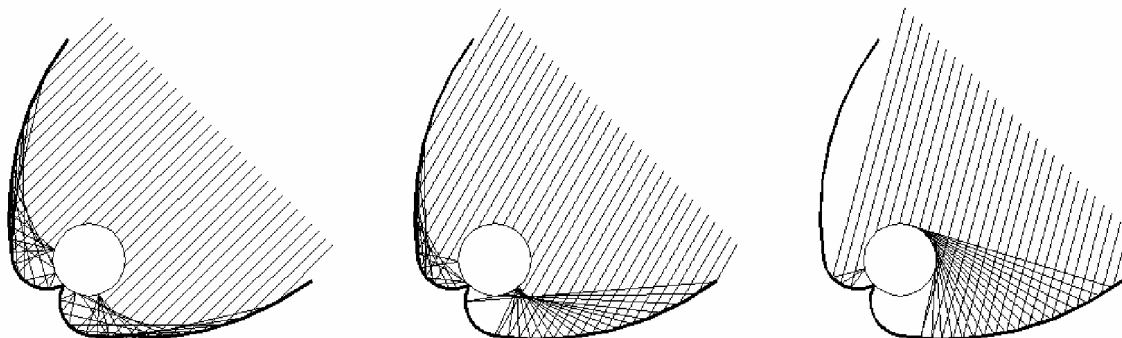


Figura 2.13. Radiación solar reflejada en un colector CPC. Toda la luz que llega a la apertura del colector será reflejada sobre el reactor si el ángulo de incidencia es menor del ángulo de aceptación del CPC [10].

Los reactores tipo CPC son unos sistemas estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta (Figura 2.14). Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración, pudiendo además ser diseñados con una $RC = 1$.

Estos dispositivos proporcionan una de las mejores ópticas para los sistemas de baja concentración, ya que casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor [10].

2.3.3. EFICIENCIA DEL REACTOR

Un aspecto relevante a la hora de diseñar reactores es la dificultad para poder comparar diferentes reactores entre si, lo que suele complicar tanto el diseño de nuevos reactores para fotocatalisis como su optimización. Esto es debido, por un lado, a los muchos parámetros que intervienen en el proceso y a la complejidad

del sistema fotocatalítico y, por otro, a las importantes diferencias que suele haber entre reactores distintos cuando además varía la escala de los mismos. La eficiencia de un reactor se determina calculando la evolución del proceso en función de la energía útil que ha ido acumulando el reactor a lo largo del tiempo por medio de la ecuación 2.16.

$$E_{uv,n} = E_{uv,n-1} + \Delta t_n UV_{G,n}(A/V) ; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (2.16)$$

Donde $E_{uv,n}$ es la energía acumulada por unidad de volumen del reactor, para una muestra n del proceso fotocatalítico; $UV_{G,n}$ es la radiación media útil incidente (W/m^2) sobre la superficie del reactor en el intervalo de tiempo Δt_n que representa el intervalo de tiempo entre dos muestras experimentales consecutivas; A es la superficie exterior del reactor y V es el volumen total del mismo. La utilización de esta relación entre el tiempo experimental, el volumen del reactor, su superficie externa y la densidad de la radiación útil disponible permite describir la evolución de un proceso fotocatalítico en función de la energía captada por el reactor (por unidad de volumen) y, por lo tanto, permite comparar la eficiencia intrínseca de diferentes foto-reactores [16].

De acuerdo a la previa revisión bibliográfica de los sistemas de reacción fotocatalíticos existentes para tratamientos de aguas residuales se seleccionaron dos reactores de sistemas fotoquímicos no concentradores de acuerdo a los siguientes criterios:

1. Disposición del fotocatalizador en el reactor. Se selecciona dióxido de titanio (TiO_2) por ser el más eficiente en la absorción de fotones en el espectro UV para tratamiento de aguas, económico y de mayor investigación en la actualidad.
2. El menor número de partes móviles que pueda tener el sistema.
3. El sistema debe ser económico, de fácil aplicabilidad e implementación para la degradación de cianuro.

El primer reactor seleccionado es el de placa plana tiene como característica principal, trabajar con el fotocatalizador fijo sobre una superficie

preferiblemente de vidrio la cual se pone en contacto con el agua a tratar, el segundo un cilindro parabólico compuesto (CPC). En este tipo de reactor el fotocatalizador se introduce mezclado con el agua que se va a tratar formando una suspensión. Una vez ocurre la degradación del contaminante, requiere de una etapa de filtración para retirar el catalizador.

3. DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO DE UN MÓDULO DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CIANURO

3.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es presentar de forma sistemática y ordenada los conceptos y criterios fundamentales necesarios, tenidos en cuenta para llevar a cabo el análisis y el diseño de un reactor fotocatalítico. Para ello se desarrolló un enfoque metodológico, partiendo de principios básicos de la ingeniería química y teoría del campo radiante para llevar a cabo la tarea de manera adecuada.

3.2. METODOLOGÍA

Para el cumplimiento de los objetivos planteados en este proyecto se seguirá la metodología que se describe en el siguiente diagrama de flujo (figura 3.1):

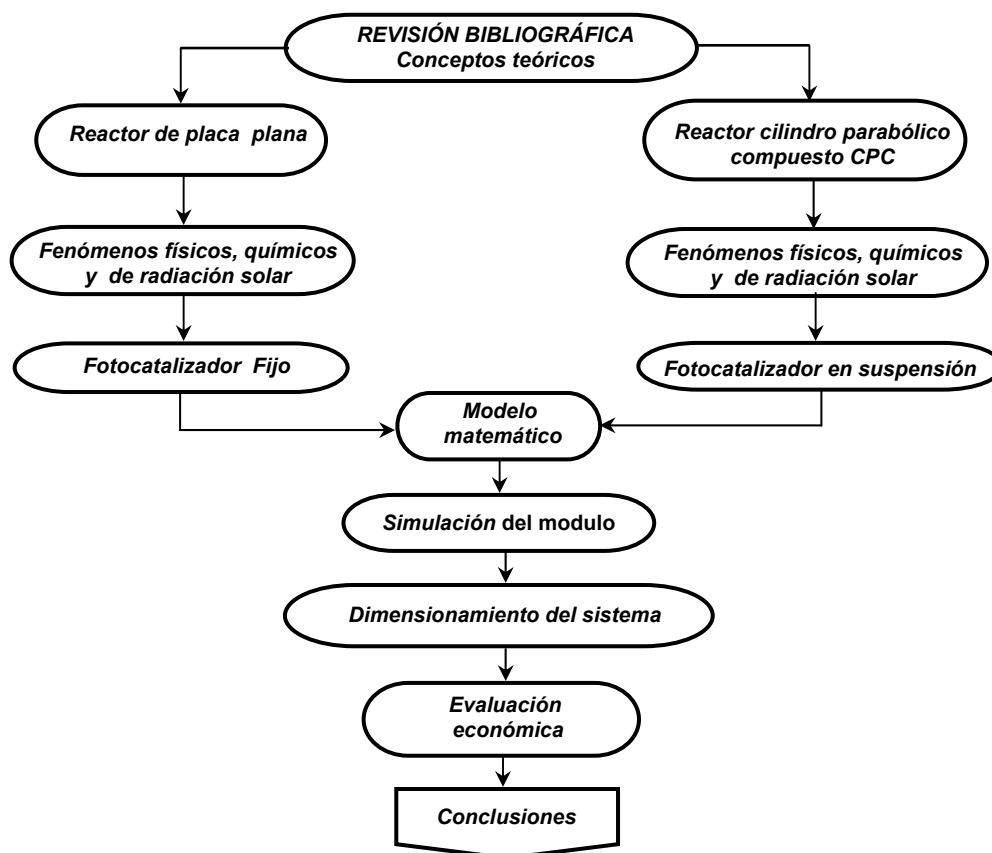


Figura 3.1 diagrama de flujo de la metodología seguida en el proyecto.

3.3. MODELADO DE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO

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 su eficiencia (es decir valores de concentraciones a la salida).

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) calcular las dimensiones del reactor.

Las etapas del modelado de un reactor fotocatalítico pueden presentarse siguiendo una secuencia lógica típica de los reactores químicos, por lo tanto se debe formular:

- a) Un balance de cantidad de movimiento.
 - b) Un balance de energía térmica.
 - c) Un balance de materia para cada especie-reactivos, intermediarios y productos.
- Los dos últimos balances van a exigir por una parte expresiones de velocidades de reacción que participan en ellos, 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 (VV_{LAF}), 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 VV_{LAF} requiere de dos tareas extras:
- d) Formulación y resolución del balance de fotones a partir de la ecuación de transferencia radiativa (ETR).
 - e) Caracterización óptica del medio mediante los parámetros inherentes, a saber: coeficientes de absorción y de dispersión.

A continuación se desarrollará la concepción tenida en cuenta para la determinación del modelado de un reactor de placa plana y uno con cilindro parabólico compuesto (ver figura 3.2).

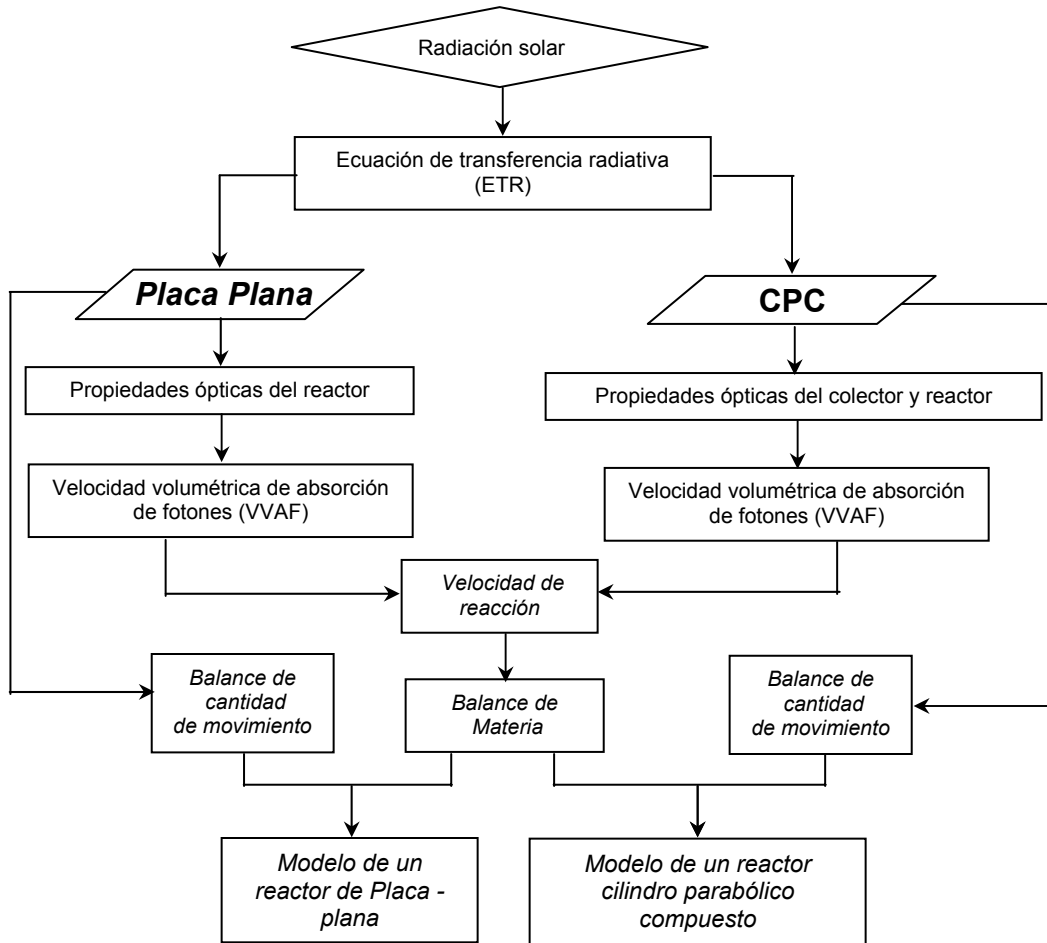


Figura 3.2. Diagrama de flujo del modelo matemático para el diseño de dos reactores fotocatalíticos.

Como los dos sistemas pertenecen al tipo de reactores de radiación solar sin concentración la ecuación de transferencia radiativa ETR determina la cantidad de fotones del espectro UV que llega al reactor y el modelo cinético en un lugar, fecha y hora se realiza de forma similar para los dos reactores, el cual se explica en forma detallada a continuación.

3.3.1. ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA RADIATIVA

Permite conocer para un sistema de reacción fotocatalítico el flujo fotónico que llega al reactor, generado por una fuente de iluminación solar.

La radiación puede considerarse como fotones que se propagan en forma de rayos, caracterizados sólo por su energía y dirección. La intensidad específica

espectral, está definida como la energía de haz de radiación por unidad de tiempo, por unidad de ángulo sólido de la dirección de propagación, por unidad de superficie proyectada según dicha dirección y por unidad de intervalo de longitudes de onda.

El modelo para determinar la ecuación de transferencia radiativa que llega a un reactor sea de placa plana o CPC en un lugar y tiempo determinado se explica en detalle a continuación.

La radiación global que llega a una superficie inclinada en la tierra consta de tres componentes que consiste en la suma de la radiación directa H_b , radiación difusa anisotrópica H_d y la radiación difusa reflejada H_R por los alrededores donde este ubicado la superficie según el modelo de [Hay-Davies][3-8].

La radiación directa es la radiación que llega directamente del disco solar sin sufrir alteraciones.

La radiación difusa es la radiación absorbida por componentes atmosféricos provocando múltiples cambios de dirección esta representada por dos partes: La Circumsolar la componente que llega de la zona brillante del disco solar y la isotrópica correspondiente al resto de la bóveda celeste y la radiación reflejada por los alrededores también denominado albedo es la radiación que llega como consecuencia de la reflexión solar en el suelo o en superficies verticales como se puede observar en la figura 3.3.

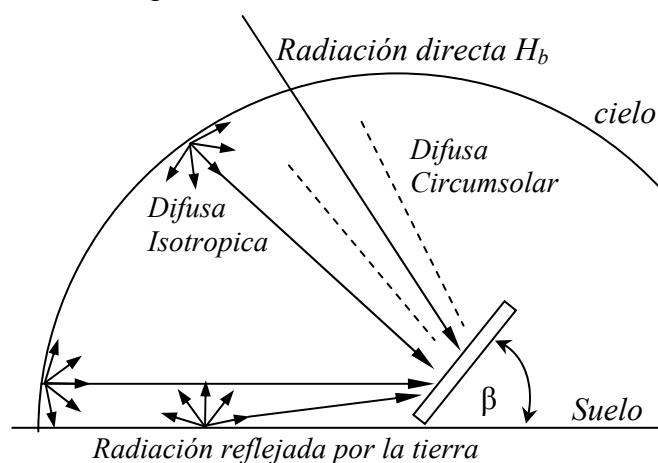


Figura 3.3. Radiación directa, difusa y reflejada por la tierra para una superficie inclinada [3].

Dado que los datos que con mayor frecuencia están disponibles son valores de radiación global medidos sobre plano horizontal, se han desarrollado múltiples correlaciones entre este parámetro y el resto de componentes de la radiación solar sobre un plano determinado. Estas expresiones son normalmente válidas tanto para valores medios diarios como mensuales.

Con la radiación solar global diaria suministrada por el IDEAM [8], en W/m^2 para la zona de interés, se determina la cantidad de radiación difusa que llega el reactor cuando el ángulo con la horizontal $\beta = 0$, para determinar la componente difusa se utiliza el índice de transparencia atmosférica (K_{Gd}) que se determina por medio de la ecuación 3.1[4].

$$K_{Gd} = H_G / I_o \quad (3.1)$$

Donde (H_G) es la radiación global diaria y (I_o) es la radiación solar extraterrestre para el día de interés del año, debido a la trayectoria elíptica de la tierra alrededor del sol varía aproximadamente según la ecuación (3.2) [3,4].

$$I_o = I_{sc} \left(1 + 0.33 \cos \frac{360 n}{365} \right) \quad (3.2)$$

Donde I_{sc} es la constante solar ($1367 W/m^2$) y n el número de día.

Una vez calculado el índice de transparencia se determina la componente difusa (H_D) por medio de la ecuación (3.3) [4]:

$$\frac{H_d}{H_G} = 1 - 1.13 K_{Gd} \quad (3.3)$$

Para determinar la radiación global total (H_T) que llega a una superficie catalítica inclinada al modificar el ángulo $\beta > 0$ con la horizontal se hace por medio de la ecuación (3.4) según el modelo de [Hay-Davies][3,4]:

$$H_T = H_b R_b + H_d \left[(1-A_i) \left(\frac{1+\cos\beta}{2} \right) + A_i R_b \right] + H_G \rho_g \left(\frac{1-\cos\beta}{2} \right) \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (3.4)$$

El primer término del segundo miembro de la ecuación (3.4) se utiliza para determinar la radiación directa de una superficie inclinada, por medio de la

radiación que llega a una superficie horizontal, utilizando (R_b) relación del coseno del ángulo de incidencia de la superficie inclinada por el coseno del ángulo de incidencia para una superficie horizontal como lo indica la ecuación (3.5):

$$R_b = \frac{\cos\theta}{\cos\theta_z} \quad (3.5)$$

El segundo término del segundo miembro de la ecuación (3.4) se utiliza para determinar la radiación difusa de una superficie inclinada donde A_i es el índice anisotrópico que es la transmitancia de la atmósfera para la radiación directa y esta dado por la ecuación (3.6):

$$A_i = \frac{H_b}{I_o} \quad (3.6)$$

El tercer término del segundo miembro de la ecuación (3.4) se utiliza para determinar la radiación reflejada por los alrededores del lugar donde se encuentra ubicada la superficie inclinada donde ρ_g el coeficiente de albedo de la superficie reflectora de la tierra. Este valor se considera de alrededor de 0.2 para el caso de un suelo ordinario o de hierba y en torno a 0.8 para el caso de un suelo nevado.

La velocidad de fotorreacción depende de la radiación que entra al reactor, la cual a su vez depende de la radiación que llega a la superficie del reactor, entonces es necesario establecer matemáticamente la relación entre la radiación que llega y la que entra al reactor en (ETR , einstein/ s) expresada por la ecuación (3.7) [17] :

$$ETR = \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} H_T \quad (3.7)$$

Siendo λ_{min} la longitud de onda mínimo en el espectro de la fuente de radiación y λ_{max} la longitud de onda máxima que puede ser absorbida por la superficie catalítica del reactor, como la radiación total (H_T) que llega al reactor no está en unidades de einstein/s es necesario transformarla usando la fórmula de Planck's y considerando el área expuesta $S_{reactor} = S_{CPC}$ entonces la radiación que entra al reactor se expresa con la ecuación (3.8).

$$ETR = \frac{S_{reactor}}{N_a h C_v} \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \lambda f_{\lambda} (H_T) \left[\frac{\text{einstein}}{s} \right] \quad (3.8)$$

Donde $S_{reactor} = W Z$ es al área catalítica del reactor, W el ancho y Z el largo de la placa, Siendo h la constante de Planck's (6.626 J. s), N_a el número de Avogadro y C_v la velocidad de la luz (3×10^8 m. s⁻¹), f_λ es el coeficiente de distribución espectral y λ longitud de onda [17,18].

De acuerdo a lo expuesto anteriormente la metodología utilizada para determinar la ecuación de transferencia radiativa para una superficie en la tierra utilizando como fuente de iluminación el sol se muestra en la figura 3.4.

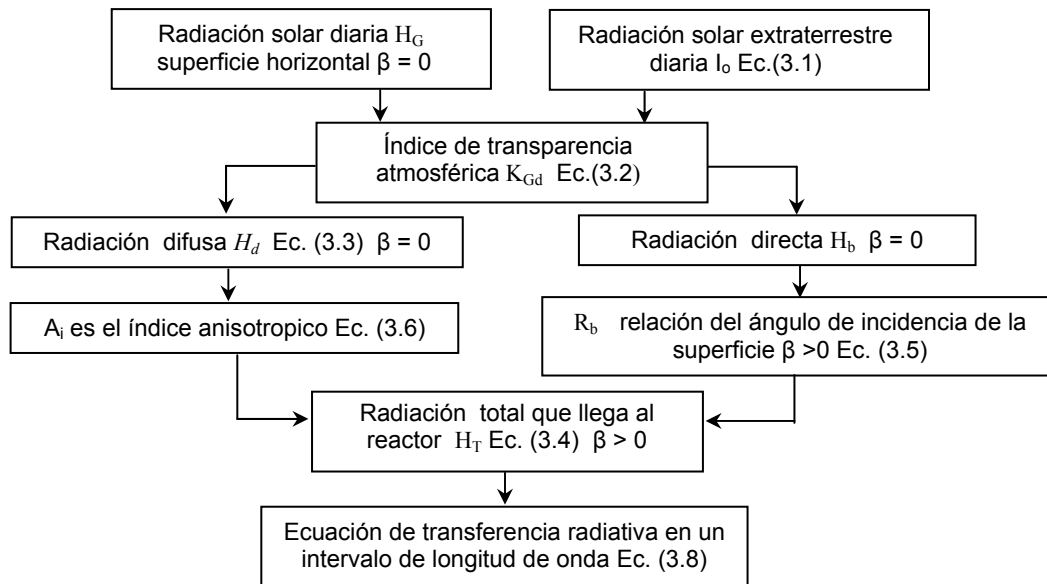


Figura 3.4. Diagrama de flujo a seguir para determinar la ecuación de transferencia radiativa para una superficie inclinada o área de apertura de colector.

3.3.2. ECUACIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN (Modelo Cinético)

El paso determinante en la velocidad para los procesos de foto-oxidación es hipotéticamente la reacción entre los radicales OH^* y el contaminante sobre la superficie catalítica, la concentración de radicales OH^* es proporcional a la velocidad de absorción de fotones por la superficie catalítica, se supone que la reacción cuenta con exceso de agente oxidante (aire) por lo tanto la generación de los radicales OH^* es constante.

La ecuación que mejor se ajusta para describir la cinética del proceso fotocatalítico, es una tipo Langmuir-Hinshelwood, teniendo en cuenta la radiación absorbida por la película catalítica y los fenómenos de adsorción del contaminante se expresa por medio de la ecuación 3.9:

$$r = \frac{F_{abs} \Phi_{rend} K_1 C_c}{1 + K_1 C_c} \quad (3.9)$$

Donde K_1 es la constante de adsorción del contaminante, C_c concentración de contaminante en la fase líquida y F_{abs} representa la velocidad volumétrica de absorción de fotones (VAAF), la cual es diferente para cada reactor debido a la geometría y material que están diseñados, la forma como se determina se explica en detalle a continuación.

3.3.3. REACTOR DE PLACA PLANA

El reactor a simular como su nombre lo indica es una placa plana de vidrio cubierta por la cara expuesta a la radiación solar de una película estable y uniforme de fotocatalizador (TiO_2), que es la encargada de absorber los fotones proporcionados por el sol, generando el par hueco-electrón sobre su superficie que en contacto con el aire u oxígeno y agua generan los radicales OH^* que son los encargados de degradar el cianuro a lo largo del reactor por medio de una reacción de oxidación a cianato. El agua contaminada se alimenta con flujos pequeños alrededor de 2 a 7 l/h para garantizar el régimen de flujo laminar $\text{Re} < 1000$ por medio de un canal de distribución (rebosadero), el agua cae por la pendiente que tiene el reactor con la horizontal como se observa en la figura 3.5 [19].

Suposiciones del modelo:

- Estado estacionario, isotérmico.
- Se considera que el agua a tratar no contiene sólidos y debe tener el pH requerido (9.5-12) para favorecer la degradación del contaminante.
- La viscosidad y densidad del fluido en el reactor se consideran constantes.
- El flujo sobre la placa es en régimen laminar (flujo rectilíneo) $\text{Re} < 1000$.
- Se considera una región de longitud L , suficientemente alejada de los extremos de la pared, de tal forma que las perturbaciones de la entrada y la salida no están incluidas en L .

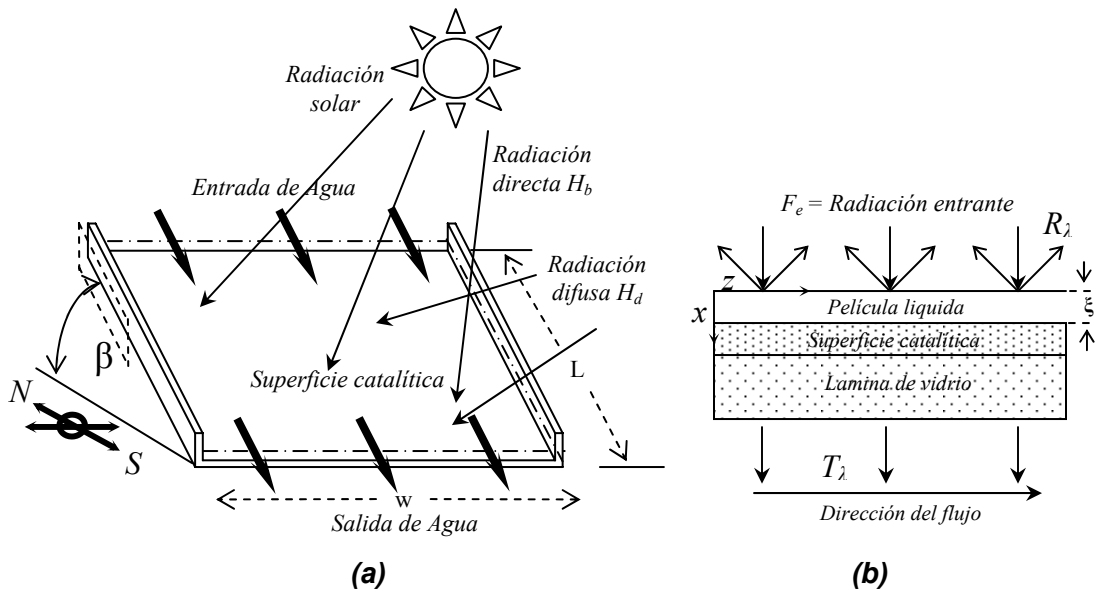


Figura 3.5. (a) Esquema simplificado de la radiación solar que llega a una superficie inclinada (reactor de placa-plana). (b) sección amplificada de un reactor de placa-plana que entra radiación.

- Se considera que la película de fluido es diatínica, no absorbe radiación.
- La superficie catalítica está compuesta por partículas de TiO_2 que absorben, dispersan la luz y se encuentran uniformemente distribuidas. Algunos efectos son despreciables por los laterales.
- El espesor de la película líquida se considera tan pequeño $< 1\text{mm}$ para el régimen de trabajo que la difusividad del contaminante en el fluido en dirección perpendicular a la superficie catalítica se considera despreciable.
- La reacción es pseudo-homogénea en el reactor, puesto que el espesor de película líquida es muy delgado, lo cual garantiza que toda el agua este en contacto con la superficie catalítica.

3.3.3.1. VELOCIDAD VOLUMÉTRICA DE ABSORCIÓN DE FOTONES

Para determinar la fracción de los fotones que penetra en el reactor y que es absorbida por el catalizador y además, su distribución a lo largo del reactor, se tiene en cuenta el material del que está fabricado el reactor y el tipo de fotocatalizador utilizado en el proceso.

De acuerdo a las suposiciones mencionadas en la sección 3.3.2. la película es iluminada con radiación solar, considerando radiación difusa ideal de igual

intensidad en todas las direcciones. La siguiente notación se utiliza en la figura (3.3b), donde d es el espesor de la capa catalítica, cuando $X = \xi$ superficie iluminada y $X = \xi + d$ superficie no iluminada.

Realizando un balance general de la radiación solar que entra a la superficie catalítica de dimensiones $L \times W \times d$ la cual se observa de forma simplificada en la grafica 3.3b. Donde la fracción de radiación absorbida α_λ , transmitida T_λ y reflejada R_λ se obtiene la ecuación (3.10).

$$ETR = ETR(\alpha_\lambda + T_\lambda + R_\lambda) \quad (3.10)$$

Al despejar la radiación absorbida de la ecuación (3.10) se obtiene la ecuación (3.11) que representa la VVAF.

$$VVAF = \alpha_\lambda ETR = ETR - T_\lambda ETR - R_\lambda ETR \quad (3.11)$$

Para determinar la radiación transmitida y reflejada se utilizó el modelo de Kubelka-Munt [1,20], para películas con un espesor máximo de 1mm, trabaja con las ecuaciones 3.12 y 3.13

$$T_\lambda = \frac{4\beta_1}{(1+\beta_1)^2 e^{kd} - (1-\beta_1)^2 e^{-kd}} \quad (3.12)$$

$$R_\lambda = \frac{(1-\beta_1^2)(e^{kd} - e^{-kd})}{(1+\beta_1)^2 e^{kd} - (1-\beta_1)^2 e^{-kd}} \quad (3.13)$$

Donde β_1 se expresa con $\beta_1 = [k / (k+2s)]$, siendo k y s el coeficiente de absorción y dispersión por espesor de película catalítica (m^{-1}) [2].

De acuerdo a lo visto anteriormente la metodología utilizada para determinar la VVAF en una superficie catalítica utilizando como fuente de iluminación el sol se muestra en la figura 3.4.

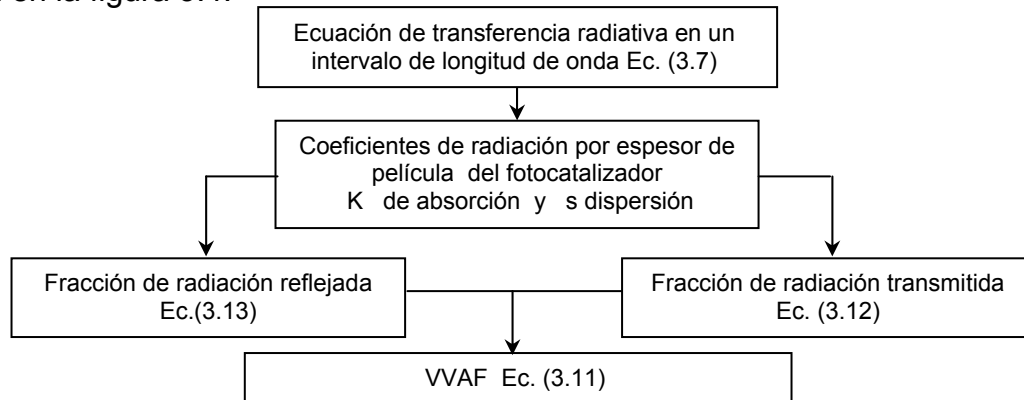


Figura 3.6. Diagrama de flujo para determinar la velocidad volumétrica de absorción de fotones para un reactor de placa plana.

3.3.3.2. ECUACIÓN DE MOVIMIENTO

Para determinar el comportamiento del fluido en el reactor, se utilizará las ecuaciones de variación en coordenadas rectangulares como se muestra en la figura 3.3.

Se plantea un balance de masa total y de cantidad de movimiento en un elemento diferencial de volumen ($\Delta X \Delta Z$) con el objeto de obtener el perfil de velocidad y la velocidad media de la película de agua.

Al combinar la ecuación de continuidad con la de movimiento de acuerdo a las condiciones y suposiciones expuestas en la sección 3.3.3. resulta:

$$\mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} = -\rho g \sin \beta \quad (3.14)$$

Con las condiciones límites:

C.L.1. $x = 0$ y $\partial v_z / \partial x = 0$

C.L.2. $x = \xi$ y $v_z = 0$

Resulta un perfil parabólico al solucionar la ecuación (3.14)

$$v_z = \rho g \xi^2 \sin \beta / 2 \mu (1 - (x^2 / \xi^2)) \quad (3.15)$$

Una vez que se ha obtenido el perfil de velocidad, pueden calcularse las siguientes magnitudes:

Velocidad media V_{zmedia} : En una sección transversal de la película está dada por la ecuación 3.17. Es la velocidad de interés para el diseño.

$$V_{zmedia} = \rho g \xi^2 \sin \beta / 3 \mu \quad (3.16)$$

Espesor de la película ξ puede expresarse en función de la velocidad media, de la velocidad volumétrica de flujo, o de la velocidad de flujo de masa por unidad de anchura de pared:

$$\xi = \left(\frac{3 * \mu_L * Q}{\rho * g * W * \sin \beta} \right)^{1/3} \quad (3.17) \quad \text{y} \quad \xi = \left(\frac{3 * \mu_L * V_{media}}{\rho * g * \sin \beta} \right)^{1/3} \quad (3.18)$$

3.3.3.3. ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR DEL CONTAMINANTE

De acuerdo a las suposiciones y condiciones mencionadas en el ítem 3.4.2. se plantea un balance molar de contaminante y se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$v_{zmedia} \frac{\partial C_c}{\partial z} = r \quad (3.20)$$

Donde r es la velocidad de reacción y C_c concentración de contaminante en la fase líquida.

Al combinar esta ecuación con la ecuación cinética dada por la ecuación 3.9 resulta:

$$v_{zmedia} \frac{\partial C_c}{\partial z} = \frac{F_{abs} \Phi_{rend} K_1 C_c}{1 + K_1 C_c} \quad (3.21)$$

La ecuación diferencial (3.21) representa la ecuación de diseño para un reactor de placa plana donde la concentración de contaminante varía a lo largo del eje longitudinal Z y se evalúa con la siguiente condición límite:

$$\text{C.L. 1. para } Z = 0 \quad C_c = C_{co}$$

Donde C_{co} es la concentración de contaminante en el agua que se va a tratar.

3.3.4. REACTOR CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO

El reactor cilindro parabólico compuesto está conformado por un colector de metal normalmente de aluminio que tiene la particularidad de reflejar la radiación directa o difusa que le llega, hacia la parte posterior de un tubo de vidrio (reactor) de sección transversal circular, de esta forma se garantiza iluminación en toda la superficie. En dirección axial se introduce el agua por medio de un sistema de bombeo que garantiza el régimen turbulento buscando homogenizar la mezcla de agua con el catalizador y aire que son introducidos con anterioridad, para ser expuesta a la radiación solar, de esta manera generar el par hueco-electrón y posteriormente los radicales OH^* sobre la superficie catalítica que son los

encargados de degradar el cianuro por medio de una reacción de oxidación a cianato a lo largo del reactor.

A continuación en la grafica 3.7 se observa de forma simplificada el diseño de un CPC.

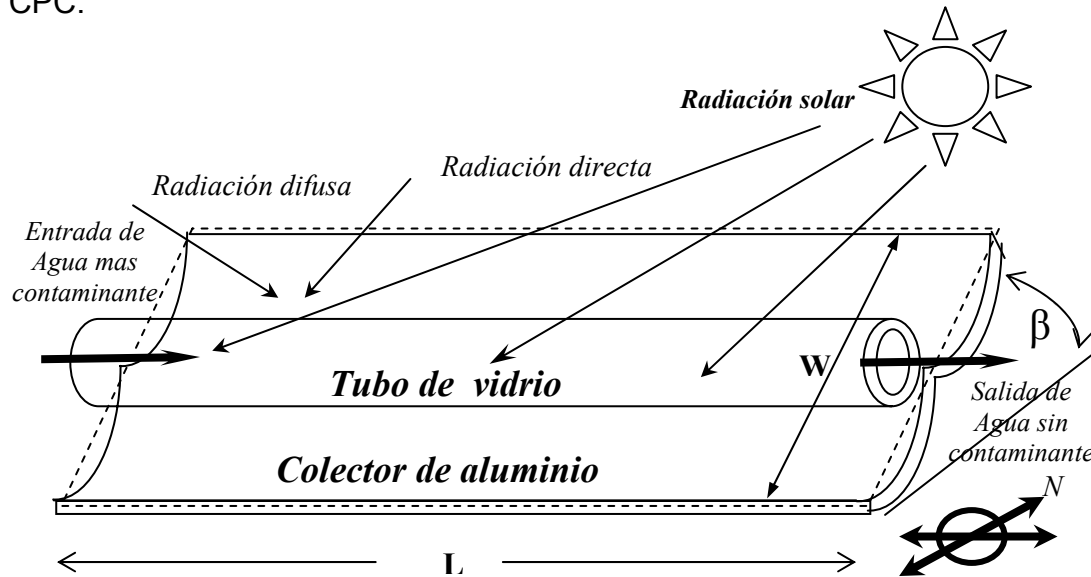


Figura 3.7. Esquema simplificado de la radiación solar que llega a un reactor cilindro parabólico compuesto. - - - - S_{CPC} Área de apertura del CPC (m^2).

Suposiciones y consideraciones del modelo:

- Estado estacionario.
- Se considera que el agua a tratar no contiene sólidos y debe tener el pH requerido para favorecer la degradación del contaminante.
- La viscosidad y densidad del fluido en el reactor se consideran constantes.
- El flujo dentro del reactor trabaja en régimen turbulento $Re > 4000$ en estado estacionario de longitud L y radio R .
- Perdidas por fricción dentro del reactor se consideran despreciables.
- Se considera una región de longitud L , suficientemente alejada de los extremos del tubo, de tal forma que las perturbaciones de la entrada y la salida no están incluidas en L .
- La solución se considera como un bloque líquido de materia absorbente en donde solo absorbe radiación el fotocatalizador atravesado por un haz

paralelo de radiación que incide perpendicularmente a la superficie del bloque, el fluido es diatónico no absorbe radiación.

- La concentración de sólidos TiO_2 y de aire u oxígeno en exceso no es tan alta como para causar cambios en las propiedades reológicas del fluido.
- Alta homogenización del catalizador con la solución de tal forma que las paredes catalíticas están envueltas por una capa de líquido que se mueve en dirección axial por lo tanto la velocidad de reacción se considera pseudo-homogénea.
- Se supone que el sistema trabaja con exceso de aire u oxígeno, por lo tanto se considera constante y no se incluye en el balance molar ni afecta la velocidad de reacción en el reactor.

3.3.4.1. VELOCIDAD VOLUMÉTRICA DE ABSORCIÓN DE FOTONES

Como el CPC cuenta con un sistema de superficie reflectante (colectores) que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico, tiene la particularidad que toda la radiación que alcanza el área de apertura del CPC (no solo la directa si no la difusa) puede ser captada y reconducida hasta el reactor.

En la grafica 3.8 se puede observar el comportamiento óptico de colectores solares CPC para aplicaciones de fotocatalisis mediante simulación "ray tracing".

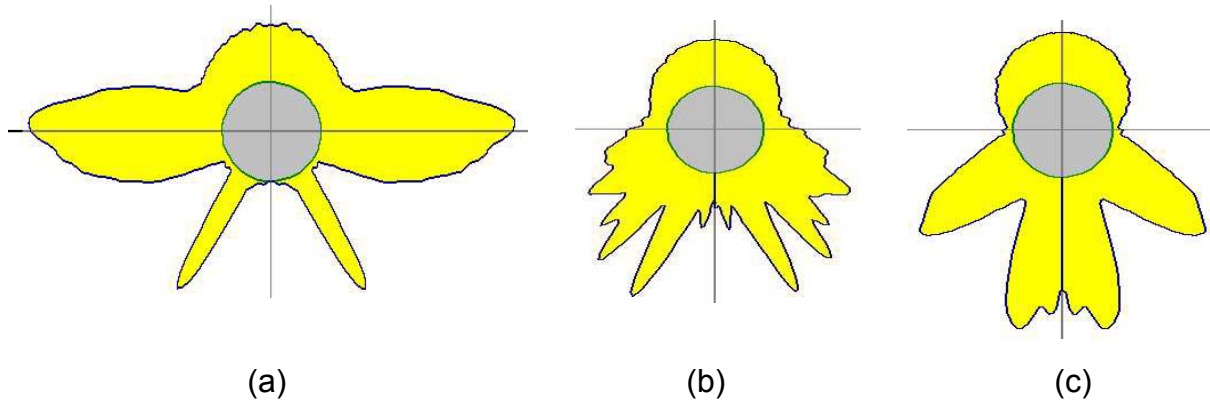


Figura 3.8. Distribución de radiación con radiación incidente con ángulos:
(a) Entre 45° y 30° (hora solar 09:00 - 10:00). (b) Entre 30° y 15° (hora solar entre 10:00 y 11:00). (c) Entre 15° y 0° (hora solar entre 11:00 y 12:00) [4, 16].

La luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del tubo cilíndrico con lo que casi toda totalidad de la circunferencia del tubo queda iluminada.

El factor de concentración RC de un colector CPC viene dado por:

$$RC = \frac{1}{\text{Sen } \theta_c} \quad (3.22)$$

Donde θ_c es el ángulo de aceptación que para un valor de 90° se tiene un valor de $RC = 1$, lo cual indica que cualquier fotón que llegue al plano de apertura del colector, sea cual sea su dirección, va a poder ser aprovechado por el reactor [4, 16] como se ve en la figura 3.9:

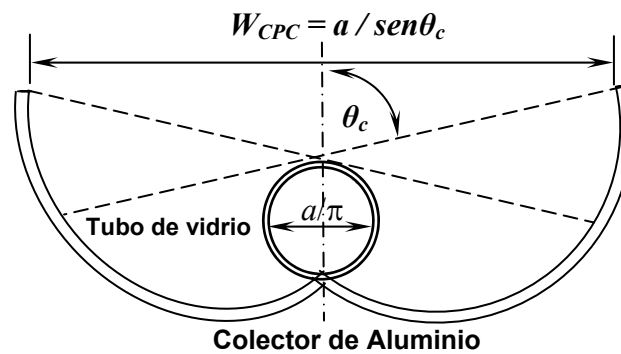


Figura 3.9. Geometría y partes de un sistema CPC, con tubo de vidrio y colector de aluminio.

donde $\varnothing = \frac{a}{\pi}$ (3.23) y $W_{CPC} = a / \text{sen } \theta_c$ (3.24)

\varnothing es el diámetro del reactor (m), por lo tanto la radiación que llega al reactor es:

$$H_{TR} = \frac{H_T}{RC} \quad (3.25)$$

La velocidad de reacción es proporcional a la radiación que llega al fluido por lo tanto depende de la radiación que es reflejada por el colector y transmitida por el reactor que se modifica de acuerdo al material de fabricación, entonces es necesario establecer matemáticamente la relación entre la radiación que llega y la que entra al reactor en (F_e , einstein/ s) expresada como:

$$F_e = \sum_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \Phi_{T\lambda} \Phi_{Rcol\lambda} H_{TR} \quad (3.26)$$

Siendo λ_{\min} la longitud de onda mínimo en el espectro de la fuente de radiación y λ_{\max} longitud de onda máxima que puede ser absorbida por la superficie catalítica del reactor, $\Phi_{T\lambda}$ factor de transmitancia del reactor, $\Phi_{Rcol\lambda}$ factor de reflectancia del colector, entonces la radiación que entra al reactor se transforma en:

$$F_e = \frac{S_{CPC}}{N_a h C_v} \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda f_{\lambda} (H_{TR}) \Phi_{T\lambda} \Phi_{Rcol\lambda} \left[\frac{einstein}{s} \right] \quad (3.27)$$

Donde $S_{CPC} = W_{CPC} L$ es al área de apertura del CPC.

La velocidad volumétrica de absorción de fotones (VAAF), se determina por medio de la ley de Beer - Lambert [19], una vez la radiación atraviesa una longitud del material que contiene n partículas absorbentes (Catalizador) la radiación resultante disminuye a causa de la absorción ver figura 3.9.

La ley de Beer-Lambert describe bien el comportamiento de la absorción en soluciones diluidas menores de 0.01 M respecto al fotocatalizador y esta representado por la ecuación:

$$\ln \frac{F_e}{F_s} = \mu \emptyset \quad (3.28)$$

Donde $\mu = C_{cat} k_{\lambda}^*$ está dada por (C_{cat}) que es la concentración de catalizador utilizado, k_{λ}^* es el coeficiente de absorción específico[2], \emptyset es el diámetro del tubo del reactor, F_e es la radiación que entra al bloque absorbente. De la ecuación 3.28 se obtiene una expresión para determinar la radiación que sale del bloque absorbente F_s .

$$F_s = F_e e^{-\mu \emptyset} \quad (3.29)$$

Al realizar un balance de radiación (Fotones) en el bloque de materia absorbente que es el agua a tratar más fotocatalizador se tiene:

$$F_e = VAAF + F_s \quad (3.30)$$

De la ecuación (3.30) se despeja la velocidad volumétrica de absorción de fotones (VAAF) que al expresarla en términos conocidos utilizando la ecuación (3.30) se obtiene:

$$VAAF = F_e - F_s = F_e (1 - e^{-\mu \emptyset}) \quad (3.31)$$

3.3.4.2. VELOCIDAD MEDIA

El régimen de flujo en tuberías, es decir, si es laminar o turbulento, depende del diámetro de la tubería, de la densidad y la viscosidad del fluido y de la velocidad del flujo. El valor numérico de una combinación adimensional de estas cuatro variables, conocido como el número de Reynolds ($Re < 4000$), el primer parámetro que interviene en el diseño de un circuito hidráulico puede, considerarse como la relación de las fuerzas dinámicas de la masa del fluido respecto a los esfuerzos de deformación ocasionados por la viscosidad y se representa por medio de la ecuación (3.32) [23-26].

$$Re = \frac{4Q\rho}{\pi D\mu_L} \quad (3.32)$$

Donde Q flujo volumétrico, ρ densidad del fluido, μ viscosidad del fluido y D diámetro interno de reactor.

La velocidad media de flujo (V_{zmedia}) se refiere a la velocidad media o promedio de cierta sección transversal del tubo circular, donde se considera despreciable las pérdidas por fricción, se representa por medio de la ecuación (3.33).

$$V_{zmedia} = Q / A \quad (3.33)$$

Donde A es área de sección transversal interna del reactor.

3.3.4.3 ECUACIÓN DE BALANCE MOLAR DEL CONTAMINANTE

Para determinar el comportamiento del contaminante en el reactor se realiza la ecuación en coordenadas cilíndricas. De acuerdo a las suposiciones y condiciones mencionadas en el ítem 3.4.2. se obtiene la ecuación (3.34).

$$v_{zmedia} \frac{\partial C_c}{\partial z} = r \quad (3.34)$$

Se expresa la ecuación 3.34 tomando la velocidad de reacción obtenida en la sección (3.4.2) se obtiene la ecuación (3.35).

$$V_{zmedia} \frac{\partial C_c}{\partial z} = \frac{F_{abs} \Phi_{rend} K_1 C_c}{1 + K_1 C_c} \quad (3.35)$$

La ecuación (3.37) representa la ecuación de diseño de un reactor CPC que describe el comportamiento del contaminante a lo largo del eje longitudinal z . La ecuación (3.37) trabaja con la siguiente condición límite:

$$\text{C.L. 1. para } Z = 0 \qquad C_c = C_{co}.$$

3.3.5. EVALUACIÓN DEL MODELO PLANTEADO

Para determinar las dimensiones óptimas del diseño en el proceso de degradación de cianuro tomando como base la ecuación de diseño se utiliza las herramientas:

- Microsoft Excel para la simulación del diseño de acuerdo al diagrama de flujo de la figura 3.10.
- Runge Kutta de cuarto orden, método numérico para resolver ecuaciones diferenciales.

Una vez se obtiene el reactor simulado se procede a validarlo y determinar los parámetros óptimos, tomando como referencia sistemas de reacción ya construidos a nivel de laboratorio en la universidad Estatal de Campinas Brazil para placa plana [19,21] y a nivel de planta piloto en la plataforma solar de Almeria para C.P.C [13]. Validado la simulación del reactor se dimensiona el módulo para realizar el escalamiento y solucionar el problema planteado en este proyecto, posteriormente determinar los demás componentes del sistema y realizar la evaluación económica. A continuación la grafica 3.10 representa el diagrama de flujo a seguir para la simulación de los reactores fotocatalíticos.

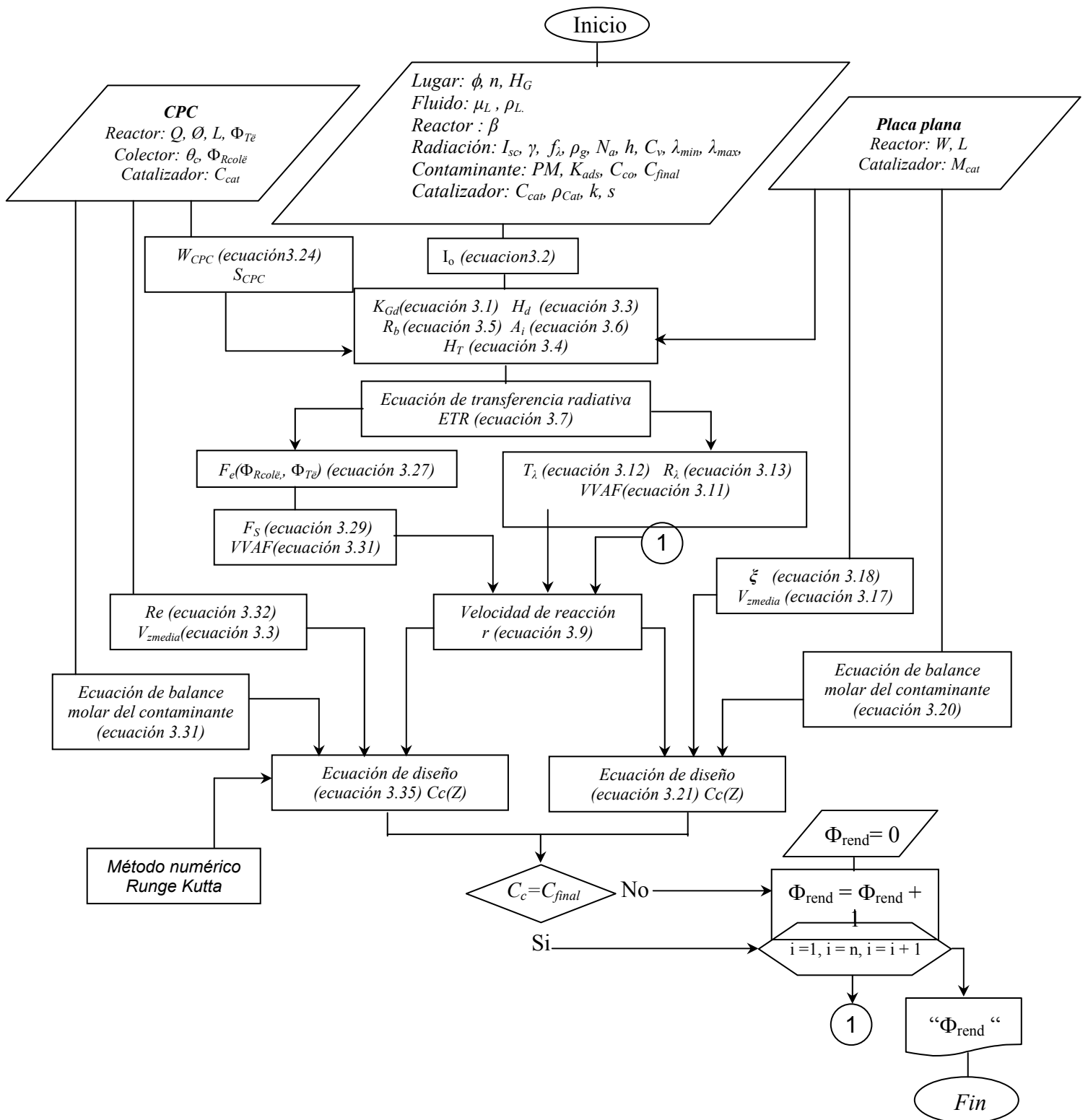


Figura 3.10. Diagrama de flujo utilizado para simular un reactor de placa plana y CPC con el rendimiento cuántico.

4. RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DEL DISEÑO PARA DEGRADAR EL ION CIANURO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE UNA MINA PATRÓN

4.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como objetivo presentar de forma ordenada los resultados obtenidos para cada sistema de reacción en sus diferentes etapas del proceso fotocatalítico de acuerdo a los parámetros y requisitos de descarga 0.05 ppm, pensando en el entorno físico, radiación solar, cantidad y calidad del agua a tratar, teniendo en cuenta los procesos de pre-tratamiento para evitar que disminuya la eficiencia del proceso fotocatalítico.

Para el diseño del proceso de eliminación de cianuro se escoge una mina patrón la cual tiene características promedio de las minas situadas a lo largo de las quebradas de Vetas y California [36-37].

El diagrama de flujo del proceso para la obtención de oro se muestra en la figura 4.1 para una mina patrón, una planta típica consta de muy pocas unidades de proceso, el primer paso es una reducción de tamaños hasta aproximadamente 150 mm, tiene lugar a mano. Luego el material es alimentado manualmente a un molino californiano.

El producto molido con abundante agua es sometido a una separación gravimétrica en canaletas inclinadas (bayetas) que da como producto un pre-concentrado de oro que es sometido a remolienda y amalgamación en barriles giratorios. Las colas de las bayetas y eventualmente las de amalgamación sufren un deslodado antes de pasar a la operación de cianuración, que se realiza en tanques de cemento (tinajas) con volúmenes de hasta 30 m³, el proceso se repite durante 22 días, a cuyo término, las arenas de cianuración son almacenadas cerca de las corrientes de agua y algunas veces descartadas con una concentración promedio de 422 mg CN⁻ / Kg de arena [30]. Una mina patrón cuenta con 4 tinajas de cianuración con una capacidad máxima de 12000 Kg de arena sus dimensiones son 3 x 3 x 1 m, nunca se descargan las 4 tinajas al mismo tiempo, por lo tanto el procedimiento se puede diseñar para una tina. Después de que el oro pasa como complejo a una caja de precipitación que contiene virutas de zinc y es recuperado por cementación.

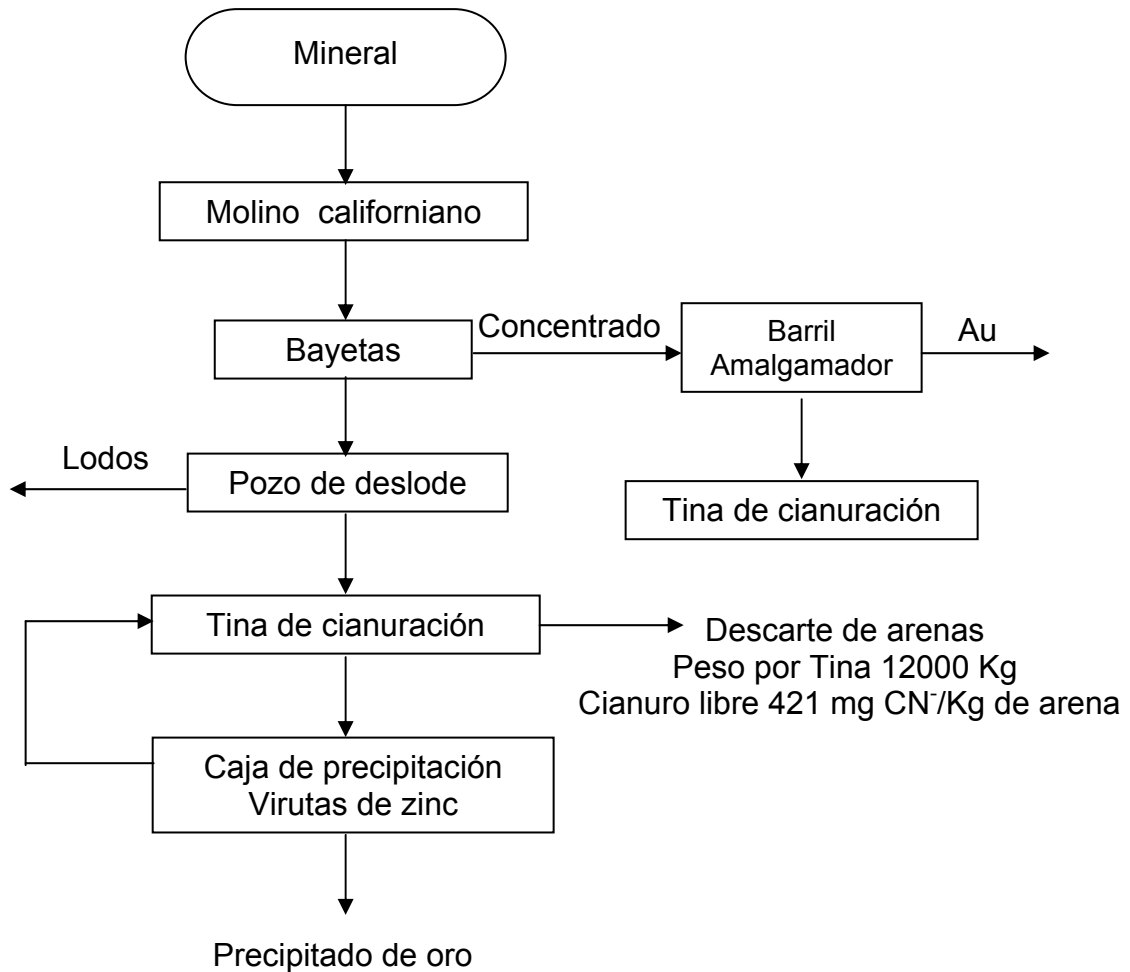


Figura 4.1. Diagrama de flujo de una planta de beneficio típica del distrito minero Vetas-California.

4.2. PRE TRATAMIENTO: ALMACENAMIENTO DE AGUA A TRATAR

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se debe construir un tanque adicional donde se recogen las aguas de lavado de las arenas cianuradas, estas aguas antes de ingresar al tanque son filtradas para retirar los sólidos que aún puedan tener. Una vez son almacenadas se ajusta el pH, entre (9.5 – 12) para favorecer la degradación del contaminante ion cianuro [12-14].

El volumen del tanque depende de la cantidad de arena a lavar ya que existe una relación entre el volumen de agua empleada y la cantidad de arena lavada (Ver figura 4.2) [37]. La relación de agua de lavado por Kg de arena para la concentración de cianuro a tratar es 1 litro de agua / 1 Kg de arena.

Para el diseño del proceso se toma 1.2 litro de agua / Kg de arena

De acuerdo con lo mencionado anteriormente se requiere de agua de lavado un Volumen de 15000 litros = 15 m³ /tina.

Para almacenar el agua de lavado se requiere de un tanque de 18 m³.

El agua utilizada en el lavado arrastra el 98 % del cianuro libre por lo tanto la concentración de cianuro en las aguas es de 344.63 mg/l [37].

De acuerdo al tiempo utilizado para la cianuración, el tiempo estimado para el proceso de degradación de cianuro en las aguas de lavado por fotocátalisis es de 15 días.

Teniendo en cuenta lo anterior el volumen de agua a tratar en un día es de 1 m³.

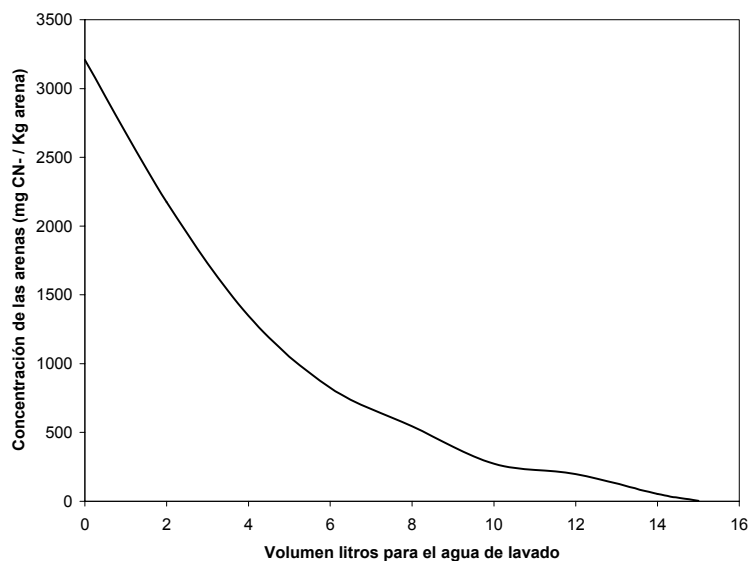


Figura 4.2. Variación de la concentración de cianuro en las arenas con respecto a la cantidad de agua de lavado [37].

4.3. SISTEMA DE REACCIÓN DE PLACA-PLANA

De acuerdo a las condiciones físicas del entorno se busca que el diseño del sistema de reacción en placa plana elimine la mayor cantidad de cianuro en un recorrido por el sistema, si no se logra el objetivo se requiere de un sistema auxiliar de bombeo para recircular el agua tratada, éste no requiere de un sistema auxiliar de inyección de aire. En la figura 4.3 se hace una breve descripción del reactor, modulo y sistema.

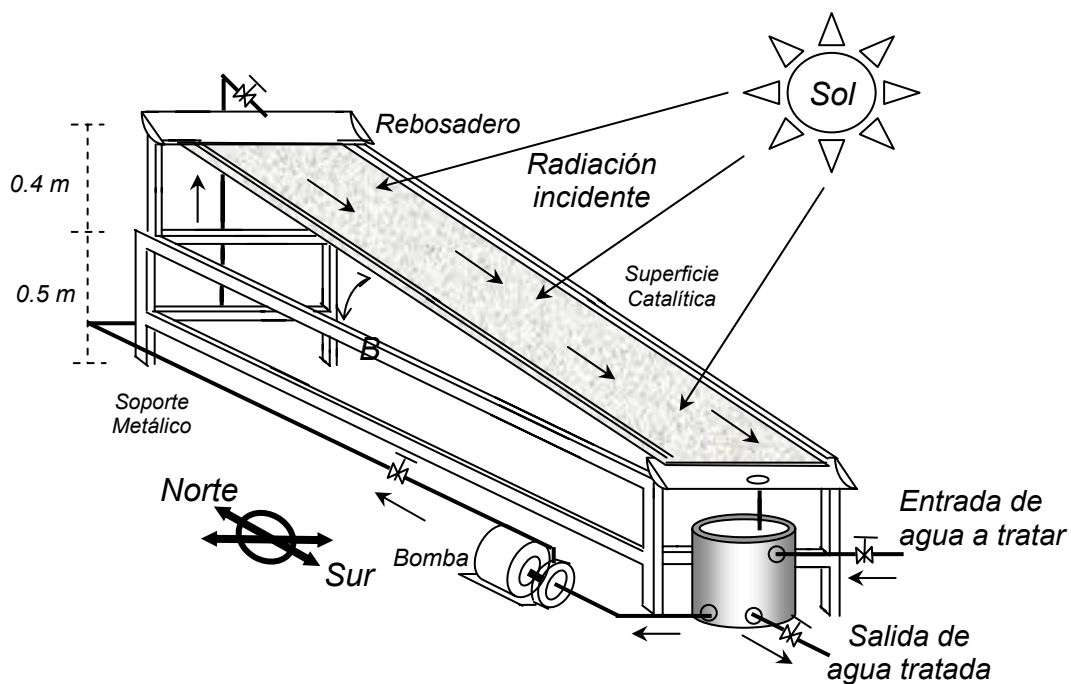


Figura 4.3. Diagrama simplificado de un sistema de reacción de placa plana, compuesto por un módulo (Reactor + soporte metálico) y sistema hidráulico (Bomba, tanque y canal de distribución).

4.3.1. PARÁMETROS DEL MÓDULO DE PLACA PLANA

A continuación se observa el comportamiento del módulo por m^2 de reactor (superficie cubierta de catalizador), al modificar variables del sistema como: rendimiento cuántico, flujo volumétrico, cantidad de catalizador en la superficie, logrando de esta forma obtener los parámetros óptimos para el proceso, utilizando como datos de entrada los valores de la región de Vetas y California donde será la posible implementación del diseño, los cuales se mencionan a continuación:

Vetas y California Latitud $7^{\circ} 17 - 7^{\circ} 21$ [34].

Radiación solar promedio $300-400 \text{ W /m}^2$ [8].

Agua a tratar $1 \text{ m}^3/\text{día}$.

Concentración inicial de Contaminante (CN°) $50- 400 \text{ mg / l}$.

Flujo Volumétrico $2-7 \text{ l/h}$ para garantizar régimen laminar.

Concentración de TiO_2 en la superficie $1-15 \text{ g/m}^2$, cantidad máxima adherida sobre la superficie.

- Dimensiones del reactor 1 m de largo x 1 m de ancho.

En la tabla 4.1 se muestra los datos iniciales que requiere el diseño para dar corrida al modelo simulado en Excel.

<i>Datos de entrada</i>				
Modelo Matemático de un Sistema de reacción de Placa-Plana				
Radiación Solar diaria IDEAM		Dimensiones del Reactor (m)		
<i>Hora</i>	<i>H (w/m2)</i>	<i>DIA 1<n<360</i>	<i>Ancho W</i>	<i>Largo L</i>
7	76	70	1	1
8	143	ϕ Latitud	Superficie Catalítica	
9	303	7,21	$M_{cat}(g/m2)$	β Ang Horizontal
10	509	γ azimuth	10	8
11	598	0	Agua a tratar	Cco CN
12	545		<i>Vol Diario (m3)</i>	<i>(mg/l)</i>
13	417		1	200
14	195		Flujo de Agua	Tiempo Proceso
15	129		<i>Q(l/h) 2-7</i>	<i>N horas/dia (h)</i>
16	85		4	8
17	17		Rendimiento cuántico	
<i>Promedio =</i>	324,8		Φ_{Rend} %	
<i>Horas de trabajo del reactor</i>			1	
<i>8 AM < w < 16 PM</i>	<i>Minutos</i>			
8	30			
Propiedades				
Fluido		contaminante		
$\rho_L(kg/m3)$	$\mu_L(Ns/m2)$	<i>Kads(l/mol)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	
1000	1,00E-03	2700	26	
Constantes de energía luminosa			Catalizador TiO₂	
<i>Na</i>	<i>Planks h (Js)</i>	<i>C_v luz(m/s)</i>	$\rho_{cat}(g/cm3)$	
6,02E+23	6,63E-34	3,00E+08	3,8	

Tabla 4.1. Bandeja de datos de entrada para un modelo de reacción de placa plana simulado en Excel.

4.3.1.1. RENDIMIENTO QUÁNTICO

El rendimiento cuántico es un factor muy importante en las reacciones fotocatalíticas ya que determinan la cantidad de fotones que verdaderamente contribuyen para la eliminación del cianuro.

En la grafica 4.4 se observa como afecta el rendimiento cuántico el proceso fotocatalítico en el módulo.

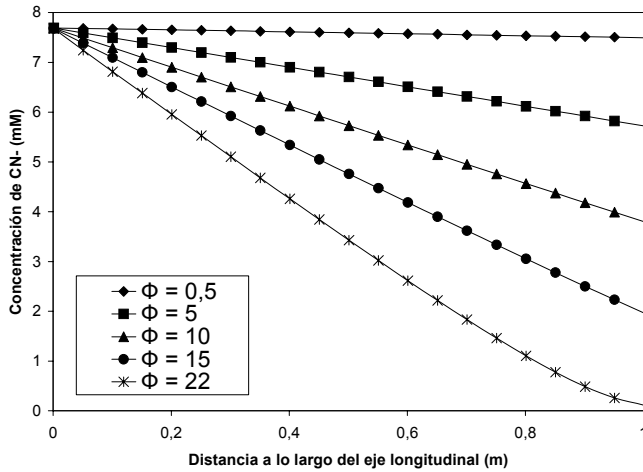


Figura 4.4. Eliminación del ion CN⁻ (200 mg/l) al variar el rendimiento cuántico en un módulo de placa-plana de 1 m de ancho x 1 m de largo para un flujo volumétrico de 4 l/h, Radiación promedio 340 W/m², Radiación UV (300-390nm) 22 W/m².

4.3.1.2. CATALIZADOR EN LA SUPERFICIE

En la figura 4.5 se muestra el efecto de cantidad de fotocatalizador (1 –15 g/m²) fijado, sobre la degradación del ion cianuro en un módulo.

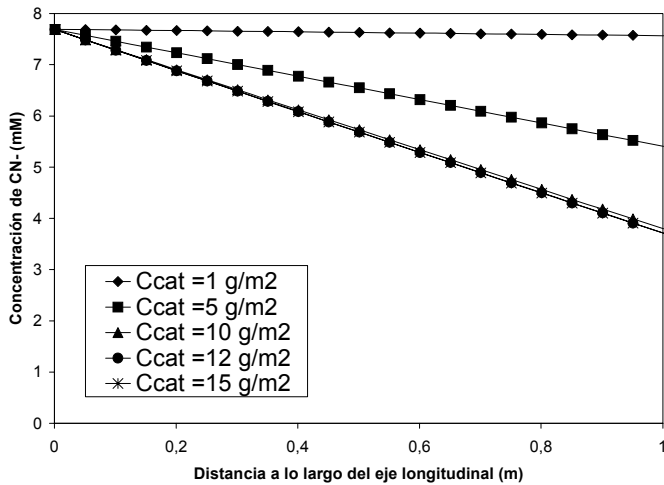


Figura 4.5. Eliminación del ion CN⁻ (200 mg/l) al variar la cantidad de TiO₂ (g/m²) en la superficie catalítica en un módulo de placa-plana de 1 m de ancho x 1 m de largo para un flujo volumétrico de 4 l/h y rendimiento cuántico de 10.

Se observa que para concentraciones mayores de 10 g/m^2 el porcentaje de cianuro removido durante una pasada por el módulo no varía permanece constante.

4.3.1.3. FLUJO VOLUMÉTRICO

El diseño fue obtenido para trabajar en régimen laminar por lo tanto el intervalo que garantiza este régimen se halla entre de $2 - 7 \text{ l/h}$. La figura 4.6. muestra como afecta el flujo la degradación del cianuro a lo largo del eje longitudinal del módulo.

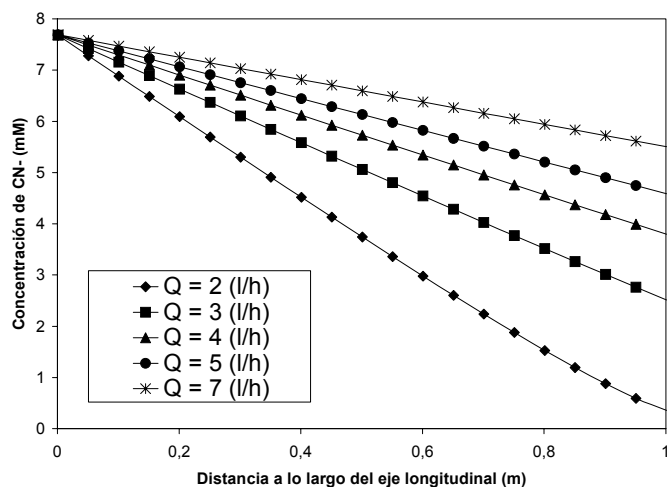


Figura 4.6. Variación de la concentración del ion CN^- (200 mg/l) a lo largo del eje longitudinal del módulo de placa plana para diferentes flujos volumétricos ($2 - 7 \text{ l/h}$) de 1 m de ancho x 1 m de largo, Radiación promedio 340 W/m^2 , Radiación UV ($300-390\text{nm}$) 22 W/m^2 y rendimiento cuántico de 10.

Se observa que para flujos menores mayor es la degradación del cianuro, este resultado se debe a que es mayor el tiempo de contacto de la película líquida con el catalizador para flujos pequeños.

El flujo en el reactor es muy importante para definir la capacidad máxima del módulo. La tabla 4.2 muestra como afecta el flujo la capacidad del módulo durante un día de trabajo con su respectivo porcentaje de cianuro removido, se puede notar que a mayor flujo de agua a tratar mayor es la cantidad de agua procesada, pero menor es el porcentaje removido comparado con un flujo

pequeño, de acuerdo a los parámetros y necesidades del proceso se determino que el flujo óptimo para el módulo es 4 l/h.

Flujo Volumétrico Q (l/h)	% de CN ⁻ Removido	Tiempo 1 P (S)	Espesor película líquida ξ (μ m)	Capacidad diaria Máxima (l)
2	95	193	100	16
3	67	147	120	24
4	51	122	130	32
5	40	105	140	40
7	28	84	160	56

Tabla 4.2. variaciones del flujo volumétrico y capacidad máxima con el porcentaje de CN⁻ removido durante una pasada por el módulo de placa plana de 1 m de ancho x 1 m de largo, Radiación 340 W/m², rendimiento cuántico de 10 en 8 horas de trabajo C_{co} 200 mg/l.

4.3.1.4. FLUJO DE RADIACIÓN SOLAR

En la figura 4.7 se muestra el efecto de flujo de fotones proporcionados por el sol (300-400 W/m²), sobre la degradación del ion cianuro en un módulo.

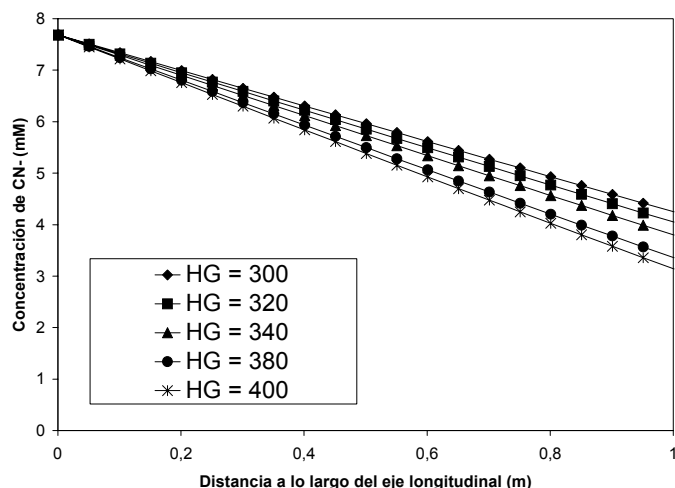


Figura 4.7. Influencia del flujo de radiación solar (300 –400 W/m²) sobre la degradación del ion CN⁻ (200 mg/l) a lo largo del eje longitudinal del módulo de placa plana de 1 m de ancho x 1 m de largo y rendimiento cuántico de 10.

4.3.2. EVALUACIÓN DEL MODELO

Para validar el modelo matemático obtenido en la sección (3.4.2.3) se introducen los datos necesarios de la región donde ya existen sistemas semejantes a nivel de prototipo en Brasil para la eliminación de DCA⁻ como se observa en la Tabla 4.3 [19,21]. Una vez introducida la información se determina el rendimiento

cuántico correcto para el reactor utilizando el diagrama de flujo de la figura 3.10 de la sección 3.6. tomando como criterio de parada la concentración final de contaminante al realizar un recorrido por el modulo comparándola con la Concentración final del sistema ya construido.

<i>Reactor existente Universidad de Campinas Brasil para degradar Ácido dicloro acético DCA</i>				
ϕ Latitud	β Ang Hor	Ancho W	Largo L	Cco (mM)
23	22	0,6	0,9	5
Mcat (g/m ²)	UV (290-390nm)			
10	26 (W/m ²)			
Q(l/h) 1-7	Tiempo Total(min)	Tiempo 1 P(min)	Numero P	% Removido 1 p
2	1.9	0,78	2,43	26
6	2.7	0,35	7,71	8.2

Tabla 4.3. Información general de un reactor de placa plana existente en la región de Brasil (Universidad Estadual de Campinas)[19,21].

Los resultados obtenidos reportaron que el modelo tiene un comportamiento muy similar a los sistemas existentes cuando el rendimiento cuántico del reactor se encuentra entre 2 – 3 % como se observa en la figura 4.8.

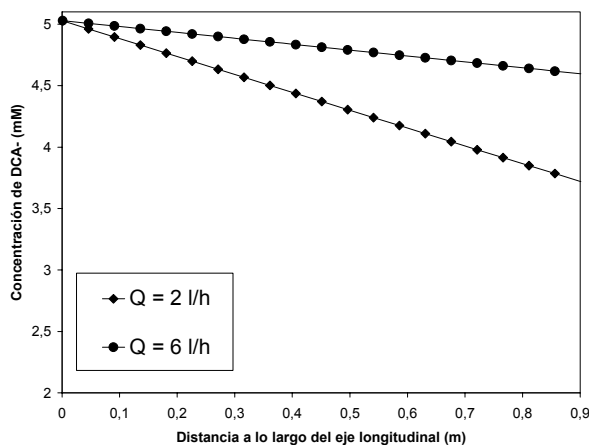


Figura 4.8. Influencia del flujo volumétrico en la degradación de DCA⁻ utilizando el modelo simulado en Excel para un modulo de placa-plana, con un rendimiento cuántico de 2.6.

De acuerdo con lo visto en las secciones 4.3.1.1- 4.3.1.4. los parámetros óptimos del módulo (ver figura 4.9) de 1 m de ancho x 1 m de largo, para cumplir con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de contaminante en el agua a tratar son:

- Concentración de TiO₂ en la película (10 g/m²)
- Flujo de entrada (4 l/h).
- Angulo del reactor con la horizontal (Latitud del lugar) $\beta = 8$

- Rendimiento cuántico 2.6.

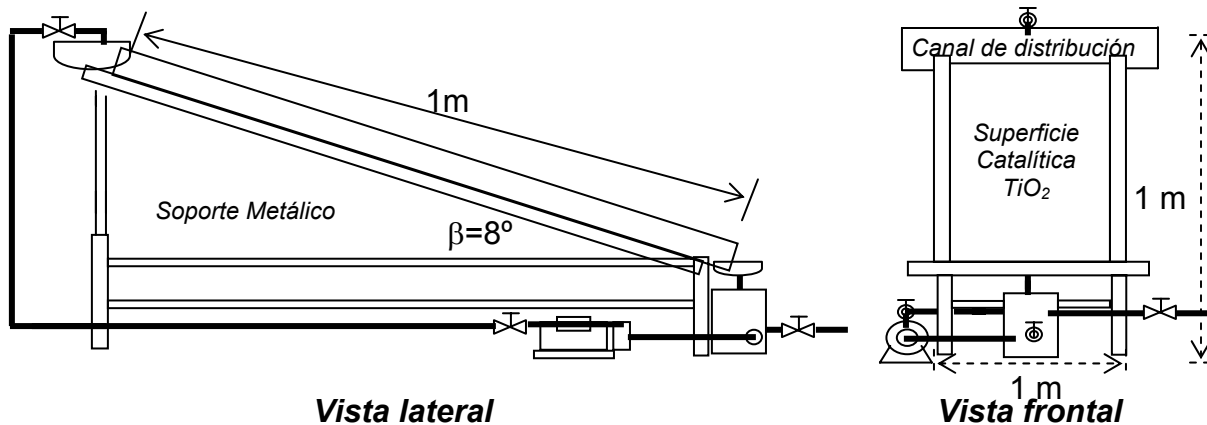


Figura 4.9. Vistas preliminares del módulo obtenido para un sistema de placa-plana. Con el rendimiento cuántico obtenido se realiza una extrapolación para predecir el comportamiento del reactor diseñado a nivel industrial en la región de Vetas y California.

4.3.3. APLICACIÓN DEL MODELO OBTENIDO PARA LA DEGRADACIÓN DE CIANURO GENERADO POR UNA MINA PATRÓN

Desde el punto de vista de la radiación solar el programa determina los valores de flujo de la ETR, VVAF y radiación efectiva en un rango entre 300 y 390 nm en un modulo para un día promedio en la región de Vetas con $\beta = 8$, los resultados obtenidos se observan en la tabla 4.4.

Long de onda	Coeficientes de Radiación			Radiación			
	Transmitida	Reflejada	Absorbida	ETR (W/ m ²)	VVAF (W/ m ³)	Eficaz (W/ m ³)	Eficaz (eintein/sm ³)
λ (m)	T_λ	R_λ	α_λ	UV _G	UV _{abs}	UV _{efec}	UV _{efec}
3,00E-07	1,42E-02	0,24	0,75	1,29	0,97	2,42E-06	6,06E-08
3,10E-07	1,28E-02	0,24	0,75	1,51	1,13	2,92E-06	7,31E-08
3,20E-07	1,07E-02	0,24	0,75	1,55	1,15	3,08E-06	7,70E-08
3,30E-07	1,29E-02	0,25	0,74	1,93	1,42	3,92E-06	9,79E-08
3,40E-07	1,49E-02	0,26	0,73	2,35	1,72	4,88E-06	1,22E-07
3,50E-07	1,80E-02	0,26	0,72	2,46	1,77	5,17E-06	1,29E-07
3,60E-07	2,05E-02	0,27	0,71	2,46	1,75	5,27E-06	1,32E-07
3,70E-07	2,23E-02	0,27	0,71	3,16	2,24	6,94E-06	1,73E-07
3,80E-07	4,36E-02	0,27	0,69	3,16	2,18	6,91E-06	1,73E-07
3,90E-07	4,82E-02	0,27	0,68	2,11	1,44	4,70E-06	1,17E-07
			Σ	22,93	16,49	4,79E-05	1,20E-06

Tabla 4.4. Coeficientes y tipos de radiación para longitud de onda entre 300 –390 nm. en el módulo de 1 m de largo x 1 m de ancho para una radiación de 350 W/m² ubicado en la región de vetas.

A continuación se observa en la figura 4.10 el comportamiento del módulo para diferentes flujos de radiación promedio diaria utilizando como datos de entrada los valores de la región de Vetas y California donde será la posible implementación del diseño.

- Lugar zona de Vetas y California
- Latitud $7^{\circ} 17' - 7^{\circ} 21'$.
- Radiación solar promedio 350 W/m^2 .
- Agua a tratar 1 m^3 .
- Tiempo de estimado para la degradación 8 horas, de 8 am a 4 pm.
- Concentración inicial de Contaminante (CN^-) 345 mg/l .
- Mirando al sur.
- Flujo Volumétrico 4 l/h .

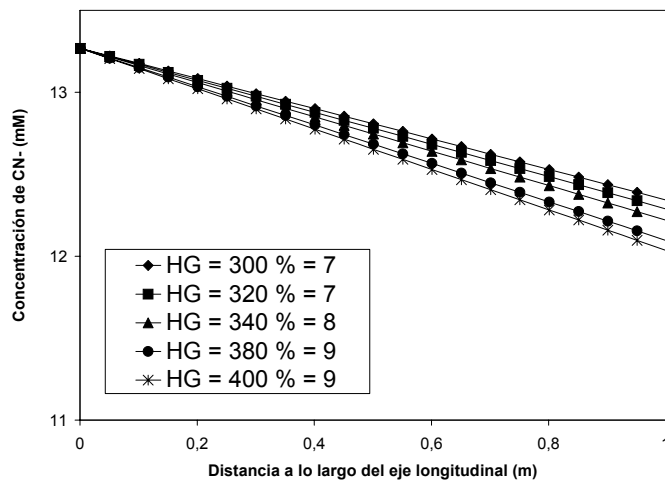


Figura 4.10. Variación de la concentración del ion CN^- (345 mg/l) a lo largo del eje longitudinal del módulo de placa plana para diferentes flujos de radiación solar ($300 - 400 \text{ W/m}^2$) de 1 m de ancho \times 1 m de largo y rendimiento cuántico de 2.5.

De acuerdo con lo visto anteriormente el diseño obtenido en una pasada por el módulo elimina 8% del cianuro presente en el agua, la cual indica que requiere de recircular 13 veces para la degradación total del cianuro o conectar 13 módulos en serie con una capacidad máxima diaria de trabajo de 32 litros. Por lo tanto conectados en serie los módulos se tardaría alrededor 35 días para tratar 1 m^3 de agua.

4.3.4. ANÁLISIS ECONÓMICO

A continuación las tablas 4.5-4.7 muestran el costo de inversión que lleva construir el módulo, ya que es igual que en cualquier otro proyecto de ingeniería, incluye todos los costos asociados con el diseño, la construcción y puesta en marcha del sistema, sin embargo se asume que los servicios como agua están disponibles en la ubicación del montaje sin costo adicional. El sistema dimensionado compuesto por un modulo mostrado en la figura 4.9 tiene un costo aproximado de 2'913.068 pesos.

Costo de Fabricación del Modulo		
Lamina Borosilicato 50x40 cm		
<i>N laminas</i>	<i>Precio Unidad</i>	<i>Precio total</i>
5	204.000	1'020.000
Superficie catalítica de TiO2		
<i>Area (m2)</i>	<i>Precio 1 m2</i>	<i>Precio total</i>
1	21.353	21.353
Soporte metálico (ángulo de 1 in)		
<i>Largo m</i>	<i>Valor Unidad</i>	<i>Precio total</i>
10	11.000	115.037
Costo total de un Modulo sin Bomba		1'156.391

Tabla 4.5. Costo de instalación en pesos de un modulo de reacción fotocatalítico de placa-plana.

Canal de distribución y Recolección PVC		
<i>Largo (m)</i>	<i>Precio 1 m</i>	<i>Precio total</i>
2	12.000	24.000
Tubería Oscura de PVC 1in		
<i>Largo (m)</i>	<i>Precio 1m</i>	<i>Precio total</i>
5	3.450	16.817
Uniones, codos, tes		
<i>Nº</i>	<i>Valor Unidad</i>	<i>Precio total</i>
8	2.000	16.000
Válvulas		
<i>Nº</i>	<i>Valor Unidad</i>	<i>Precio total</i>
1	15.000	15.000
Bomba peristáltica		
<i>Nº</i>	<i>Valor Unidad</i>	<i>Precio total</i>
1	500.000	500.000
Costo del sistema hidráulico para un modulo		1728208

Tabla 4.6. Costo de instalación del sistema de reacción fotocatalítico de placa-plana.

A	Costo de instalación	1'728.208
B	Imprevistos	207.385
C	Ingeniería y puesta en marcha	967.797
D	Repuestos	9.678
E	Costo de inversión	2'913.068

Tabla 4.7. Costo de inversión del sistema de reacción fotocatalítico de placa-plana[4].

4.4. SISTEMA DE REACCIÓN CILINDRO PARABÓLICO COMPUESTO

De acuerdo a las condiciones físicas del entorno se busca que el diseño del sistema de reacción CPC contenga lo menos posibles partes móviles y que pueda eliminar la mayor cantidad del contaminante en un paso por el sistema. El modo de operación del sistema es discontinuo en recirculación lo cual lleva a utilizar un sistema de bombeo que me garantice el flujo volumétrico requerido (figura 4.11), una vez el agua es tratada por el módulo se le debe retirar el TiO_2 antes de ser vertida al drenaje, por medio de un sistema de recuperación de catalizador. Una vez la recirculación comienza el proceso requiere de inyección de aire que se realiza de forma dosificada.

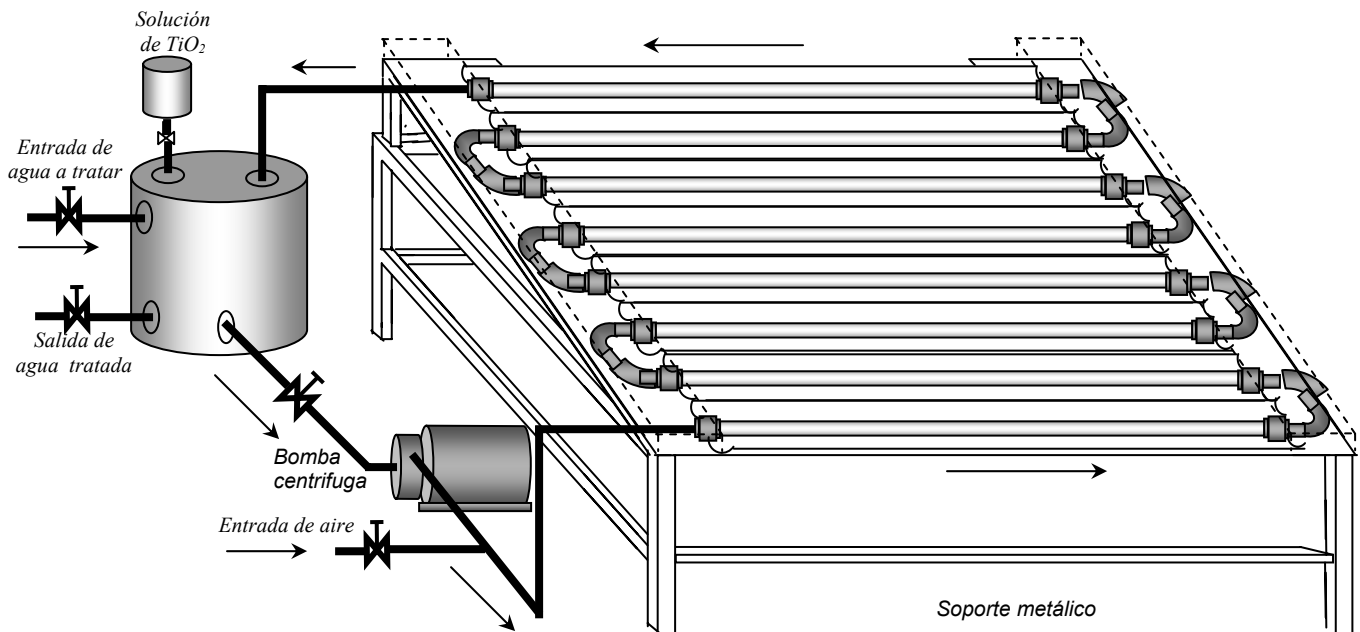


Figura 4.11. Diagrama simplificado de un sistema de reacción Cilindro parabólico compuesto por un módulo (8 reactores + 8 colectores + soporte metálico y uniones), sistema de hidráulico, inyección de TiO_2 y aire.

El número de tubos en el módulo se seleccionó de acuerdo a las siguientes condiciones: fácil de transportar y práctico a la hora de realizar la posible implementación.

4.4.1. PARÁMETROS DEL DISEÑO

A continuación se observa el comportamiento del módulo compuesto por 8 tubos (reactores) y 8 colectores, al modificar variables del sistema como: rendimiento cuántico, flujo volumétrico, concentración de catalizador en la suspensión, logrando de esta forma obtener los parámetros óptimos para el proceso, utilizando como datos de entrada los valores de la región de Vetas y California donde será la posible implementación del diseño.

- Vetas y California Latitud $7^{\circ} 17 - 7^{\circ} 21$ [34].
- Radiación solar promedio $300-400 \text{ W /m}^2$ [8].
- Concentración inicial de Contaminante (CN^-) $50- 400 \text{ mg / l}$.
- Flujo Volumétrico $2000-3600 \text{ l/h}$ garantiza régimen turbulento.
- Concentración de TiO_2 en la suspensión $0.2-0.8 \text{ g/l}$, máxima concentración permitida por efecto de apantallamiento y por fácil separación de la fase líquida.
- Módulo Compuesto por 8 reactores conectados en serie
- Reactor (Tubo de Borosilicato), diámetro $1-2 \text{ in}$ x 1.5 m de largo, por tener alta transmisividad en el espectro UV ($300-390 \text{ nm}$).
- Colector tiene 0.15 de apertura (Aluminio), por se tener alta reflectancia en el espectro UV ($300-390$).
- Posición de cara al sur por estar ubicado en la latitud norte.

En la tabla 4.1 se muestra los datos iniciales que requiere el diseño para dar corrida al modelo simulado en Excel.

Datos de entrada				
Modelo matemático de un sistema de reacción CPC				
Radiación Solar diaria IDEAM		Dimensiones del Reactor		
Hora	H (w/m2)	DIA 1<n<360	Diámetro(in)	Largo L (m)
7	76	70	1.9	1.5
8	143	ϕ Latitud	Concentración de TiO ₂	
9	303	7,21	Ccat< 0.8 (g/l)	β Ang Horizontal
10	509	γ azimut	0.2	8
11	598	0	Agua a tratar	Cco CN
12	545		Vol Diario (m3)	Cco (mg/l)
13	417		1	345
14	195		Flujo de Agua	Tiempo Proceso
15	129		Q(l/h)	N horas/dia (h)
16	85		3000	8
17	17		Rendimiento cuántico	
Promedio =	324,888889		Φ Rend %	
Horas de trabajo del reactor			1	
8 AM< w <16 PM	Minutos		Nº R x Mod	Nº Mod
8	30		8	30

Coeficiente de radiación			Propiedades del contaminante	
λ (m)	Φ_{RcoAl} Aluminio	Φ_{TA} Borosilicato	PM	K_{ads} (l/mol)
300	0,92	0,22		
310	0,921	0,46	26	2700
320	0,922	0,66	Propiedades del Fluido	
330	0,923	0,8	ρ_L (kg/m3)	μ_L (Ns/m2)
340	0,924	0,825	1000	1,00E-03
350	0,924	0,86	Constantes de energía	
360	0,924	0,88	Na	Planks(Js)
370	0,924	0,89	6,02E+23	6,63E-34
380	0,923	0,88	G_{sc} (W/m2)	C_V luz(m/s)
390	0,923	0,89	1353	3,00E+08
			Colector	
			Ang. incidencia	
			90	

Tabla 4.8. Bandeja de datos de entrada para un modelo de reacción de CPC simulado en Excel.

4.4.1.1 RENDIMIENTO QUÁNTICO

El rendimiento cuántico es un factor muy importante en las reacciones fotocatalíticas ya que determina la cantidad de fotones que verdaderamente contribuyen para la eliminación del cianuro, a continuación la figura 4.12 muestra como afecta el rendimiento cuántico el proceso fotocatalítico en el módulo.

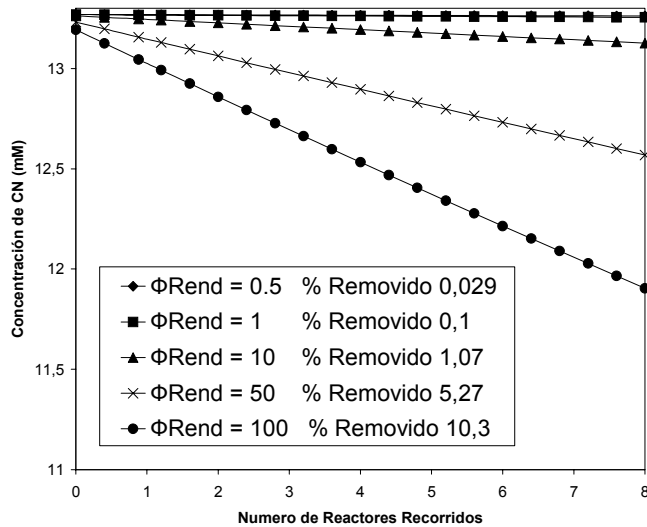


Figura 4.12. Eliminación del ion CN al variar el rendimiento cuántico en un modulo que contiene 8 reactores CPC de 2 in de diámetro x 1.5 m de largo para un flujo volumétrico de 3600 l/h.

4.4.1.2. FLUJO VOLUMÉTRICO

En la tabla 4.9 se representa la disminución de la concentración del ion cianuro cuando se varia el flujo volumétrico (2000-3600 l/h) para una concentración inicial de cianuro 345 mg/l con un rendimiento cuántico de 1.

Flujo Volumétrico		1 Recorrido por el modulo	
(l/h)	N Reynolds	% Removido	Tiempo (s)
2000	14600	0,19	54
2500	18300	0,15	43
3000	21950	0,12	36
3600	26000	0,1	30

Tabla 4.9. Porcentaje de cianuro removido durante un recorrido por el modulo para diferentes flujos volumétricos que contiene 8 reactores CPC de 2 in de diámetro x 1.5 m.

De acuerdo a lo observado en tabla 4.9 se determinó que el flujo volumétrico óptimo que debe manejar el CPC es de 3000 l/h para cumplir con los requerimientos planteados.

4.4.1.3. DIÁMETRO Y CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

A continuación se observa como afecta el diámetro del reactor el porcentaje removido durante un recorrido por el módulo.

Diámetro (mm)	N Reynolds	% removido	Tiempo
25	50000	0,04	8
3.8	33324	0,08	18,38
4.9	26308	0,1	30

Tabla 4.10. Porcentaje de cianuro removido durante un recorrido por el módulo al modificar el diámetro del reactor para un flujo de 3000 l/h.

Se observa que el porcentaje removido es directamente proporcional al diámetro, por que tiene mas superficie expuesta a la radiación, El diámetro y concentración de catalizador optimo se determino en base estudios previos realizados por (Minero y col 1993)[1,28].

En la figura 4.13 se observa el efecto que tiene la concentración de TiO_2 sobre la degradación del ion cianuro a lo largo del recorrido por el módulo con un rendimiento cuántico de 22.

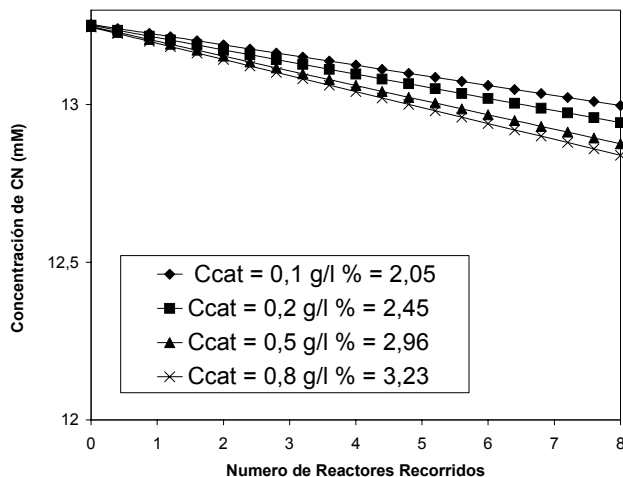


Figura 4.13. Efecto que tiene la concentración de catalizador sobre la degradación del ion cianuro en un módulo, $Q = 3600$ l/h para un flujo de radiación de 340 w/m^2 .

Concentraciones altas produce efecto de apantallamiento que impide a la luz penetrar completamente dentro del reactor y si es menor la concentración menos opaca es la suspensión y corre el riesgo de no aprovechar la radiación[1,28].

Se determinó que el diámetro óptimo para el proceso es de 2 in para el reactor en vidrio de Borosilicato y concentración de catalizador 200 mg/l.

4.4.1.4. FLUJO DE RADIACIÓN SOLAR

En la figura 4.14 se muestra el efecto de flujo de fotones proporcionados por el sol ($300-400 \text{ W/m}^2$), sobre la degradación del ion cianuro en un modulo.

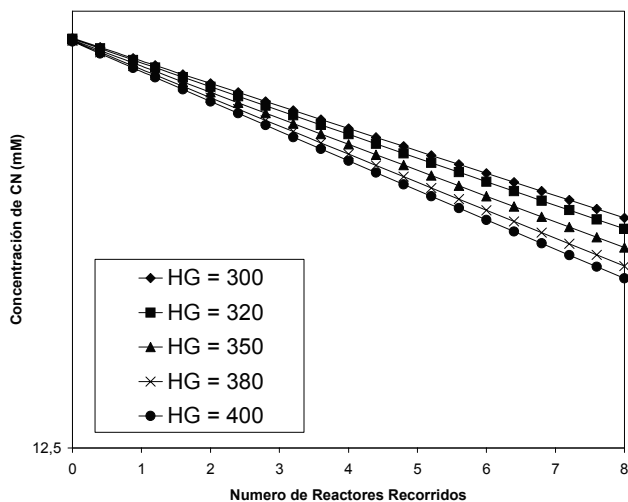


Figura 4.14. Influencia del flujo de radiación solar ($300-400 \text{ W/m}^2$) sobre la degradación del ion CN^- (345 mg/l) a lo largo del módulo $Q = 3600 \text{ l/h}$ y rendimiento cuántico de 22.

4.4.2. EVALUACIÓN DEL MODELO

Para validar el modelo matemático obtenido en la sección (3.4.3.3) se introducen los datos necesarios de la región donde ya existe sistemas semejantes a nivel de planta piloto en la Plataforma solar de Almería en España [4,18,25], para la eliminación de CN^- como se observa en la Tabla 4.2 [19,21].

Reactor existente Plataforma Almería España para la degradación del ion CN^-			
Latitud	Nº R x Módulo	Nº Módulos	Q(l/h) 1-7
37	8	6	3600
β Ang Hor	UV (3000-390nm)	Ccat (g/l)	Colector de Aluminio
37	25 (W/m^2)	0,2	Área 1.81 m^2
Reactor (Borosilicato)			Apertura 0.15 m
Diámetro (in)		Cco (mM)	%Re 1P xMod
2		1,87	0,23
Largo Tubo H (m)		0,8	0,20
1,5		0,45	0,14
		0,18	0,11

Tabla 4.11. Información general de un reactor CPC existente en la Plataforma solar de Almería en España [19,21].

Una vez introducida la información se determina el rendimiento cuántico correcto de forma similar como se realizó para el reactor de placa plana.

Los resultados obtenidos reportaron que el modelo tiene un comportamiento muy similar a los sistemas existentes cuando el rendimiento cuántico del reactor se encuentra entre 0.5 – 1.5 % como se observa en la figura 4.15.

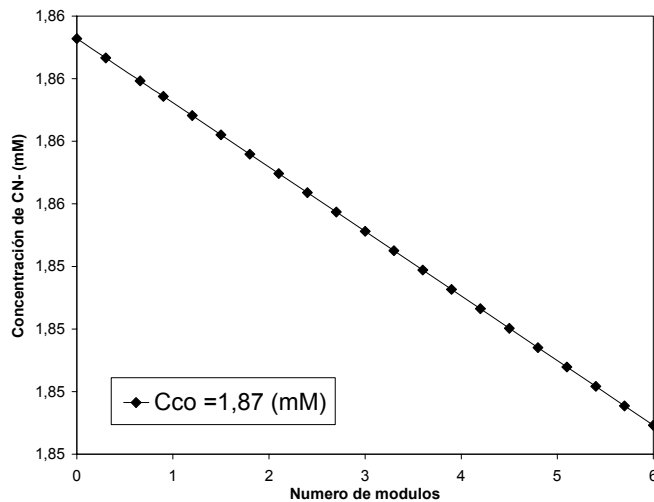


Figura 4.15. Degradación del CN^- utilizando el modelo simulado en Excel para un sistema CPC existente en la Plataforma solar de Almería en España[19,21].

De acuerdo con lo visto en las secciones 4.4.1.1-4.4.1.4. los parámetros óptimos del modulo (ver figura 4.16) compuesto por 8 reactores, para cumplir con el objetivo de eliminar la mayor cantidad de contaminante en el agua a tratar son:

- 1.25 m de Ancho x 1.5 m de largo
- Volumen del modulo 21 litros
- Angulo con la horizontal 8
- Compuesto por 8 reactores y 8 colectores conectados en serie
- Reactor (Tubo de Borosilicato), diámetro 2 in x 1.5 m de largo.
- Colector tiene 0.15 de apertura (Aluminio)
- Sistema de conexión entre reactores (PVC) $\varnothing = 2$ in
- Concentración de TiO_2 200 mg/l.
- Flujo volumétrico 3000 l/h.
- Posición de cara al sur.

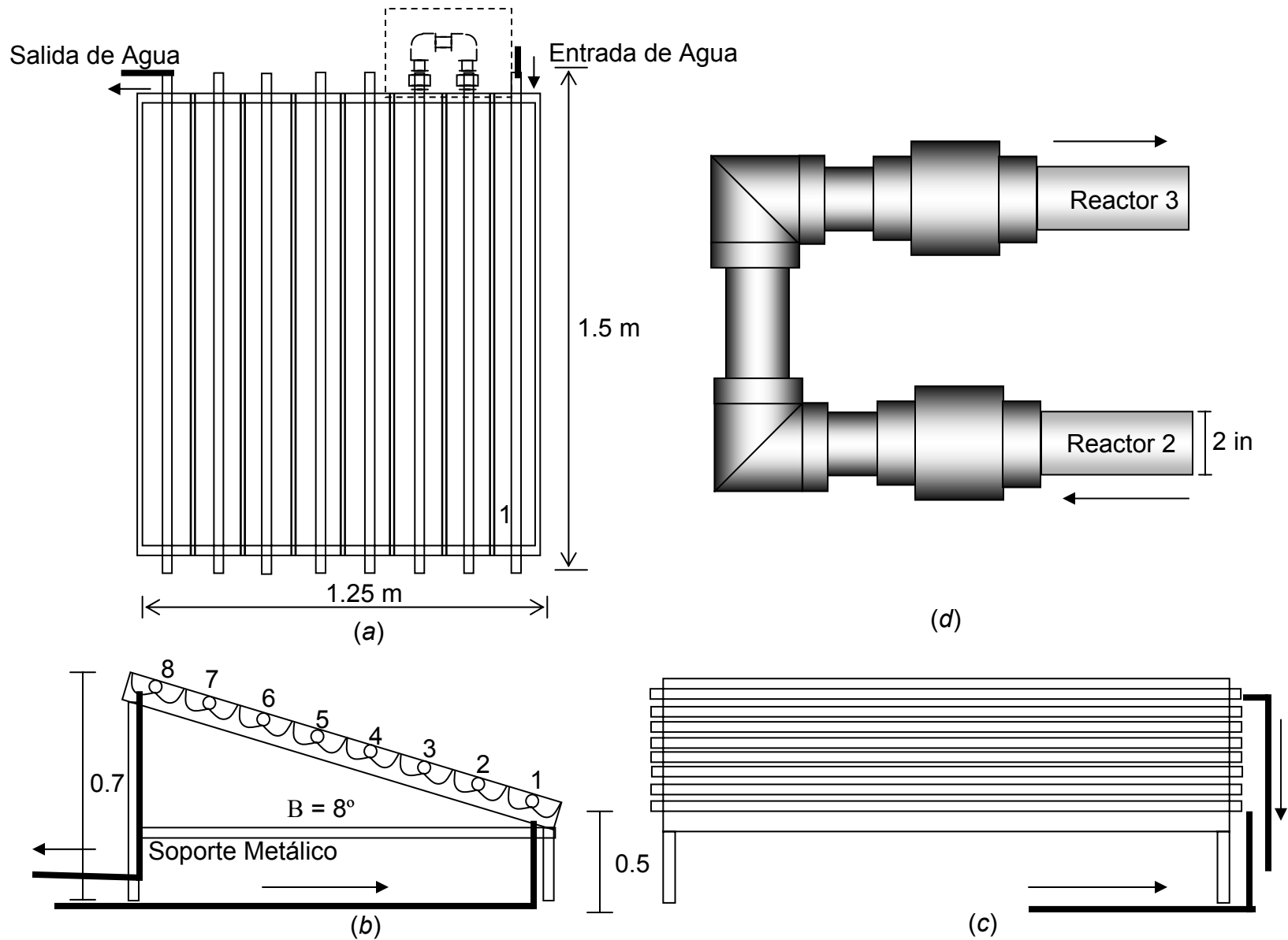


Figura 4.16. Esquema del Modulo propuesto (a). Vista superior (b). Vista lateral izquierda (c). Vista frontal (d.) Sección ampliada de la unión entre reactores (PVC)

Con el rendimiento cuántico obtenido se realiza una extrapolación para predecir el comportamiento del reactor diseñado a nivel industrial en la región de Vetas y California.

4.4.3. APLICACIÓN DEL MODELO OBTENIDO PARA LA DEGRADACIÓN DE CIANURO GENERADO POR UNA MINA PATRON

Desde el punto de vista de la radiación solar el programa determina el flujo fotónico de la ETR, VVAF y radiación efectiva en un rango entre 300 y 390 nm en un modulo para un día promedio en la región de Vetas con $\beta = 8$, los resultados obtenidos se observan en la tabla 4.12.

Long de onda λ (m)	Radiación			
	ETR (W/ m ²)	VVAF (W/ m ³)	Efectiva (W/ m ³)	Efectiva (eintein/sm ³)
	UV _G	UV _{abs}	UV _{efec}	UV _{efec}
3,00E-07	1,52	0,56	8,39E-03	2,10E-08
3,10E-07	1,82	1,40	2,10E-02	5,44E-08
3,20E-07	1,82	2,01	3,02E-02	8,06E-08
3,30E-07	2,27	3,04	4,57E-02	1,26E-07
3,40E-07	2,76	3,80	5,71E-02	1,62E-07
3,50E-07	2,89	3,63	5,44E-02	1,59E-07
3,60E-07	2,89	1,95	2,92E-02	8,78E-08
3,70E-07	3,71	0,75	1,12E-02	3,47E-08
3,80E-07	3,71	0,26	3,88E-03	1,23E-08
3,90E-07	2,48	0,11	1,58E-03	5,16E-09
	25,86	17,50	2,63E-01	7,43E-07

Tabla 4.12. Flujos de radiación, ETR y VVAF en el módulo diseñado para cada longitud de onda entre 300 –390 nm.

Para eliminar el 98 % del cianuro presente en un 1 m³ de agua se necesitan 30 módulos del diseño obtenido conectados en serie para un flujo de 3000 l/h operando 8 horas al día. Para eliminar el cianuro en 15 m³ de agua que es la demanda de una tina se requiere un tiempo de 15 días.

La tabla 4.13 muestra el número de módulos necesarios para eliminar el 98 % del cianuro presente en las aguas, con un flujo volumétrico de 3600 l/h para diferentes volúmenes de agua a tratar y concentración de cianuro inicial operando 8 horas al día.

Agua a tratar (l)	50	100	200	300	400
60	2	2	2	2	2
100	3	3	3	3	3
300	7	8	9	9	10
500	12	13	15	15	16
1000	24	27	29	30	30

Tabla 4.13. Numero de módulos necesarios para eliminar el 98% del cianuro para diferentes volúmenes de agua a tratar y concentración inicial durante un día de operación.

4.4.4. ANÁLISIS ECONÓMICO

A continuación mostraremos el costo que lleva construir el diseño obtenido ya que es igual que en cualquier otro proyecto de ingeniería, incluye todos los costos asociados con el diseño, la construcción y puesta en marcha, El sistema dimensionado que se muestra en la figura 4.11 tiene un costo de inversión aproximado de 14'721.068 pesos según tabla 4.14-4.16.

Costo de fabricación de 1 módulo		
Reactores (Tubos de Borosilicato)		
<i>N tubos</i>	<i>Precio 1 Unid</i>	<i>Precio total</i>
8	118.000	944.000
Colectores (Aluminio) 0,5 mm		
<i>Área (m2)</i>	<i>Precio 1 m2</i>	<i>Precio total</i>
2,73	30.200	82.417
Soporte Metálico Angulo 1 in		
<i>Largo (m)</i>	<i>Precio1 Unid</i>	<i>Precio Total</i>
17,07	15.000	256.017
Conexiones entre tubos para un módulo 2 in		
<i>Codos</i>	<i>Precio Unid</i>	<i>Precio Total</i>
16	5.000	100.000
<i>Uniones</i>	<i>Precio Unid</i>	<i>Precio Total</i>
12	5.000	80.000
Costo total de un Módulo		1'372.434

Tabla 4.14. Costo de fabricación de un módulo en pesos CPC (figura 4.16).

Tubería Oscura PVC 2 in		
<i>Largo (m)</i>	<i>Precio 1 m</i>	<i>Precio Total</i>
4,37	22.000	96.138
Válvulas		
<i>Cantidad</i>	<i>Precio unid</i>	<i>Precio total</i>
5	30.000	150.000
Medidor de flujo		
<i>Cantidad</i>	<i>Precio unid</i>	<i>Precio total</i>
1	300.000	300.000

Tanques de almacenamiento (fibra de vidrio)		
<i>Cantidad</i>	<i>Precio unid</i>	<i>Precio total</i>
2	200.000	400.000
Bomba Centrifuga PANWORLD		
<i>Potencia</i>	<i>Potencia (20W)</i>	<i>Precio total</i>
50	500.000	790.569
Costo de sistema hidráulico		1'736.707
Sistema de separación del TiO₂		
<i>m2</i>	<i>Precio m2</i>	<i>Precio total</i>
1,82	3'041.881	5'534.286
Costo del sistema CPC		8'733.429

Tabla 4.15. Estimación del costo de instalación de un sistema CPC en pesos.

A	Costo de instalación	8'733.429
B	Imprevistos	1'048.011
C	Ingeniería y puesta en marcha	4'890.720
D	Repuestos	48.907
E	Costo de inversión	14'721.068

Tabla 4.16. Estimación del costo de inversión de un sistema CPC.

4.4.5. SISTEMA DE BOMBEO

Los materiales en contacto con el agua fueron seleccionados teniendo en cuenta la naturaleza del contaminante y el grado de pH que va a ser requerido, finalmente se escogió para la tubería oscura (PVC), debido a su resistencia a la intemperie y al comportamiento térmico. Por razones prácticas se consideró que el parámetro de diseño es en flujo turbulento $Re > 4000$, con la configuración del módulo elegida y el caudal entre 2000 y 3600 l/h y la sumatoria de pérdidas por accesorios:

- 8 Reactores Tubos de vidrio
- Codos de 90°
- 16 uniones
- 5m de tubería oscura PVC
- Altura del módulo 1m

Cuyo valor es 1.2 m, a partir de este valor se selecciona la bomba para el sistema de acuerdo a la figura 4.17.

Se seleccionó una bomba centrífuga modelo PANWORLD PX, con potencia entre 50 – 100 w.

La tabla 4.17 se muestra el tipo de bomba a seleccionar de acuerdo al número de módulos y al flujo volumétrico.

Flujo Volumétrico		Módulos				
(l/h)	(l/min)	1	5	10	20	30
2000-3600	33,3-60	50	50	50-100	100	100

Tabla 4.17. Potencia (W) de la bomba de acuerdo al número de módulos en el sistema para un rango de flujo volumétricos.

La bomba escogida esta magnéticamente acoplada al motor, la carcasa y la turbina están hechas de polipropileno, sin embargo existen otro tipo de bombas para este propósito, en la siguiente grafica se muestra la curva de desempeño de la bomba seleccionada:

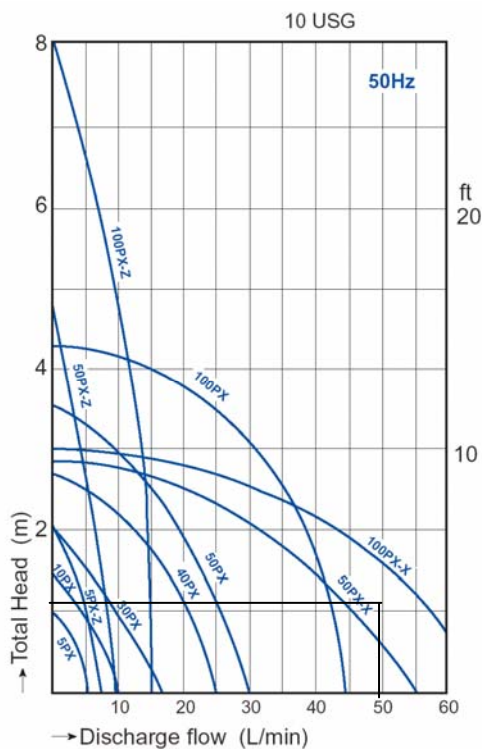


Figura 4.17. Curva de desempeño de una bomba PANWORLD 50PX-X, 100X-X.

5. CONCLUSIONES.

De acuerdo al trabajo realizado, se observó que los procesos de fotocátalisis solar son una alternativa bastante atractiva frente a otras tecnologías convencionales, debido a que destruyen los contaminantes persistentes en vez de simplemente transferirlos de un medio a otro, además tienen la ventaja de utilizar el sol como una fuente de fotones obteniendo así una tecnología medioambientalmente benigna.

A lo largo del estudio realizado en el presente documento se han ido desarrollando las bases tanto teóricas como científicas que finalmente han posibilitado concluir el desarrollo completo de dos sistemas fotocatalíticos para tratamiento de aguas residuales de una tecnología innovadora que posibilita implementar a escala industrial los procesos utilizando la luz solar.

De acuerdo a los resultados obtenidos desde el punto de vista científico como económico para los dos sistemas fotocatalíticos se observó que el sistema cilindro parabólico compuesto presenta la viabilidad de construcción a escala industrial para solucionar el problema planteado en este proyecto.

Desde el punto de vista económico, el análisis se realizó como cualquier proceso industrial, sin experiencia de campo a nivel comercial aunque basados en sistemas ya construidos parecen que son factibles.

De acuerdo a la revisión bibliográfica y al estudio realizado para los dos sistemas se determinó que puede ser utilizado para degradar otra clase de contaminantes como son productos orgánicos procedentes de efluentes industriales (industrias químicas, farmacéuticas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc), también utilizado para la desinfección de agua.

6. RECOMENDACIONES

Construir el sistema seleccionado para un módulo y realizar pruebas de degradación para el cianuro y otros contaminantes, buscando con esto ampliar su campo de acción.

Buscar otras alternativas de materiales para los sistemas que puedan bajar considerablemente el costo de instalación y operación del sistema sin afectar la eficiencia del proceso para que sea más atractiva esta tecnología.

Realizar estudios e investigaciones que lleven a incrementar el rango de absorción del catalizador, buscando con ello aprovechar una región más amplia, de la radiación solar (visible), de esta forma mejorando la eficiencia del proceso.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] CASSANO, Alberto; ALFANO, O; BRANDI, R. Diseño de reactores para fotocatalisis: conceptos fundamentales. CYTED, Buenos Aires. 1998; Capitulo 1,3,4,12.
- [2] CABRERA, Orlando; Maria, I; ALFANO; CASSANO; Alberto ,E. Absorption and scattering of Titanium dioxide particulate suspensions in water; J Phys Chem; 1996, vol 100. No 51
- [3] DICKINSON, Willian; CHEREMISSINOF, Paul. Solar Energy Technology Handbook; Marcel Decker INC; 1980, Pág. 277-287.
- [4] BLANCO, Julián. Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones físicas fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua (PSA)CIEMAT ,2002.
- [5] MALATO, Sixto; Definición de los POAS; fotocatalisis (homogénea y heterogénea), aplicaciones de la luz solar en la fotocatalisis, tecnología de los colectores solares plataforma solar de Almería. Ciemat-ministerio de educación y ciencia, Almería. Colombia. junio 2004.
- [6] RODRIGUEZ, Humberto; GONZALES, Fabio. Manual de radiación solar en Colombia (Radiación solar sobre superficies), Printed Colombia 1996, Pág. 19, 53, 117-119.
- [7] HERMOSILLO, Juan; GUDIÑO, David. Notas sobre el curso de energía solar. Instituto tecnológico y de estudios superior de occidente ITESO. México, Jalisco, Febrero de 1995. Capitulo 2.
- [8] <http://www.ideam.gov.co/atlas/mclima.htm#>
- [9] LIPUMA, Gianluca; PO LOCK, Yue. A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I-model development. Chemical engineering Science . 1998, Vol: 53, Pág. 2993-3005.
- [10] BLANCO, J; MALATO, S; PERAL, J; Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. CYTED, Buenos Aires. 1998; Pág. 246, 247.
- [11] AUGUGLIARO, Vincenzo; LODDO, Vittorio; MARCI, Giuseppe; PALMISANO, Leonardo. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions Journal of Catalysis.1997, Vol: 166, Pág. 272-283.

- [12] CHIANG, K.; AMAL, R. and TRAN, T. Photocatalytic oxidation of cyanide: kinetic and mechanistic studies. En: *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193:1-2, 285-297.
- [13] AUGUGLIARIO, V; BLANCO, J; CACERES, J. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions; *Catalysis Today* 54 (1999) 245-253.
- [14] AGUADO, J; VAN GRIEKEN, R; J. MARUGÁN, J. Removal of cyanides in wastewater by supported TiO₂-based photocatalysts. *Catalysis Today* 75 (2002) 95-102.
- [15] WOLF, Angela; Eley-Rideal and Langmuir Hinshelwood Mechanism. The UCL Centre for Cosmic Chemistry and Physics: Surface mechanisms.
<http://www.chem.ucl.ac.uk/cosmicdust/er-lh.htm> (1 of 2)31/10/2004 05:07:26 p.m.
- [16] BLESÁ, Miguel; BLANCO, Julián; SOLAR SAFE WATER Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. UNSAM 14-19 de octubre de 2005, Puerto de Iguazu, Argentina. Pág. 271-272.
- [17] CURCO, D; MALATO, S; BLANCO, J; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot- plant-scale and laboratory results. *Solar Energy*.1996, Vol: 56, Pág. 387-400.
- [18] GIMENEZ, J; CURCO, D; QUERAL, M. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant the way to scaling-up. *Catalysis Today* 54 (1999) 229-243.
- [19] RAQUEL, F; NOGUERA and Wilson, F; Jardim. TiO₂ Fixed Bed Reactor for water decontamination using solar light. *Solar Energy* Vol. 56 No 5 (1996) Pág. 471-477
- [20] Kortum, G. Reflectance spectroscopy. Principles. Methods applications, New York, Springer, 1969 pág. 47-61.
- [21] GOSLISCH, Roland; DILLERT, Ralf; BAHNEMAN, Detlef. Solar Water treatment principles and reactor ; *Wat. Sci. Tech* Vol. 35, No 4, (1997) Pág. 137-148.
- [22] TURCHI, C. Photocatalytic reactor design: An example of Mass-Transfer limitations with an immobilized catalyst; *J Phys Chem*; 1988, vol 92. 6852-6853.
- [23] BYRON, Bird; WARREN, E; EDWIN, Lightfoot. Fenómenos de transporte; Editorial Reverte. S.A (México) 1998; Sección 2-3.

- [24] GEANKOPOLIS, Christie. Procesos de transporte y operaciones unitarias Compañía editorial continental, s.a. de C.V. Tercera Edición, 1998, Pág. 448-449
- [25] SMITH, J. Ingeniería de la cinética química; McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1991. Pág. 280,487-503.
- [26] TREYBAL, R. Operaciones de transferencia de masa; McGRAW-HILL segunda edición, 1991. Pág. 82-85.
- [27] AJAY, K; BEENACKERS, A. Development of a new photocatalytic reactor for water purification; Catalysis Today 40 (1998) 73-93.
- [28] Alberto, E; CASSANO, Orlando, M; ALFANO. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. Catalysis Today 58 (2000) Pág. 167-197.
- [29] GOSLISCH Roland; DILLERT, Ralf; BAHNEMAN, Detlef. Solar detoxification of polluted Water: comparing the efficiencies of parabolic trough reactor and novel thin-film-fixed-bed reactor; D.F. Ollis and Al-Ekabi(editors)1993. Pág. 771-777.
- [30] LIPUMA Gianluca; LOCK Yue; Modelling and design of thin film slurry photocatalytic reactor for water purification. Chemical engineering Science . 2003, Vol: 587, Pág. 2269-2281.
- [31] ZHANG, Ying; Jhon C; David W. Fixed-Bed photocatalysts for decontamination of water. Environment. Science Technology. 1994 28 435-442.
- [32] POZZO, Miguel; BALTAÑAS, Alberto; CASSANO. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination:state of art: Catalysis Today 39 (1997) 219-231.
- [33] VASQUEZ, Jorge. Procesamiento de minerales Auríferos, Técnicas para la extracción aurífera Control analítico en el procesamiento de minerales. Republica de Colombia Ministerio de minas y energía, 1998, Cartilla N° 1.
- [34] VASQUEZ, Jorge. Procesamiento de minerales Auríferos, Técnicas para la extracción aurífera procesos de cianuración y amalgamación Republica de Colombia Ministerio de minas y energía, 1998, Cartilla N° 2.
- [35] VASQUEZ, Jorge. Procesamiento de minerales Auríferos, Preservación ambiental, Republica de Colombia Ministerio de minas y energía, 1998, Cartilla N° 3.
- [36] LOTHAR, Hahn; Cooperación técnico colombo alemana, Proyecto reducción de la contaminación ambiental debida a la pequeña minería en la cuenca del río Surata, informe operaciones de beneficio octubre de 1998.

[37] HERRERA, Gladys; RODRÍGUEZ, Fabiola; Prevención de la contaminación del río surata por mercurio, sales de cianuro y cianuro libre provenientes del distrito de vetas y California. Tesis de grado (UIS) Escuela de Ingeniería química (1986).

[38] <http://www.panworld.com>