

TESIS DOCTORAL

Departamento de Ingeniería Química y Química Física.

SOLUCIÓN NUMÉRICA DE LA ECUACIÓN DE TRANSFERENCIA DE RADIACIÓN MEDIANTE ALGORITMO MONTE CARLO EN PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA. FOTOCATÁLISIS UVA DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLINUCLEARES.

Mercedes Tierno Nicolás

Conformidad de los Directores de tesis:

Fdo: Francisco Javier Rivas Toledo

Fdo: Antonio Hidalgo García

2017

A mis hijos

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está dedicado a todas aquellas personas que de una manera u otra han estado a mi lado brindándome apoyo y estima incondicional.

Si olvidas el futuro pierdes el presente.

Indudablemente a mis hijos Tomás y Roberto, sin los cuales habría sido para mí realizar este trabajo y de los que he aprendido lo más importante.....A vivir!.

Gracias por estar siempre a mi lado y compartir conmigo esta maravillosa vida imperfecta....Hasta el infinito y más allá!

A mi abuela Mercedes, admirable y luchadora mujer, cuyo cariño me arropó siempre.

A Enrique, gracias por ayudarme a recuperar mi alma.

A mi madre y a mi padre por su empeño en construir ese futuro, en el que mi madre estará siempre en el recuerdo y mi padre aún será una parte muy importante.

A mi hermano Juan Antonio, cuyo cariño confianza y empuje, siempre te llevan hacia delante y no te dejan desfallecer.

A mi querida Gema, siempre tan positiva y cariñosa.

A mis tíos Emilio y Marisa, gracias por transmitirme siempre esa buena energía y compartir conmigo tanto momentos de alegría como de tristeza. Marisa, eres una parte muy importante de mi corazón, no hay palabras.

A Emilio e Iris, siempre dispuesto a ayudarme con ese cariño tan sincero...gracias. Con cariño a Raquel, Rebeca y Juan.

A mis incondicionales, Teresa, José Luis, M^a Carmen y Francis, cuyo cariño y apoyo va más allá de la amistad, gracias por compartir conmigo fatigas y alegrías.

A mi querida Belén, siempre siempre juntas en la distancia.

A Mar y Cristina con todo mi cariño, por esas terapias y una amistad tan sincera.

Y muy especialmente a mis amigos, Concha, Paco, Gloria, Mar y Santi.

A mis directores de tesis Javier y Antonio, mi más profunda admiración y respeto por la realización de este trabajo, mi agradecimiento por su valiosa guía y asesoramiento durante el desarrollo de la tesis, por permitirme trabajar en su equipo y por todo lo que he aprendido de ellos, espero de alguna manera haber retribuido de alguna manera su confianza.

Al Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura por darme la oportunidad de realizar este trabajo y en especial a D. Fernando Beltrán. A mis compañeros: Samuel, cuya ayuda es muy importante en este trabajo, a Rafael, Fanny, Diego, Azahara, Ana, gracias por la ayuda que me han prestado, su paciencia y todo lo que me han enseñado; muy especialmente a Sagasti por estar siempre dispuesto a resolver esos problemas técnicos una y otra vez, con buen humor y paciencia. A los profesores: Olga, Eva, Juan F., Javier R., Benito, Javier B., Teresa, Juan L, Francisco, Pedro y Ana.

A los que no haya mencionado en estas líneas pero que, de una u otra manera, han contribuido a que esta tesis sea una realidad.

A todos, gracias!

Merce A)

INDICE

| 1. RESUMEN | 7 |
|---|----------|
| 2. INTRODUCCIÓN. | |
| 2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos | 13 |
| 2.1.1. Definición, estructura y propiedades. | 13 |
| 2.1.2. Origen y Fuentes | 15 |
| 2.1.2.1 Formación de PAHs | 16 |
| 2.1.2.2. Fuentes de emisión de PAHs al medio ambiente | 16 |
| 2.2. Eliminación de PAHs disueltos en agua. | 22 |
| 2.2.1. Ozonación | 24 |
| 2.2.2. Fotolisis directa | 26 |
| 2.2.3. Procesos de oxidación avanzada | 27 |
| 2.3. Sistemas utilizados en este estudio | 35 |
| 2.3.1. Fotocatálisis heterogénea. | 35 |
| 2.3.2. Fotocatálisis heterogénea en presencia de OXONE [®] | 49 |
| 2.4 Modelización y cinética en fotorreactores catalíticos heterogéneos | 57 |
| 2.4.1. Modelo de Casano y Alfano (Cassano y Alfano, 2000) | 59 |
| 2.4.2. Six flux model | 63 |
| 2.4.3. Aproximaciones estadísticas por Monte Carlo. | 68 |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES | 79 |
| 3.1. Productos químicos utilizados | 79 |
| 3.2. Instalación experimental | 80 |
| 3.2.1. Reactor fotoquímico | 80 |
| 3.3. Métodos analíticos. | 81 |
| 3.3.1. Método de análisis de PHAs | 81 |
| 3.3.2. Determinación de Fe ^{2+.} | 84 |
| 3.3.3. Determinación de la concentración de OXONE [®] | 84 |
| 3.3.4. Determinación de cloruro y ácido dicloroacético mediante cromatografía | iónica86 |
| 3.3.5. Determinación de pH, temperatura y conductividad | 87 |
| 3.4. Procedimiento experimental | 87 |
| 3.4.1. Preparación de disoluciones y patrones | 87 |
| 3.4.2. Equilibrio de adsorción | 88 |
| 3.4.3. Reacciones Fotocatalíticas | 88 |
| 3.5. Síntesis de catalizadores basados en BiOI. | 90 |
| | |

| 3.5.1. BiOI puro | 90 |
|---|-------------------|
| 3.5.2. BiOI/TiO₂ | 91 |
| 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | |
| 4.1. Simulación del proceso fotocatalítico por el método de Monte Carlo | 95 |
| 4.1.1 Factores previos a la simulación | 95 |
| 4.1.1.1. Emisión de radiación de la lámpara UV | 95 |
| 4.1.1.2. Propiedades ópticas del TiO ₂ . | 96 |
| 4.1.1.3. Absorción de fotones por el cristal Pyrex | |
| 4.1.1.4. Función de fase o función de distribución del ángulo de dispersión | |
| 4.1.2. Condiciones para la simulación del proceso radiativo mediante el método Carlo. | o de Monte 104 |
| 4.1.3. Descripción matemática de la trayectoria de los fotones | |
| 4.1.4. Aspectos probabilísticos y geométricos de la simulación. | 111 |
| 4.1.5. Aspectos computacionales de la simulación. | 114 |
| 4.1.6. Determinación del número de fotones a simular. Error estadístico | |
| 4.1.7. Evaluación del factor de anisotropía g. Trayectorias de los fotones | |
| 4.1.8. Resultados de OVRPA mediante el método de Monte Carlo | |
| 4.2. Aplicación del OVRPA calculado en la fotocatálisis del ácido Dicloroacético | 151 |
| 4.3. Fotolisis de hidrocarburos aromáticos polinucleares | |
| 4.4. Fotocatálisis de hidrocarburo aromáticos polinucleares. | |
| 4.4.1. Fotocatálisis de PAHs individuales | |
| 4.4.2. Fotocatálisis de PAHs de forma simultánea | |
| 4.5. Fotocatalisis de OXONE [®] en presencia de radiación de 365 nm | |
| 4.5.1 Influencia de la cantidad de dióxido de titanio en la descomposición de O | xone®186 |
| 4.5.2. Influencia de la concentración inicial de OXONE [®] . | |
| 4.5.3. Influencia del pH inicial | |
| 4.5.4. Influencia de inhibidores de radicales | |
| 4.5.5. Propuesta de un mecanismo simple de reacciones. | |
| 4.6. Fotocatalisis de PAHs en presencia de OXONE [®] | 203 |
| 4.6.1. Fotocatálisis de PAHs individuales en presencia de OXONE [®] | 203 |
| 4.6.1.1. Influencia de la concentración de fotocatalizador inicial. | 208 |
| 4.6.1.2. Influencia de la concentración inicial de OXONE [®] | 212 |
| 4.6.1.3. Cinética simplificada del sistema | 214 |
| 4.6.1.4. Influencia del pH de reacción | 217 |

| 4.6.1.5 Eliminación de otros PAHs | 219 |
|---|-----|
| 4.6.2. Fotocatálisis de PAHs en mezcla en presencia de OXONE [®] | 222 |
| 5. CONCLUSIONES | |
| 6. BIBLIOGRAFÍA. | |
| 7. ANEXOS | |



RESUMEN

RESUMEN

1. RESUMEN

El proyecto de tesis que se presenta se ha dividido en dos partes diferenciadas con un punto en común que son los procesos de fotocatálisis.

En la primera parte se ha desarrollado un programa de simulación del reactor fotocatalítico en lenguaje FORTRAN. La ecuación de transferencia de radiación se ha resuelto mediante un algoritmo estocástico basado en Monte Carlo. Este algoritmo ha considerado el efecto de la concentración de catalizador, factor de anisotropía en el scattering de fotones, disposición geométrica del conjunto experimental, potencia emitida y espectro de emisión de las lámparas de luz negra utilizadas.

Los valores teóricos de absorción de fotones por parte del fotocatalizador han sido comparados con los experimentales ajustando los parámetros característicos del proceso fotocatalítico. En cada simulación se han generado 10⁶ fotones a los que se les ha seguido la trayectoria de forma individual hasta su desaparición del sistema. Con cada condición experimental se han realizado cinco simulaciones. Una vez optimizados los parámetros de ajuste, se han llevado a cabo nuevas simulaciones con 10⁷ fotones.

Una vez obtenido el modelo de radiación, los resultados han sido comparados con los obtenidos en la fotocatálisis de un compuesto modelo como es el ácido dicloroacético. La combinación del modelo de transferencia de radiación junto al mecanismo cinético propuesto simula de forma adecuada la oxidación de este compuesto bajo diferentes condiciones de operación que incluyen diferente concentración inicial del ácido y dosis de catalizador utilizada.

En la segunda parte de este proyecto de tesis se han aplicado diferentes sistemas en la eliminación de hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs) disueltos en agua. En una primera instancia se estudió la fotolisis directa en presencia de radiación a 365 nm intentando mejorar el proceso mediante la adición de catalizadores de tipo comercial como el dióxido de titanio comercial P-25 o sintetizados en laboratorio como los basados en el oxiyoduro de bismuto. En ningún caso se consiguió un sistema oxidante con garantías suficientes para el tratamiento simultáneo de los cuatro PAHs modelo utilizados (acenafteno, fenantreno, fluoranteno y antraceno). Debido a ello, en la última parte se añadió un promotor de radicales al proceso fotocatalítico. Dicho promotor fue el monopersulfato potásico en su formulación comercial OXONE®. En experimentos previos se investigó el comportamiento del OXONE® bajo la influencia de radiación negra

y en presencia de un fotocatalizador como el dióxido de titanio. Finalmente se aplicó el sistema completo $TiO_2/OXONE$ (UVA en la eliminación de PAHs disueltos en agua, consiguiéndose la eliminación de estos compuestos en tan solo unas decenas de minutos.

RESUMEN

SUMMARY

The present PhD Project is divided into two different parts sharing one common root, i.e. the photocatalytic processes.

A simulation program developed under FORTRAN language has been developed to model the photocatalytic experimental setup. The radiative transfer equation has been solved by means of a stochastic algorithm based on Monte Carlo premises. The algorithm has accounted for the effect of the catalyst concentration, anisotropic factor in photon scattering, geometry of the photoreactor and lamps, emitted power and radiation spectrum of the used black lamps.

Theoretical photon absorption by the photocatalyst has been compared to experimental values by optimization of characteristic system parameters. 10^6 photons have randomly been generated and their trajectories monitored until disappearance from the system. Five simulations have been carried out under each experimental conditions tested. Once the fitting parameters were optimized, 10^7 photons were used to simulate the process.

After having polished the RTE model, results were compared to those obtained in the photocatalysis of a model compound such as dichloroacetic acid (DCA). The integration of the RTE model and the proposed kinetic mechanism acceptably simulated the oxidation of DCA under different conditions of initial DCA concentration and catalyst dosage.

Different oxidation systems focused on the elimination of some polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) dissolved in water have been tested in the second part of this study. Firstly, the direct photolysis was investigated by using UVA light at 365 nm. Thereafter, an attempt to improve the oxidation system was carried out by adding a photocatalyst such as the commercial Degussa P-25 or a labmade solid based on BiOI. In no case the treatment of the four model PAHs used (acenaphthene, phenanthrene, fluoranthene and anthracene) was efficiently achieved. As a consequence, a free radical promoter was incorporated to the system in the last part of this investigation. The chosen promoter was monopersulfate, commercially available as OXONE®. Some preliminary studies were conducted to assess the behavior of OXONE® under UVA light and a photocatalyst (titanium dioxide). Finally, the complete system TiO₂/OXONE®/UVA was applied to the elimination of the dissolved PAHs. This system was capable of eliminating these contaminants in a few minutes.



2. INTRODUCCIÓN.

2.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

2.1.1. Definición, estructura y propiedades.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs),



constituyen una familia de compuestos ampliamente distribuida en el medio ambiente, que se caracteriza por contener dos o más anillos aromáticos unidos entre sí. singular. Debido а su estructura origen V comportamiento ambiental característico, suelen estudiarse de forma diferenciada del conjunto de hidrocarburos.

La mayoría de los PAHs contienen solamente carbono e hidrógeno, y son siempre estructuras polinucleares de tipo aromático. Generalmente están formados por

anillos bencénicos fusionados, pero también existen PAHs que contienen anillos de cinco eslabones en su estructura, como el acenafteno y fluoranteno. Otros PAHs derivados contienen en sus estructuras grupos alquil sustituyentes u otros grupos funcionales (nitro, halo, carboxil, etc.). El naftaleno se considera el compuesto más sencillo y el coroneno, el de mayor número de anillos condensados, dentro de los PAHs de importancia medioambiental. El grafito, constituido por capas paralelas de anillos bencénicos fusionados, se considera el PAH de mayor peso molecular.

La estabilidad de los PAHs varía en función de la disposición de los anillos. En la serie de los PAHs enlazados linealmente, la estabilidad disminuye a medida que se incrementa el número de anillos, ya que cada miembro de la serie se convierte en más olefínico, y con menor carácter aromático que su predecesor. El heptaceno es el miembro más largo de



esta serie, pero su gran reactividad ha impedido la obtención del compuesto puro. En la serie de los PAHs fusionados angularmente la estabilidad no disminuye al aumentar el número de anillos. Los PAHs son compuestos sólidos en condiciones ambientales, y

solubles en disolventes orgánicos no polares, lo que les configura como compuestos típicamente microcontaminantes orgánicos, y con capacidad bioacumulativa. Por lo general, un incremento en el peso molecular y en el número de anillos en su estructura, disminuyen su solubilidad en agua y su volatilidad.

En la tabla 2.1 se recogen las propiedades físico-químicas de algunos PAHs, ya que son un factor clave a la hora de entender su comportamiento medioambiental. Como puede observarse, los valores de log K_{ow} oscilan entre 3 y 7, que es generalmente considerado el rango de compuestos lipofílicos. Como consecuencia de sus elevados coeficientes de partición octanol-agua y baja solubilidad en agua, es de esperar que los PAHs se bioacumulen y se concentren en la fase orgánica de partículas sólidas de suelos y sedimentos, convirtiéndose en contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente (*Mackay y col., 1992*).

| Compuesto | Fórmula | MW | Pto | Pto | S (mol | Log | Pv |
|---------------------|----------------|-------|--------|-------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | | Fusión | ebull | . L ⁻¹) | \mathbf{k}_{ow} | (kPa) |
| | | | °C | °C | | | |
| Naftaleno | $C_{10}H_{6}$ | 128.2 | 81 | 218 | 2.48x10 ⁻⁴ | 3.36 | $1.04 \text{x} 10^{-2}$ |
| Acenaftileno | $C_{12}H_6$ | 152.2 | 92 | 265 | 2.58x10 ⁻⁴ | 4.07 | 8.9x10 ⁻⁴ |
| Acenafteno | $C_{12}H_{10}$ | 154.2 | 95 | 279 | 2.55x10 ⁻⁵ | 3.92 | $2.9 \text{x} 10^{-4}$ |
| Fluoreno | $C_{12}H_{10}$ | 166.2 | 116 | 295 | 1.19x10 ⁻⁵ | 4.18 | 9.0x10 ⁻⁵ |
| Fenantreno | $C_{14}H_{10}$ | 178.2 | 100 | 340 | 7.24x10 ⁻⁶ | 4.57 | 1.6x10 ⁻⁵ |
| Antraceno | $C_{14}H_{10}$ | 178.2 | 216 | 342 | 4.10x10 ⁻⁹ | 4.54 | 8.0x10 ⁻⁹ |
| Fluoranteno | $C_{16}H_{10}$ | 202.3 | 109 | 375 | 1.29x10 ⁻⁶ | 5.22 | 1.2×10^{-6} |
| Pireno | $C_{16}H_{10}$ | 202.3 | 150 | 393 | 6.68x10 ⁻⁷ | 5.18 | 6.0x10 ⁻⁷ |
| Benzo[a] antraceno | $C_{16}H_{12}$ | 228.3 | 161 | 400 | 6.14x10 ⁻⁸ | 5.61 | 2.8x10 ⁻⁸ |
| Criseno | $C_{16}H_{12}$ | 228.3 | 254 | 448 | 8.76x10 ⁻⁹ | 5.91 | 8.4x10 ⁻⁸ |
| S-Metilcriseno | $C_{19}H_{14}$ | 242.3 | 117 | 458 | 3.02x10 ⁻⁶ | 6.42 | |
| Benzo[e]pireno | $C_{20}H_{12}$ | 252.3 | 179 | 493 | 2.5x10 ⁻⁶ | 6.44 | $7.4 \mathrm{x10}^{-16}$ |
| Benzo[b]fluoranteno | $C_{20}H_{12}$ | 252.3 | 168 | 481 | 4.8x10 ⁻⁹ | 6.12 | 6.7 x 10 ⁻⁸ |
| Benzo[k]fluoranteno | $C_{20}H_{12}$ | 252.3 | 216 | 480 | 3.01x10 ⁻⁹ | 6.84 | $1.3 \mathrm{x} 10^{-11}$ |
| Benzo[a]pireno | $C_{20}H_{12}$ | 252.3 | 178 | 495 | $1.51 \mathrm{x} 10^{-6}$ | 6.50 | 7.3 10-10 |

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas de algunos PAHs de interés ambiental.

Kow coeficiente de partición octanol-agua; S, solubilidad en agua a 25 °C; Pv, presión vapor a 25 °C

Existen más de 100 clases diferentes de PAHs, pero de todos ellos hasta el momento sólo 16 son considerados por la US EPA como contaminantes prioritarios a consecuencia de sus propiedades cancerígenas. Estos compuestos son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,cd)pireno.



La estructura molecular de estos 16 compuestos se muestra en la figura 2.1.

Figura 2.1. Estructura molecualr de PAHs considerados por USEPA.

A la hora de establecer estos compuestos como prioritarios la USEPA ha tenido en cuenta una serie de factores tales como su toxicidad, la facilidad de obtener información acerca de ellos, la exposición humana a estos compuestos a lo largo de la historia y su frecuente aparición en lugares contaminados.

2.1.2. Origen y Fuentes.

La combustión de hidrocarburos a temperaturas relativamente elevadas (superiores a 500 °C) y con insuficiente oxígeno para la combustión completa, son las condiciones propicias para la formación de PAHs. El proceso transcurre a través de la formación de radicales libres, producidos por ruptura de enlaces C-C y C-H, que reaccionan entre sí (*Manariotis y col., 2011*).

2.1.2.1 Formación de PAHs.



Las cantidades de PAHs formadas, dependen de la temperatura de combustión y de la naturaleza de la materia orgánica implicada en el proceso. En estas reacciones se forman también PAHs alquil sustituidos, y como regla general, una temperatura de combustión más elevada conduce a PAHs menos sustituidos.

La formación geológica de los combustibles fósiles también puede generar PAHs, aunque mediante

procesos algo diferentes. El material biológico que da origen al carbón y petróleo, evoluciona en este caso bajo presión y a temperaturas relativamente bajas (menos de 200 °C), condiciones en las que pueden formarse ciertas cantidades de PAHs. De ahí que PAHs alquil



sustituídos, se encuentren presentes en combustibles crudos y en materiales derivados de los mismos. La combustión de petróleo y carbón provoca la emisión de PAHs contenidos en esos combustibles y de nuevos PAHs que pueden producirse al ser quemados.

Otra posibilidad es la formación de PAHs mediante síntesis biológica, aunque esta vía de formación es claramente minoritaria cuando se compara con las anteriores.

2.1.2.2. Fuentes de emisión de PAHs al medio ambiente.

Los PAHs emitidos al medio ambiente, son originados a partir de fuentes naturales y antropogénicas, siendo estas últimas las que originan una mayor contribución de estos contaminantes . Como resultado de la enorme cantidad de fuentes de emisión y de su fácil difusión, los PAHs se han convertido en compuestos tóxicos ubicuos en el medio ambiente.

El transporte y distribución de los PAHs en el medio ambiente depende en gran medida de sus propiedades físico-químicas, tales como su baja solubilidad en agua, baja presión de vapor y elevados coeficientes de partición octanol-agua (log Kow) y carbón-agua (log Kcw). Los PAHs son estables respecto a la hidrólisis y tampoco poseen grupos reactivos, lo que los convierte en contaminantes altamente persistentes. En base a sus bajas constantes de Henry, la volatilización desde la fase acuosa es un proceso poco común. Los elevados valores de log Kow indican una fuerte adsorción a la materia orgánica de los suelos, así que la migración tampoco es un proceso habitual. En general, son biodegradables bajo condiciones aeróbicas, pero la velocidad de biodegradación disminuye drásticamente a medida que se incrementa el número de anillos aromáticos en la molécula. Bajo condiciones anaeróbicas, la biodegradación parece ser muy lenta.

A continuación, se recogen de manera más detallada las principales fuentes de emisión, en función de su naturaleza.

Fuentes naturales

En la naturaleza, los PAHs pueden formarse a partir de tres vías fundamentales: (1) pirólisis de materiales orgánicos a alta temperatura; (2) diagénesis de material orgánico sedimentado a baja temperatura, para formar fuel fósil; y (3) biosíntesis directa mediante microorganismos y



plantas. Así, haciendo referencia a las fuentes naturales, se pueden destacar las filtraciones naturales de fuel fósil, los incendios forestales fortuitos, la actividad volcánica y la deposición atmosférica de contaminantes, siendo difícil estimar la aportación de estos focos, debido al carácter fortuito de los mismos.

Fuentes antropogénicas.

Como se indicaba anteriormente, estas fuentes antropogénicas son las que presentan una mayor contribución a la presencia de PAHs en el entorno y son, en orden decreciente de importancia: procesos industriales, calefacciones domésticas, fuentes móviles de emisión

17

(transportes), incineradoras y plantas de generación eléctrica (*Dickhut y col., 2000*). Los PAHs también aparecen en los alimentos al aplicarse diferentes tecnologías en su tratamiento, siendo el 3,4-benzopireno el que se toma como referencia a causa de su alta frecuencia de aparición en los alimentos y su potente carácter cancerígeno.



En los países industrializados la mayor parte de la emisión de PAHs es de origen industrial y urbano, incluyendo esta última la correspondiente a las emisiones de vehículos y las calefacciones e incineración de residuos domésticos. La contribución de algunas fuentes puntuales es difícil de estimar con precisión, y varía según el país; por ejemplo en los Estados Unidos las calefacciones a base de madera son la fuente más importante de PAH. En Alemania durante los años 90 algo más del 50% de las emisiones de benzopireno (uno de los PAH más importantes) eran debidas

a las calefacciones a base de carbón, 30% se originaban en la industria que utilizaba el carbón como combustible y el 15% se originaba en los vehículos de motor. No obstante, en países con baja densidad de población la producción de PAHs es predominantemente industrial. Por ejemplo en Canadá más del 90% del total de PAHs emitidos se originan en la industria metalúrgica, especialmente la producción de aluminio, la siderometalurgia, y manufactura de metales férricos.

Una vez liberados al medio ambiente, los PAHs pueden repartirse entre el aire, el agua, el suelo o los sedimentos y sufrir transformaciones químicas y fotoquímicas que los conviertan en otros productos más o menos inertes que los iniciales (*Kennish, 1997; Maher y Aislabie, 1992*).

La suerte que estos compuestos puede sufrir depende de las condiciones a las que estén expuestos.



Dentro de estas fuentes, se engloban la mayoría de las fuentes de emisión; fuentes domésticas, móviles, industriales y agrícolas.

Emisiones domésticas

Las emisiones domésticas están fundamentalmente asociadas con la quema de carbón, aceite, gas, residuos u otras sustancias orgánicas. Actividades domésticas que producen PAHs incluyen las calefacciones con madera o fuel fósil, el humo de tabaco, la incineración de residuos, el proceso de asado o ahumado de alimentos en prácticas de cocina y el uso de motores de combustión internos.

Los sistemas de calefacción, como el uso de calderas, chimeneas, estufas y quemadores de aceite o gas, pueden incrementar las concentraciones de PAHs en el aire interior. La combustión de biomasa en calderas utilizadas para calefacción doméstica, también es una



vía de emisión importante.

Varios estudios han identificado el humo de tabaco como una de las principales fuentes de PAHs en ambientes interiores.

Las concentraciones de B[a]P encontradas en hogares de personas que consumen tabaco son 10 veces superiores que las encontradas en las residencias de los no-fumadores.

El modo de preparación de alimentos, es otra de las fuentes que contribuye a la contaminación de ambientes interiores con PAHs. Los niveles de PAHs dependen enormemente del método de preparación de los alimentos y del tipo de fuente de calor utilizada, así pues los combustibles utilizados juegan también un papel fundamental en la emisión de estos contaminantes.

Fuentes móviles

Generalmente, cuando se habla de fuentes móviles, se hace referencia a la emisión de vehículos como aviones, embarcaciones, ferrocarriles, automóviles, autobuses, camiones, todoterrenos y maquinaria. El transporte terrestre es, sin duda, una de las fuentes móviles más



importantes, aunque también la combustión que tiene lugar en los reactores de aviones constituye una vía de contaminación.

Los principales compuestos que se liberan de los vehículos de gasolina son el fluoranteno y el pireno, mientras que en los gases de escape de los vehículos de motor diesel abundan el naftaleno y el acenafteno. También cabe decir que los motores de gasolina emiten una proporción elevada de ciclo[cd]pireno, mientras que su concentración en los gases de escape de los motores diesel está apenas por encima del límite de detección. A la hora de hablar de tasas de emisión, éstas dependen del compuesto contaminante, el tipo de vehículo, el estado de su motor y las condiciones de prueba. Sus valores pueden oscilar entre unos pocos nanogramos por kilómetro y >1000 mg/km. En la actualidad, las emisiones de PAHs de los vehículos de motor se han reducido enormemente con la instalación de catalizadores.

Sería importante hacer mención también a las emisiones de PAHs en los gases procedentes de la incineración de basuras que se han cuantificado del orden de $10 \text{ mg/m}^3 \text{ CN}$.

Fuentes industriales

Entre las fuentes industriales más importantes, incluyen la se producción primaria de aluminio (en particular aquellas plantas que utilizan proceso de Soderberg), el la producción de coque (por ejemplo, como parte de la producción de hierro acero), creosota V conservación de la madera. incineración de residuos, fabricación de cemento, industrias petroquímicas y relacionadas, industrias de betún y asfalto, fabricación de neumáticos de caucho, y producción comercial de calor y energía.



Las mayores concentraciones de PAHs se encontraron en suelos distribuídos alrededor de parques industriales (industria química y petro-química) (*Walter y col., 2000*).

Esta fuerte contaminación está directamente relacionada con el uso de carbón, alquitrán y productos de refinería durante la producción de gas.

La quema de biomasa a cielo abierto, es una práctica tradicional muy común para la eliminación de residuos agrícolas y forestales (hojas, ramas, maleza, paja, etc.) y la preparación de los campos antes de una nueva cosecha. Sin embargo, además de causar la reducción de la humedad del suelo, el incremento de la erosión, la pérdida de nutrientes y la destrucción de la materia orgánica, este tipo de prácticas son responsables de la emisión una gran cantidad de contaminantes. Así, la quema de desechos agrícolas, constituye una fuente importante de emisión de PAHs al medio ambiente.

Se confirma que estas prácticas agrícolas no solamente emiten PAHs a la atmósfera, sino que también contaminan el suelo, originando además un riesgo de contaminación de aguas y sedimentos, lo que implica un riesgo para el medio ambiente y para la vida (*Cai y col., 2007; Yunker y col., 2002*).

2.2. Eliminación de PAHs disueltos en agua.

Dado que se va a realizar un estudio sobre la eliminación de PAHs en medio acuático es interesante tener unos conocimientos previos de cuál es el comportamiento de estos compuestos en dicho medio y de cómo afectan al ecosistema.

Las principales rutas de entrada de los PAHs en las aguas marinas y dulces incluyen la biosíntesis, el derrame y la infiltración de combustibles fósiles, los vertidos de residuos domésticos e industriales, la deposición de las partículas presentes en el aire y las aguas de escorrentía. El principal origen de los PAHs en las aguas se debe al derrame e infiltración de petróleo. Los residuos domésticos e industriales suelen contener altos contenidos de PAHs particulados y solubles. La escorrentía y la deposición de partículas del aire suelen ser la fuente principal de PAHs de alto peso molecular en el medio acuático.

La mayor parte de los PAHs presentes en el medio permanecen relativamente cerca de sus lugares de origen y sus concentraciones suelen disminuir logarítmicamente con la distancia al lugar de origen.

La mayor parte de los PAHs presentes en el medio acuático suelen localizarse en ríos, estuarios y agua marina costera. Dado que los PAHs son menos sensibles a la fotodegradación cuando se encuentran en una matriz acuosa que en el aire, son más persistentes en el medio acuático. Los PAHs que entran en el agua suelen adsorberse rápidamente en la materia particulada y se depositan en grandes cantidades en los sedimentos del fondo. Las concentraciones relativas de PAHs suelen ser más altas en los sedimentos, intermedias en el la biota acuática y menores en la columna de agua. Las rutas de eliminación de los PAHs de los medios acuáticos incluyen la volatilización a partir de la superficie del agua, la fotooxidación, la oxidación química, la metabolización microbiana y la metabolización por metazoos superiores.

PAHs en el agua.

Los PAHs son compuestos no-polares e hidrofóbicos, de ahí que sus solubilidades sean bajas. La solubilidad disminuye también a medida que aumenta el número de anillos. Los PAHs son ligeramente menos solubles en agua marina que en agua dulce. La concentración de los PAHs en las aguas dulces es variable, existiendo una relación directa entre las concentraciones de PAHs en el agua de los ríos y el grado de industrialización o actividad humana en los bancos y llanuras de inundación adyacentes.

PAHs en los sedimentos.

La mayor parte de los PAHs presentes en las aguas se absorben en partículas en suspensión, depositándose y acumulándose en los sedimentos del fondo. Una vez allí, los PAHs son mucho menos sensibles a la degradación que en la columna de agua, por lo que se suelen usar las concentraciones de PAHs en los sedimentos como índices de la tasa de aporte de PAHs al medio acuático. Estas concentraciones pueden ser muy variables.

Transformaciones de los PAHs en el Medio Acuático

Los PAHs suelen ser bastante estables y persistentes una vez incorporados en los sedimentos poco oxigenados del fondo de los cuerpos de agua.

Los PAHs en el medio acuático pueden verse sometidos a transformación química y a degradación a través de una gran variedad de procesos.

Los procesos más importantes son la fotooxidación, la oxidación química y la transformación biológica.

Fotodegradación

En los ensayos de laboratorio, cuando los PAHs se presentan en soluciones "puras" de agua dulce o salada, las reacciones de fotólisis directa son cuantitativamente más importantes que la fotooxigenación. Hay una fuerte correlación positiva entre el peso molecular del PAH y su sensibilidad a la fotólisis – cuanto más pesada sea la molécula, más sensible es a la fotólisis. La tasa de fotólisis de los PAHs desciende cuando aumenta la profundidad en la lámina de agua. En la superficie de un petróleo presente sobre la lámina de agua, el primer mecanismo de fotodegradación de los PAHs es la fotooxigenación.

Oxidación Química

Los PAHs tienden a sufrir reacciones de substitución electrofílica con iones cloruro que dan lugar a la formación de compuestos clorados aromáticos.

Bacterias y Hongos

Las bacterias oxidan los PAHs a dihidrodioles, que pueden ser oxidados a catecoles y, por último a dióxido de carbono y agua.

Animales Acuáticos

En los mamíferos, el sistema enzimático citocromo P-450 o sistema metabolizador de drogas, dependiente de la función mixta oxidasa y de la función mixta oxigenasa (MFO), es el responsable de la metabolización de los compuestos orgánicos, tales como los PAHs. Ciertos PAHs se transforman a productos intermedios que son altamente tóxicos, mutagénicos o carcinogénicos para el huésped.

Los principales procesos de eliminación de los PAHs de las aguas son: Ozonización, Fotólisis directa y Procesos de oxidación avanzada, entre los cuales está la Fotocatálisis heterogenea, objeto de estudio en esta tesis.

2.2.1. Ozonación.

El proceso de ozonación simple ha sido utilizado en la eliminación de numerosos PAHs de diversa índole (acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, pireno, benzopireno, criseno, etc. (*Beltrán y col., 1995a; Beltrán y col., 1995b; Kornmüller y Wiesmann 2003; Legube y col., 1983; Miller y Olejnik 2004; Trapido y col., 1995; Yip y col., 2006*)

- . - -

- . - -



El proceso de degradación se lleva a cabo de forma directa o bien a través de radicales libres hidroxilo generados por descomposición de ozono (unidades mol, L, s):

| $O_3 + PAH \rightarrow PAH_{oxidado}$ k_{O3-PAH} (2.) | 1 |) | 1 |
|---|---|---|---|
|---|---|---|---|

HO^o + PAH
$$\rightarrow$$
 PAH_{oxidado} k_{HO^o-PAH} (2.2)
O₃ + OH⁻ \rightarrow HO₂^o + O₂^{o-} k = 140 / 70 (2.3)

$$O_3 + O_2^{o-} \rightarrow O_2 + O_3^{o-}$$
 $k = 1.6 \ge 10^9$ (2.4)

 $H^{+} + O_{3}^{o-} \rightleftharpoons HO_{3}^{o}$ $k = 2.0 \times 10^{10}, k = 3.7 \times 10^{4}$ (2.5)

 $\mathrm{HO}_{3}^{\circ} \rightarrow \mathrm{O}_{2} + \mathrm{HO}^{\circ} \qquad \qquad \mathbf{k} = 5.0 \mathrm{ x} \ 10^{4} \tag{2.6}$

 $O_3 + HO^{\circ} \rightarrow HO_4^{\circ}$ $k = 2.0 \ge 10^{\circ}, k = 1.0 \ge 10^{\circ}$ (2.7)

$$HO_4^{\circ} \to O_2 + HO_2^{\circ}$$
 $k = 2.8 \times 10^4$ (2.8)

| $\operatorname{HO}_{2}^{\circ} + \operatorname{HO}_{4}^{\circ} \rightarrow \operatorname{O}_{2} + \operatorname{O}_{3}(+\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})$ | $x = 1.0 x 10^{10} $ (2.9) |
|--|----------------------------|
|--|----------------------------|

$$HO^{\circ} + HO^{\circ} \rightarrow H_2O_2 \qquad \qquad k = 5.0 \times 10^9 \qquad (2.10)$$

$$HO^{\circ} + O_2^{-\circ} \rightarrow O_2 + OH^ k = 1.0 \times 10^{10}$$
 (2.11)

$$HO^{\circ} + HO_3^{\circ} \rightarrow O_2 + H_2O_2$$
 $k = 5.0 \times 10^9$ (2.12)

$$HO_3^{\circ} + HO_3^{\circ} \rightarrow 2O_2 + H_2O_2 \qquad k = 5.0 \ge 10^9$$
 (2.13)

$$HO_{3}^{\circ} + O_{2}^{-\circ} \rightarrow 2O_{2} + OH^{-} \qquad k = 1.0 \text{ x } 10^{10}$$
(2.14)
$$HO_{4}^{\circ} + HO_{4}^{\circ} \rightarrow 2O_{3} + H_{2}O_{2} \qquad k = 5.0 \text{ x } 10^{9}$$
(2.15)

$$HO_4^{\circ} + HO^{\circ} \rightarrow O_3 + H_2O_2$$
 $k = 5.0 \ge 10^9$ (2.16)

$$HO_4^- + O_2^{o^-} \rightarrow O_3 + O_2 + OH^- \qquad k = 1.0 \ge 10^{10}$$
 (2.17)

$$HO_{4}^{o} + HO_{3}^{o} \rightarrow O_{3} + O_{2} + H_{2}O_{2} \quad k = 5.0 \ge 10^{9}$$

$$(H_{2}O) + O_{3}^{o-} \rightleftharpoons HO_{3}^{-} + OH^{-} \qquad k = 54.2, k = 1.0 \ge 10^{10}$$

$$(2.19)$$

$$HO_2^{o} + O_3 \rightarrow HO^{o} + O_2^{o-}$$
 $k = 2.8 \times 10^6$ (2.20)

$$HO_{2}^{o} \rightleftharpoons H^{+} + O_{2}^{o-} \qquad k = 3.2 \times 10^{5}, k = 2.0 \times 10^{10} \qquad (2.21)$$
$$H_{2}O_{2} \rightleftharpoons H^{+} + HO_{2}^{-} \qquad k = 4.5 \times 10^{-2}, k = 2.0 \times 10^{10} \qquad (2.22)$$
$$H^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons H_{2}O \qquad k = 1.0 \times 10^{11}, k = 1.0 \times 10^{-3} \qquad (2.23)$$

En el mecanismo anterior se observa la presencia de otros radicales aparte del hidroxilo tales como el superóxido y el hidroperóxido, sin embargo estos últimos suelen ser menos reactivos que los primeros (*Litter y Quici, 2010*).

La degradación de PAHs está fuertemente influida por el pH de reacción, potenciando inhibiendo la vía radicálica de acción del ozono a traves de la reacción 2.3. De forma general, el pH ácido favorece la acción directa del ozono sobre la molécula de PAH, de forma que aquellos compuestos con elevadas constantes de ozonación directa ven disminuida su conversión al elevar el pH de reacción (menor disponibilidad de ozono molecular). Este es el caso del criseno estudiado por Miller y Olejnik (2004) con conversiones de 14 y 77% para pHs de 12 y 2 respectivamente (*Miller y Olejnik, 2004*).

La reacción directa de ozono y PAHs conduce a un ataque en el anillo aromático formándose compuestos quinónicos, anillos hidroxilados o carboxilados y toda una amalgama de compuestos alifáticos oxigenados (*Legube y col., 1983*). Los compuestos

intermedios formados durante la ozonación son a su vez atacados de forma directa o indirecta de forma que al final del proceso se acumulan compuestos de bajo peso molecular tipo ácido, cetona, alcohol, etc. que presentan baja o nula toxicidad y pueden ser fácilmente biodegradados. La presencia de inhibidores radicálicos puede afectar de manera negativa al proceso si la vía indirecta de oxidación perdomina sobre el ataque directo (*Von Gunten, 2003*).

Una de las desventajas de la utilización de ozono es la formación de bromatos a partir de bromuros (*Matilainen y Sillanpää, 2010*). Otras desventajas que presentan los procesos de ozonación hacen referencia a los costes de inversión y consumo energético (*Kornmüller y Wiesmann, 2003; Kornmüller y col., 1997*)

2.2.2. Fotolisis directa

Este es el mecanismo principal de degradación de PAHs en la naturaleza para sistemas acuosos (*Fasnacht y Blough, 2002; Fasnacht y Blough, 2003; Jacobs y col., 2008; Kot-Wasik y col., 2004; Wang y col., 1999*).

En bibliografía se encuentran



numerosas referencias que han estudiado la fotolisis de PAHs en condiciones artificiales (*Bertilsson y Widenfalk, 2002; Miller y Olejnik, 2001; Sanches y col., 2011; Shemer y Linden, 2007*). Así, el espectro de emisión de la luz utilizada puede superponerse al espectro de absorción de los PAHs pudiéndose completar el proceso de fotolisis con mayor o menor éxito dependiendo del rendimiento cuántico específico para cada longitud de onda. El espectro de absorción de PAHs está comprendido en el rango 210-386 nm (*Dabestani e Ivanov, 1999*). Las fuentes más comunes de radiación artificial utilizadas son las lámparas de baja y media presión. La eficiencia de cada dispositivo depende del espectro de absorción de cada PAH de forma individual. Aparte del espectro, la extensión y velocidad de fotolisis depende asimismo de la intensidad de radiación aplicada normalmente resulta en una mejora en la conversión de los contaminantes mientras que la influencia del pH se relaciona con la variación de parámetros fotolíticos entre especies iónicas y moleculares. La temperatura influye de manera indirecta en el contenido en materia orgánica disuelta, nivel de saturación

de oxígeno, etc. La materia orgánica disuelta puede formar especies reactivas capaces de degradar PAHs presentes en el medio (*Lehto y col., 2000*), pero a su vez, dependiendo del sistema en concreto, puede inhibir el proceso de fotolisis si el complejo que forma la materia orgánica con el PAH reduce la vida media del estado excitado. Los nitratos pueden mejorar la convesión debido a la formación directa de radicales hidroxilo (*Mack y Bolton, 1999*). Al igual que ocurriera con los procesos de ozonación, en la fotolisis se generan intermedios de reacción de carácter tóxico que en este caso sí pueden acumularse en el medio de reacción como pudiera ser por ejemplo la antraquinona derivada del antraceno. En general, la fotolisis es menos eficaz que otros sistemas de oxidación-reducción lo que se comprueba con una mayor acumulación de subproductos (*Beltrán y col., 1996a; Beltrán y col., 1996b*).

2.2.3. Procesos de oxidación avanzada.

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes = AOP) se definen como "aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para

interaccionar con los compuestos orgánicos del medio". Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO° V que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan.



Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3) , peróxido de hidrógeno (H_2O_2) , radiación ultravioleta y fotocatálisis.

Una relación completa de estos Procesos de Oxidación Avanzada se detalla en la Tabla 2.2.

Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas.

| Tahla | 2.2. Procesa | : avanzados | de | ovid | ación |
|-------|---------------|-------------|----|------|-------|
| 1 ana | 2.2 1 /000303 | urunzunos | uv | UNII | union |

| | Procesos homogéneos | | | |
|---|--|--|--|--|
| a) Sin aporte de | Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻) | | | |
| radiación: | Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y | | | |
| $(O_3/H_2O_2/OH^-)$ | | | | |
| | Peróxido de hidrógeno y catalizador (H_2O_2/Fe^{2+}) | | | |
| b) Con aporte de | Ozonización y radiación ultravioleta (O ₃ /UV) | | | |
| radiación: | Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H ₂ O ₂ /UV) | | | |
| | Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta | | | |
| | $(O_3/H_2O_2/UV)$ | | | |
| | Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) | | | |
| | | | | |
| b1) Energía | Peróxido de hidrógeno | | | |
| procedente de | y ultrasonidos (H_2O_2/US) | | | |
| ultrasonidos (US) | | | | |
| b2)Electroquímica | Oxidación electroquímica | | | |
| | Oxidación anódica | | | |
| | Electro-Fenton | | | |
| Procesos heterogéneos | | | | |
| Ozonización catalítica | $(O_3/Cat.)$ | | | |
| Ozonización fotocata | lítica $(O_3/TiO_2/UV)$ | | | |
| Fotocatálisis heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$) | | | | |

Por otro lado, se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el peróxido de hidrógeno o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles.

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su aplicación para tratar efluentes con concentraciones relativamente bajas de demanda química de oxígeno. Para altas concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles otras técnicas tales como la oxidación húmeda. En la siguiente tabla se resumen las ventajas de los AOPs.

Tabla 2.3 Ventajas de los procesos avanzados de oxidación.

| Ventaias |
|--|
| • No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el |
| tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente. |
| •Generalmente se consigue una mineralización más completa del contaminante que con las |
| tecnologías convencionales. |
| • Usualmente no generan sedimentos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento |
| y/o disposición (excepto el reactivo Fenton). |
| • Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de |
| tratamiento, principalmente el biológico. |
| • Son idóneos para tratar contaminantes a muy baja concentración. |
| • Son eficaces para disminuir la concentración de compuestos formados por |
| pretratamientos, como la desinfección. |
| • Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada. |
| • Aunque no es lo habitual, en algunos casos, consumen menos energía que otros métodos |
| (por ejemplo la incineración). |
| • Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por |
| métodos más económicos como el biológico. |
| • Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales. |
| |
| Los AOP's son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento |
| biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post- |
| tentemiente nem efectuer un pulide de les enues entres de la desentre e les quernes |
| tratamiento para electuar un pundo de las aguas antes de la descarga a los cuerpos |
| receptores. |
| AOPs basados en el uso de ozono. |

Incluyen principalmente la combinación de ozono con radiación o con peróxido de hidrógeno. Habría que puntualizar que la presencia de peróxido de hidrógeno o radiación en la ozonación simple tiene sentido siempre y cuando los PAHs (o cualquier otro contaminante) no presenten constantes de reacción directa elevadas con la molécula de ozono. Si esto es así, la adición de promotores de radicales (y por tanto de la descomposición de ozono) puede conducir a un efecto negativo en el proceso de eliminación de PAHs. Esto pudo ser comprobado por algunos autores en la oxidación

avanzada de algunos PAHs cuya constante directa de ozonación es alta (*Rivas y col., 2000; Trapido y col., 1995*). El mecanismo de reacciones que tiene lugar incluye la totalidad de reacciones de la ozonación simple ya expuestas (2.1 a 2.23) más la fotodescomposición del ozono por parte de la radiación:

$$O_3 + H_2 O \xrightarrow{h\nu} H_2 O_2 + O_2$$
(2.24)

Y la fotodescomposición del peróxido de hidrógeno producido:

$$H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2 HO^{\circ}$$
 (2.25)

La reacción 2.25 constituye la base del sistema descrito a continuación.

Radiación-peróxido de hidrógeno

Este sistema conlleva la formación de radicales hidroxilo por excisión homolítica del enlace oxígeno-oxígeno del peróxido de hidrógeno. Aparte de la oxidación por radicales libres, los PAHs presentes en solución pueden degradarse también por fotolisis directa o por la acción del peróxido de hidrógeno, si bien el H_2O_2 no resulta ser un buen oxidante de este tipo de compuestos. En este sentido se han publicado valores de conversión entorno al 20% para criseno en presencia de 0.1 M de peróxido de hidrógeno tras 40 minutos de tratamiento (*Ledakonicz y col., 1999*).

Los estudios que utilizan el sistema radiación-peróxido para la eliminación de PAHs incluyen el benzopireno, criseno, fluorenos, fenantreno, acenafteno, pireno etc. (*An y Carraway, 2002; Shemer y Linden, 2007; Beltrán y col., 1996a*). En todos ellos se pone de manifiesto la mejora del proceso al añadir H_2O_2 en comparación a la eficacia de la fotolisis simple. Las variables de operación más influyentes de este sistema son la concentración inicial de peróxido, de PAH y la naturaleza de la radiación incidente y la matriz acuosa. En menor medida influyen el pH del medio y la temperatura (*Crittenden y col., 1999; Matilainen y Sillanpää, 2010; Pera-Titus y col., 2004*).

A priori, podría esperarse una mayor eficacia del proceso a medida que aumenta la concentración de peróxido de hidrógeno inicial añadida, sin embargo, existe un óptimo por encima del cual el peróxido de hidrógeno actúa como inhibidor de radicales hidroxilo generando otras especies menos reactivas como el radical superóxido o el radical hidroperóxido (*Kralik y col., 2010*). El desarrollo de otras reacciones de degradación aparte del ataque por parte de los radicales hidroxilo no debe descartarse. Así, Ledakowick
comprobó el nulo efecto de la adición de tert-butanol (conocido inhibidor de radicales) en la eliminación de fluoreno (*Ledakowicz y col., 1999*), al contrario que ocurriera con el criseno o benzopireno.

El pH ejerce un doble papel. Por un lado valores altos de pH incrementan el coeficiente de extinción molar del peróxido (240 $M^{-1}cm^{-1}$ de la especie iónica frente a 19 $M^{-1}cm^{-1}$ para la forma molecular). Por otro lado, condiciones alcalinas afectan negativamente al proceso de eliminación de ciertos PAHs como el fluoreno, criseno, etc. Las explicaciones más plausibles incluyen el nivel mayor de carbonatos que pueden atrapar los radicales libres hidroxilo (*Baeza y Knappe 2011; Li y col., 2010;Xu y col., 2005*) y la mayor capacidad inhibidora de la especie iónica del peróxido (la reacción de la especie iónica del peróxido con el radical hidroxilo es 7.5 10⁹ $M^{-1}s^{-1}$ en comparación a 2.7 10⁷ $M^{-1}s^{-1}$ para la especie molecular).

Una de las principales limitaciones del sistema es la absorción de radiación por parte de constituyentes de la matriz acuosa diferentes de los PAHs. Otra desventaja es que no puede utilizarse radiación solar, lo que implica unos costes de operación elevados en lo que se refiere a la limpieza y cambios de lámparas así como al gasto asociado al peróxido de hidróegeno (*Comninellis y col., 2008*).

Fenton y Foto-Fenton

Estos sistemas basan su potencial en la combinación de una sal de hierro (normalmente Fe^{2+}) y el peróxido de hidrógeno en presencia o ausencia de radiación. La etapa limitante en el mecanismo suele ser la reducción del Fe^{3+} por parte del peróxido (k_{i3}) con constantes cinéticas del orden 0.01-0.02 M⁻¹s⁻¹ (unidades mol, L, s):

$$\operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \to \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{OH}^- + \operatorname{HO}^\circ$$
 k_{i2} (2.26)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\circ}$$
 k_{i3} (2.27)

$$H_2O_2 + HO^\circ \rightarrow HO_2^\circ + H_2O$$
 $k_{p1} = 2.7 \times 10^7$ (2.28)

 $Fe^{2+} + HO^{\circ} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\circ}$ $k_{p2} = 4.3 \times 10^{8}$ (2.29)

 $Fe^{3+} + HO_2^{\circ} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ $k_{r1} = 10^4$ (2.30)

$$Fe^{2+} + HO_2^{\circ} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$$
 $k_{01} = 1.2x10^6$ (2.31)

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{O}_{2}^{o-} \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + \operatorname{O}_{2}$$
 $k_{r2} = 1.5 \times 10^{8}$ (2.32)

$$PAH+HO^{\circ} \rightarrow PAH^{\circ}+H_2O$$
 $k_{OH} \cong 5.0 \times 10^9$ (2.34)

$$H_2O_2 \xrightarrow{\Delta H/catalyst} 1/2O_2 + H_2O \qquad k_{Ineff} \qquad (2.35)$$

$$2 \operatorname{HO}_{2}^{o} \rightarrow \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} + \operatorname{O}_{2}$$
 $k_{T1} = 8.3 \times 10^{5}$ (2.36)

$$2 \text{ HO}^{\circ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$$
 $k_{\text{T2}} = 5.2 \text{x} 10^9$ (2.37)

$$HO_2^{\circ} \rightleftharpoons O_2^{\circ-} + H^+ \qquad \qquad K_{equil} = 8 \times 10^5 \qquad (2.38)$$

Los efectos de diferentes concentraciones de peróxido y sales de hierro en la eliminación de acenafteno, antraceno, benzopireno, fluoreno o fenantreno pueden ser encontrados en bibliografía (*Homem y col., 2009; Nadarajab y col., 2002*). A grandes rasgos se puede afirmar que existe una concentración óptima tanto para hierro como para peróxido (especialmente plausible para este último caso) por encima de la cual no se consiguen conversiones mayores o incluso se puede ralentizar el proceso debido a reacciones secundarias de inhibición radicalaria. Como cabría esperar, también la concentración inicial de PAH ejerce una gran influencia en la conversión final conseguida (*Neyens y Baeyens, 2003*).

Probablemente, es el pH de reacción el factor clave en el proceso Fenton o Foto Fenton. El pH óptimo de reacción se sitúa en torno a 3. Valores por encima implican la precipitación de sales de Fe³⁺ mientras que valores por debajo estabilizan el peróxido de hidrógeno impidiendo su descomposición en radicales libres (*Pignatello y col., 2006*). La temperatura de reacción suele acelerar la descomposición del peróxido de hidrógeno y mejorar el proceso de degradación, sin embargo un exceso de temperatura puede incrementar la descomposición ineficiente de H₂O₂ hasta oxígeno y agua (*Crittenden y col., 1999*).

El proceso Fenton presenta la desventaja de necesitar grandes cantidades de hierro que generan un lodo final que debe ser eliminado. En este sentido la tecnología Foto Fenton no necesita una concentración de hierro elevada puesto que es la luz la encargada de regenerar el ión ferroso a partir del férrico (*Kavitha y Palanivelu, 2004; Will y col., 2004*). La adición de agentes complejantes del hierro puede mejorar las condiciones de explotación permitiendo trabajar a pH próximo a la neutralidad y acelerando la regeneración de ión ferroso. Tal es el caso de los complejos de oxalato que permiten utilizar radiación de 600 nm para regenerar Fe²⁺, es decir se pueden abaratar costes mediante el uso de luz solar (*Da Rocha y col., 2013*).

La formación de lodos de hierro puede ser evitada mediante el uso de catalizadores de hierro sólidos, si bien, hay que tener en cuenta aspectos tales como la transferencia de materia, estabilidad del catalizador, actividad, etc.

Fotocatálisis heterogénea.

Aunque esta tecnología será descrita en mayor profundidad en secciones posteriores, hay que señalar que la combinación de radiación y semiconductores (típicamente el dióxido de titanio) ha sido aplicada con éxito en la degradación de diferentes hidrocarburos aromáticos polinucleares tanto en disolución acuosa como en matrices sólidas (*McConkey y col., 2002; Sigman y col., 1998; Vela y col., 2012; Wen y col., 2002; Wen y col., 2003; Zhang y col., 2008*).

En los procesos en fase acuosa el pH de reacción determina la carga superficial del catalizador (*Chong y col., 2010*) y por tanto el proceso de adsorción del sustrato sobre el fotocatalalizador. La eficacia puede ser asimismo modificada por medio de la temperatura de reacción. Este parámetro ejerce efectos contrapuestos mejorando la generación de electrones y huecos por un lado a altas temperaturas y desfavoreciendo la adsorción de contaminantes en la superficie del catalizador (*Saien y Shabrezaei, 2012*)

El sistema UV/TiO₂ se caracteriza por ser una tecnología relativamente barata, sin embargo presenta dificultades a la hora de recuperar el catalizador, especialmente si este se encuentra a nivel de nanopartículas como es el caso del conocido P-25. La inmovilización del catalizador en diversos soportes es un área en desarrollo que de momento no ha conseguido resultados comparables al proceso en slurry (*Nakata y Fujishima, 2012; Shan y col., 2010*).

Sistemas basados en la aplicación de ultrasonidos

En los últimos años se han aplicado este tipo de tecnologías en la eliminación de diversos contaminantes incluyendo PAHs (*Laughrey y col., 2001; Manariotis y col., 2011; Psillakis y col., 2004; Wheat y Tumeo, 1997*)

La base de actuación consiste en la generación de radicales hidroxilo por cavitación (*Ashokkumar y col., 2007*), es decir por los ciclos de compresión y expansión de las ondas ultrasónicas (*David, 2009; Torres y col., 2009*) que provocan la generación y colapso de burbujas de gas y formación de áreas locales de alta temperatura y presión (*Mahamuni y Ademyi, 2010; Makino y col., 1983*). Las condiciones extremas en estas burbujas permiten la ruptura de las moléculas de agua vaporizada o gases disueltos (como el oxígeno) para finalmente producir radicales libres hidroxilo o superóxido (*Park y col., 2000*). Aparte de este efecto, también pueden darse reacciones de pirolisis de los compuestos más volátiles debido a las altas temperaturas locales alcanzadas (*Guzman-Duque y col., 2011; Lesko y col., 2006; Petrier y col., 1998; Torres y col., 2008*).

El mecanismo de reacciones que tiene lugar es:

$$H_2O \rightarrow H^o + HO^o$$
 (2.39)

$$O_2 \rightarrow 2 O^{\circ}$$
 (2.40)

$$O^{\circ} + H_2 O \rightarrow 2 HO^{\circ}$$
 (2.41)

$$\mathrm{H}^{\circ} + \mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{O}^{\circ} + \mathrm{HO}^{\circ} \tag{2.42}$$

$$\mathrm{H}^{\circ} + \mathrm{O}_{2} \rightarrow \mathrm{HO}_{2}^{\circ} \tag{2.43}$$

La eficacia de los procesos basados en ultrasonidos dependen de la potencia y frecuencia de ondas, temperatura, matriz acuosa, tipo de gas utilizado, etc. (*Sponza y Oztekin, 2011*).

2.3. Sistemas utilizados en este estudio.

2.3.1. Fotocatálisis heterogénea.

De los procesos antes mencionados, se tratará con mayor profundidad la fotocatálisis heterogénea, ya que ha sido uno de los procesos utilizados en este estudio.

La fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del



semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo este los fotones incidentes y la segunda, por excitación de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de transmitir los electrones al semiconductor (*sensitizer*).

Para poder entender concretamente que es la fotocatálisis, es necesario puntualizar algunos conceptos.

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional (*Malato y col., 2003; Malato y col., 2009*).



Por un lado, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental; el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatálisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatálisis con posibilidades de éxito:

Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg L⁻¹. Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unas pocas cientos de ppm. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g L⁻¹ (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución). En este sentido parece una opción viable para el tratamiento de PAHs que normalmente se encuentran en bajas concentraciones debido a su también baja solubilidad en agua.

Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa a tener en cuenta.

Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.



Una de las principales ventajas de la fotocatálisis es su escasa 0 nula selectividad que permite tratar también а los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con compuestos otros orgánicos.

Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.

La fotocatálisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

En respuesta a la creciente demanda ambiental para la descontaminación de aguas, se han desarrollado en los últimos años nuevas tecnologías que tienen en cuenta en su aplicación factores tales como la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas del sistema, la posibilidad de reutilización del agua tratada, la economía y eficiencia de los procesos y sus rangos de aplicación.

En lo que se refiere a la fotocatálisis heterogénea, se debe considerar la influencia de ciertos parámetros en la efectividad del proceso. Entre estos se encuentran:

pH: Normalmente, el proceso de fotocatálisis es más eficiente en medio ácido ($3 \le pH \le 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 mientras que

para el TiO₂ de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor es de pH 5. El control del pH es de gran importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Características del catalizador:

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios nanométricos. La anatasa la forma parece ser



cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de oxígeno molecular y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. 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 dopado con diversos iones metálicos y moléculas no metálicas.

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 que el resto de competidores. Sin embargo, posee un área superficial específica baja (30-50 m²/g), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo.

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. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente.

Intensidad de la radiación: 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 . Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar.



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, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiativo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro.

Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiativo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotoreactor.

Aditivos: Determinadas sustancias puede incidir de forma importante en la eficacia del proceso de fotocatálisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante.

Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la

adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e_{bc}^{-} - h_{bv}^{+}$.

Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso.

Como se comentaba anteriormente, la oxidación fotocatalítica se basa en la excitación de un semiconductor sólido mediante absorción de radiación electromagnética, en general de la zona del ultravioleta próximo. La radiación absorbida por el fotocatalizador provoca en el mismo la excitación de electrones que migran de la banda de valencia hacia la de conducción, generando en la primera huecos, o zonas deficitarias de carga electrónica, caracterizados por poseer potenciales de oxidación muy elevados.

Semiconductor
$$+h\nu \rightarrow e_{BC}^{-} + h_{BV}^{+}$$
 (2.44)

El TiO₂ comercializado bajo el nombre Degussa P25 (70% anatasa y 30% rutilo) presenta una energía de banda prohibida de 3,2 eV, y solo la radiación con una longitud de onda inferior a 387 nanómetros posee una energía igual o superior a este valor (*Blanco y Malato, 1996*), y por tanto, capaz de excitar electrones de la banda de conducción. La luz solar, a partir de longitudes de 300 nm, es susceptible de ser utilizada para tal fin.

Los huecos generados en la capa de valencia pueden producir la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos o descomponer moléculas de agua. En este último caso se generan radicales hidroxilo que participan en las reacciones de degradación de la materia orgánica. Por otro lado, los electrones excitados de la capa de conducción son capaces de reducir moléculas de oxígeno u otro agente oxidante adsorbido sobre la superficie del fotocatalizador presente en el medio, como puede ser ozono o peróxido de hidrógeno. En fase acuosa y con la adición de oxígeno como elemento oxidante las ecuaciones que representan el proceso son las ecuaciones 2.45 y 2.46.

$$O_2 + e_{BC} \rightarrow O_2^{o-} \tag{2.45}$$

$$H_2O + h_{BV}^{+} \rightarrow HO^{\circ} + H^+$$
(2.46)

Si el medio es lo suficientemente alcalino, los huecos oxidarían aniones hidroxilo en lugar de moléculas de agua, formando también radicales hidroxilo.

40

$$\mathrm{HO}^{-} + \mathrm{h_{BV}}^{+} \to \mathrm{HO}^{\circ} \tag{2.47}$$

En la Figura 2.2 se muestra el proceso esquematizado, considerando la presencia de oxígeno para la reacción de reducción.



Figura 2.2. Esquema general de fotocatálisis.

Paralelamente a todo este proceso también puede existir una rápida recombinación electrón-hueco en la superficie de la partícula del catalizador:

$$\mathbf{e}_{\mathrm{BC}}^{-} + \mathbf{h}_{\mathrm{BV}}^{+} \to \mathrm{TiO}_{2} + \mathbf{hv}' \tag{2.48}$$

Para evitar esta recombinación, los electrones pueden ser retirados mediante oxígeno molecular pre-adsorbido para dar lugar al radical O_2^{o-} .

Dado que una de las características más importantes de los óxidos metálicos semiconductores radica en que el hueco creado posee un potencial de oxidación positivo

extremadamente alto, se puede afirmar que el proceso es capaz, en principio, de oxidar un gran número de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

Existen muchos materiales con propiedades idóneas que pueden llevar a cabo reacciones fotocatalíticas, suelen ser de fácil adquisición, relativamente baratos, fácilmente sintetizados, además muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza.

La mayoría de estos materiales se pueden excitar con luz de no muy alta energía, con una ventaja adicional y es que pueden absorber gran parte de la radiación del espectro solar que llega a la superficie de la Tierra.

La tabla 2.4 muestra un cuadro comparativo de algunos de los semiconductores más utilizados, mostrando la energía de su banda prohibida y la mínima longitud de onda a la que absorben radiación.

| MATERIAL | BAND GAP(mV) | LONGITUD DE ONDA (nm) |
|--------------------------------|--------------|-----------------------|
| BaTiO ₃ | 3,3 | 375 |
| CdO | 2,1 | 590 |
| CdS | 2,5 | 497 |
| CdSe | 1,7 | 730 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,2 | 565 |
| GaP | 2,3 | 540 |
| TiO ₂ | 3,0 | 390 |
| ZnO | 3,2 | 390 |
| ZnS | 3,7 | 336 |

Tabla 2.4. Energía de banda prohibida y mínima longitud de onda a la que absorben radiación diferentes semiconductores.

La baja eficiencia, especialmente bajo luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatálisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias, que se resumen a continuación.

• Modificación del semiconductor: ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación.

Una manera de hacerlo es con la presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor, alterando así las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición.

• Uso de un sistema de semiconductores acoplados: la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos. Con ello se logra aumentar la eficiencia y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.

• Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos: de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco.



A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son aceptables en muchos casos.

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH⁻ adsorbidos, generando radicales HO^o y/u otros radicales. La fotocatálisis comparte pues con los otros AOPs la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. 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.

A la hora de catalogar los diferentes fotocatalizadores, en una primera clasificación se puede discernir entre que el fotocatalizador se encuentre en suspensión o bien soportado, con sus correspondientes ventajas e incovenientes (*Watanabe y col., 1999*). Otros factores a tener en cuenta, ya exclusivos del agua a tratar, son tanto el tipo como la concentración inicial de los contaminantes a tratar, presencia de iones inorgánicos, el pH y la temperatura (*Friedmann y col., 2010*). Con respecto al fotocatalizador, multitud de parámetros físico-químicos son relevantes; los criterios más restrictivos a la hora de escoger un semiconductor válido para llevar a cabo este tipo de procesos son:

- Activación con radiación que caiga dentro del intervalo visible-UV cercano, para aprovechar la luz solar.
- Potencial redox de la banda de conducción suficientemente positivo como hacer factible la mineralización de la materia orgánica.
- Resistencia a la fotocorrosión.
- Baja toxicidad.
- Catálisis de la reducción de oxígeno.

En este trabajo los fotocatalizadores utilizados han sido: TiO2, BiOI y BiOI/TiO2.



De las fases cristalinas existentes del TiO_2 las más utilizadas son la anatasa y el rutilo. Cada una de las fases se describe como eslabones de octaedros de TiO_6 , en los cuales cada ion de Ti^{4+} es rodeado por

un octaedro de seis iones de O_2^- . Ambas fases se distinguen en la forma de ensamble y en la distorsión del octaedro.



Figura 2.3. Configuración de cadenas de octaedros de TiO₆.

En la mayoría de los estudios se describe una menor actividad para el rutilo que para la anatasa (*Malato y col., 2009*), si bien la mezcla de ambas fases es la que mejores resultados genera como es el caso del P-25 con un 70% anatasa y 30% rutilo.

En muchos otros casos el uso exclusivo de TiO_2 o su combinación con algún otro POA (adición de peróxido de hidrógeno, ozonación,...) no es suficiente para tratar ciertas sustancias, ya sea por su complejidad estructural, altas concentraciones iniciales, desactivación del semiconductor o porque durante el proceso fotocatalítico no se llega a la mineralización completa o a reducciones de concentración permisibles. Como alternativa, se aplican métodos de síntesis que modifican las propiedades del fotocatalizador.

En la Tabla 2.5 se muestran métodos de modificación de la fotoactividad del catalizador mediante metales nobles, dopaje con iones metálicos o no metales y el acoplamiento de varios semiconductores.

| Modificación de la superficie mediante metales nobles | Dopaje con iones | Acoplamiento de un semiconductor |
|--|--|--|
| Adición de metales tales como Ag, Pt, Ni, Cu, Rh, Pd. | Iones de metales de Fe, Rh, Mo, V, Ru, Re o de no metales | Uso de semiconductores como CdS, ZnO, WO_3 con BC más negativo que el TiO ₂ y con menor E_{BP} |
| Inyección de estos metales mediante impregnación, fotodeposición y deposición-precipitación. | Inyectados como impureza | Insertados químicamente mediante la síntesis. |
| Reducen la recombinación de los pares electrón-hueco. | Pueden actuar tanto de trampa de electrones como los huecos, ayudando a su estabilización en la superficie. | Los electrones de la BC del semiconductor acoplado pasan aal TiO ₂ , disminuyendo la recombinación. |

Tabla 2.5. Métodos de modificación de la fotoactividad de semiconductores.

Recientemente se ha centrado la atención hacia la síntesis de semiconductores basados en óxidos mixtos, con objeto de mejorar la actividad fotocatalítica frente a los semiconductores homogéneos. La unión de dos semiconductores diferentes permite la transferencia de electrones desde la banda de valencia de un semiconductor hacia la banda de conducción del otro. Esto favorece la migración de electrones, y por tanto la creación de pares electrón-hueco, mejorando por tanto la eficiencia fotocatalítica respecto a un semiconductor no acoplado u homogéneo.

Numerosos óxidos metálicos como BiO₂, Cu₂O₆, Fe₂O₃, MoO₃, SnO₂, WO₃, ZnO₂ o ZrO₂; y sulfuros metálicos como Bi₂S₃, CdS y MoS₂ y WS₂, han sido unidos a TiO₂ para obtener semiconductores de tipo óxido mixto de mejores rendimientos fotocatalíticos. Recientemente, Zhang y col., (*2009*) han desarrollado un método de síntesis de oxihaluros que muestran una importante actividad fotocatalítica. Entre ellos, el oxiyoduro de bismuto (BiOI), con un ancho de banda prohibida de 1,79-1.85 eV, posee, a priori, excelentes propiedades fotocatalíticas bajo la acción de la luz visible. En la figura 2.4 se muestra el espectro de absorción de este sólido.



Figura 2.4. Espectro de adsorción del BiOI (Xiao y Zhang, 2010).

Debido a que la banda de valencia de los oxihaluros (BiOX, X=F, Cl, Br, I) está compuesta de orbitales ns del halógeno, 2s del O y orbitales 6s del Bi, mientras que la banda de conducción se compone de los orbitales np del halógeno, 2p del O y orbitales 6p del Bi (*Huang y Zhu, 2009*), la energía de banda prohibida de oxihalogenuros de bismuto puede ser variada mediante la sustitución de X por cualquier halógeno.

Tabla 2.6. Energía de banda prohibida para distintos oxihaluros de Bi.



El oxiyoduro de bismuto puede ser sintentizado con una gran variedad de morfologías tales como estructuras jerárquicas 3D, nanoláminas, nanotubos y nanomallas por diversos métodos (*Xiao y col., 2012*). Inicialmente, obtener BiOI suponía llevar a cabo la reacción de síntesis durante 12 h a 160°C en etilenglicol; sin embargo, numerosos artículos han

mostrado métodos de síntesis con temperaturas más moderadas, menor tiempo de síntesis y en mezclas etanol-agua, obteniéndose unas geometrías u otras.

Asimismo, se ha desarrollado la síntesis de BiOI soportado sobre TiO_2 : BiOI_ TiO_2 (*Zhang y col., 2009*). Este semiconductor heterogéneo exhibe una mayor capacidad fotocatalítica que los semiconductores BiOI o TiO₂ por separado bajo acción de luz visible.

Zhang y col., (2009) han desarrollado un método a baja temperatura para obtener materiales mixtos en el que se sintetiza TiO_2 *in situ* y que además, variando la relación Bi/Ti, permite obtener un gran abanico de posibilidades.

En este acoplamiento es necesario tabular los potenciales de las bandas de valencia y de conducción, respectivamente, lo que llevado a un diagrama permite visualizar el proceso de fotoexcitación y migración de cargas electrón-hueco en este sistema.

En la Figura 2.5 se muestra un esquema del proceso fotocatalítico del óxido mixto BiOI_TiO₂.



Figura 2.5. Diagrama de energía de bandas y posible proceso de separación de cargas en el óxido mixto BiOI_TiO₂.

El BiOI posee un ancho de banda de aproximadamente 1,8 eV y podría ser fácilmente excitado con luz visible de longitud de onda inferior a 420 nm e inducir la generación de

pares electrón-hueco con electrones lo suficientemente energéticos como para saltar a la banda de conducción de TiO_2 . Sin embargo, estos electrones excitados podrían también recombinarse, efecto que es más probable cuanto mayor sea la energía absorbida en su excitación.

El nivel de potencial de la banda de conducción de BiOI es más activo que el de TiO₂, situados a -0,16 eV y -0,59 eV, respectivamente. En base a ello, los electrones excitados sobre la superficie del BiOI podrían transferirse fácilmente a la banda de conducción de TiO₂, quedando los huecos en la banda de valencia de BiOI. De esta forma, podrían crearse pares electrón-hueco de forma más eficiente, quedando la carga positiva (hueco) sobre BiOI y la negativa (electrón excitado) en TiO₂. Esta disposición de electrón-hueco que se produce al soportar BiOI sobre TiO₂ previene la recombinación del par electrón-hueco. Debido a ello, el catalizador BiOI_TiO₂ debiera exhibir mejores propiedades fotocatalíticas que BiOI o TiO₂ por separado.

Si la proporción de BiOI en BiOI/TiO₂ es demasiado elevada la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco aumenta. Se ha estimado que la proporción óptima entre ambos metales es de 0,5 moles de BiOI por cada mol de TiO₂ (*Zhang y col., 2009*).

2.3.2. Fotocatálisis heterogénea en presencia de OXONE®.

Como se ha comentado anteriormente, una de las claves en la fotocatálisis es minimizar la recombinación electrón – hueco y por tanto la absorción ineficaz de fotones. Dentro de las opciones técnicamente posibles para conseguir esta minimización se encuentra la adición



de oxidantes de tipo peroxídico que sean capaces de atrapar los electrones generados. Estos peróxidos no sólo evitan la recombinación sino que además contribuyen a la generación de radicales libres de alto poder oxidante.

49

El monopersulfato potásico es uno de los peróxidos inorgánicos de reciente aplicación en el ámbito del tratamiento de aguas.

El monopersulfato potásico es la primera sal neutralizada del ácido peroxomonosulfúrico $(H_2SO_5, también conocido como ácido de Caro)$. El ácido de Caro se estructura en un átomo de azufre central rodeado en forma tetraédrica por un grupo perhidroxilo, un grupo hidroxilo y dos átomos de oxígeno. Es un ácido diprótido, uno de cuyos protones tiene carácter de ácido fuerte mientras que el otro lo tiene de ácido débil, pK₂ = 9.4.

Se encuentra disponible en el mercado bajo el nombre de OXONE[®] y su naturaleza oxidante es debida principalmente a la activación en presencia de especies metálicas a nivel de trazas (Co, Fe, Cu, Ti, etc.), radiación de energía suficiente (UV-C) o calor (*Fernandez y col., 2004*):

$$HOOSO_{3}^{-} \xrightarrow{h\nu, \Delta T, M^{n^{+}}} \begin{cases} OH^{-} + SO_{4}^{o-} \\ OH^{o} + SO_{4}^{2-} \\ H^{+} + SO_{5}^{o-} \end{cases}$$
(2.49)

La constante de descomposición depende de la especie metálica y condiciones de operación (energía radiante, temperatura), (*Bennett y col., 1991*).

La eliminación de sustancias orgánicas por medio de este sistema resulta del efecto combinado de los radicales sulfato, radicales peróxido, radicales hidroxilo o incluso ataque directo de la molécula de HSO_5^- mediante adición a dobles enlaces tal como se muestra en el siguiente esquema (*Renganathan y Maruthamuthu, 1986*).



Figura 2.6. Ataque directo del monopersulfato sobre el benzaldehído (Renganathan y Maruthamuthu, 1986)

Como se comentaba anteriormente, el uso del monopersulfato en sistemas de oxidación implica la aparición de un nuevo tipo de radicales denominados de forma genérica SO_x y que comprenden principalmente los radicales sulfito (SO_3^{o-}) , sulfato (SO_4^{o-}) y persulfato (SO_5^{o-}). Este tipo de radicales juega un papel crucial en las reacciones químicas que se llevan a cabo en la atmósfera y que da lugar, entre otras consecuencias, a la formación de la lluvia ácida.

De las tres especies radicales consideradas, el radical sulfato es el más oxidante con un potencial redox en el rango 2.5-3.1 V vs NHE en comparación a los valores de 1.1 y 0.63 V correspondientes a los radicales persulfato y sulfito respectivamente.

Tras la etapa de activación del monopersulfato, las siguientes reacciones pueden también ocurrir en el medio (*Bennett y col., 1991; Renganathan y Maruthamuthu, 1986; Tang y col., 1988; Yermakov y col., 1993; Zhang y col., 1994*):

Iniciación:

$$HOOSO_{3}^{-} \xrightarrow{h\nu, \Delta T, M^{n+}} \begin{cases} OH^{-} + SO_{4}^{o-} \\ OH^{o} + SO_{4}^{2-} \\ H^{+} + SO_{5}^{o-} \end{cases}$$
(2.49)

Propagación:

$$HSO_{5}^{-} + SO_{4}^{0-} \rightarrow HSO_{4}^{-} + SO_{5}^{0-} \qquad k < 1 \ge 10^{5} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$$
(2.50)

$$SO_4^{o^-} + H_2O \rightleftharpoons OH^o + HSO_4^ k = 7.3 \text{ s}^{-1} \text{ k} = 3.5 \text{ x} 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
 (2.51)

$$2SO_5^{o^-} \rightarrow 2SO_4^{o^-} + O_2$$
 $k = 2.15 \text{ x } 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (2.52)

$$\text{HO}^{-} + \text{HSO}_{5}^{-} \rightarrow \text{SO}_{5}^{-} + \text{H}_{2}\text{O}$$
 $k = 1.0 \text{ x}10^{7} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (2.53)

Terminación:

$$2SO_4^{o^-} \rightarrow S_2O_8^{2^-} \qquad \qquad k = 7.5 \ge 10^8 - 3.6 \ge 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \qquad (2.54)$$

$$2SO_5^{0^-} \to S_2O_8^{2^-} + O_2 \qquad \qquad k = 3.5 \text{ x } 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1} \qquad (2.55)$$

$$2HO^{\circ} \rightarrow H_2O_2$$
 $k = 5.2 \times 10^9 \,\mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$ (2.56)

$$SO_4^{o^-} + M(II) \rightarrow SO_4^{2^-} + M(III)$$
 $k = 1.0 \text{ x}10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (2.57)

$$HO^{\circ} + M(II) \rightarrow HO^{-} + M(III)$$
 $k = 1.0 \text{ x} 10^8 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ (2.58)

Otras reacciones:

$$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow HSO_5^{-} + HSO_4^{-}$$
 $k = 7.5 \times 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$ (2.59)

$$HSO_{5}^{-} + M(III) \rightarrow M(II) + H^{+} + SO_{5}^{\circ-} \qquad k_{Reg} = ? M^{-1}s^{-1}$$

$$(2.60)$$

52

$$HSO_{5}^{-} \rightarrow 1/2O_{2} + HSO_{4}^{-} \qquad \qquad k_{innef} = ? s^{-1} \qquad (2.61)$$

Hasta ahora no son demasiados los trabajos encaminados a esclarecer las vías de actuación del monopersulfato. Los primeros trabajos sobre descomposición de monopersulfato en presencia de especies metálicas se remontan a mediados del siglo pasado cuando, Ball y Edwards (1958; 1956), publican sus primeros trabajos sobre descomposición del ácido de Caro en presencia de metales de transición. Posteriormente, en 1959 en estos mismos laboratorios de la Universidad de Brown, Edwards y colaboradores analizan la oxidación de haluros mediante monopersulfato. Los trabajos continuarían después en la década de los 80 y 90. En la tabla siguiente se recogen algunos de los trabajos publicados más relevantes al respecto.

| Referencia | Título | Notas |
|--|--|---|
| Ball, D.L.; Edwards J.O. <i>J.</i> <i>Am. Chem. Soc.</i> , 78 , 1125 – 1129 (1956). | The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid | Se calcula la segunda constante de ionización. Se proponen dos rutas catalítica y no catalítica para la descomposición del monopersulfato. Se propone una cinética de orden dos no catalítica con dependencia de pH y temperatura. |
| Ball, D.L.; Edwards J.O. <i>J.</i> <i>Phys. Chem.</i> 62 , 343 – 345 (1958). | The catalysis of the decomposition of Caro´s acid. | Se estudian diversos metales entre los que destacan el cobalto y el molibdeno. La cinética respecto al peróxido es de orden dos en el caso del cobalto y uno en el de molibdeno |
| Fortnum, D.H.; Battaglia, C.J.; Cohen, S.R.; Edwards, J.O. J. Am. Chem. Soc., 82, 778 – 782 (1960). | The kinetics of the oxidation of halide ions by monosubstituted peroxides. | Se utilizan varios peróxidos como el monopersulfato, peroxiacético y peroxifosfórico para la oxidación de bromuro, ioduro y cloruro. Se proponen expresiones cinéticas en función del pH y la temperatura. |
| Renganathan, R.; Maruthamuthu, P. J. Chem. | Kinetics and mechanism of oxidation of aromatic | Se realiza un estudio sobre laoxidación de diferentes |
| Soc. Perkin Trans. 11 , 285 – | aldehydes by | benzaldehídos en presencia |

Tabla 2.7. Cinética de reacciones con radicales SO_x a partir de monopersulfato activado con metales de transición.

| 289 (1986) | peroxomonosulphate. | de peroxomonosulfato en el intervalo 10-60 °C. Se proponen correlaciones de tipo empírico y un mecanismo de reacciones. |
|---|---|--|
| Tang, Y.; Thorn, R.P.; Mauldin, R.L.; Wine, P.H. J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry, 44, 243 – 258 (1988) | Kinetics and spectroscopy of the SO ₄ - radical in aqueous solution. | Se investiga el equilibrio de reacción radical sulfato más agua para dar el radical hidroxilo más sulfato ácido. Para ello se utiliza la fotolisis mediante láser de persulfato |
| Bennett, J.E.; Gilbert, B.C.; Stell J.K. <i>J. Chem. Soc. Perkin</i> <i>Trans.</i> 2 , 1105 1110 (1991) | Mechanisms of peroxide decomposition. EPR studies of the one electron oxidation of the peroxymonosulphate anion and the reactions of SO ₅ ^{-o} . | Mediante EPR se sigue la reacción entre monopersulfato y Ce(IV). La cinética del radical sulfato se estudia en presencia de compuestos orgánicos deduciéndose el papel fundamental del oxígeno. |
| Zhang, Z.; Edwards J.O. <i>Inorg. Chem.</i> 31 , 3514-3517, (1992) | Chain lengths in the decomposition of peroxomonosulfate catalyzed by cobalt and vanadium. Rate law for catalysis by vanadium | En este trabajo se profundiza en la descomposición de monopersulfato con cobalto y vanadio. Se extienden las leyes cinéticas anteriores hasta un rango de pH más elevado (0-6). |
| Yermakov, A.N.; Zhitomirski, B.M.; Poskrebyshev, G.A.; Sozurakov, D.M. <i>J. Phys.</i> <i>Chem.</i> 97 , 10712 – 10714 (1993) | The branching ratio of SO ₅ - radicals selfreaction in aqueous solution. | Esta investigación se basa principalmente en el estudio de la reacción de terminación de los radicales persulfato |
| Zhang, Z.; Edwards, J.O.; Rieger, P.H. <i>Inorg. Chim.</i> <i>Acta.</i> 221, 25 – 30 (1994) | The decomposition of peroxomonosulfate induced by manganese (II) in acid solution. | De nuevo se profundiza en un estudio anterior de descomposición de monopersulfato en presencia de manganeso |
| Kim, J.; Edwards, J.O. <i>Inorg.</i> <i>Chim. Acta</i> , 235 , 9-13 (1995) | A study of cobalt catalysis and copper modification in the coupled decompositions of hydrogen peroxide and peroxomonosulfate ion | Se propone una relación directa entre la descomposición de monopersulfato y peróxido de hidrógeno en presencia de sales de cobalto. El efecto sinergístico se atribuye a la formación de radicales peróxido. |
| Yermakov, A.N.; Poskrebyshev, G.A.; | Temperature dependence of the branching ratio of SO5- | Siguiendo su trabajo anterior, se realiza un |

| Stoliarov, S.I. J. Phys. Chem. 100, 3557- 3560 (1996). | radicals selfreaction in aqueous solution. | estudio de la reacción de terminación de los radicales persulfato en el rango de temperaturas 278-313 K |
|--|---|--|
| Anipsitakis, G.P.; Stathatos, E.; Dionysiu, D.D. <i>J. Phys.</i> <i>Chem. B.</i> 109 , 13052-13055, (2005) | Heterogeneous activation of oxone using Co ₃ O ₄ | Este es el primer trabajo sobre activación de monopersulfato en superficies sólidas, concretamente óxidos de cobalto. La oxidación de un diclorofenol se toma como ejemplo de posibles aplicaciones medioambientales. |

Más recientemente se ha utilizado el monopersulfato potásico en presencia de radiación, normalmente en la región UV-C, aunque existen algunos trabajos que han utilizado luz visible en presencia de un catalizador.

La Tabla 2.8 muestra alguno de estos trabajos.

| Referencia | Título | Notas |
|---|---|---|
| Rajamanickam, D., Dhatshanamurthi, P., Shanthi, M. 2015 Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138 , pp. 489-498 | Preparation and characterization of SeO_2/TiO_2 composite photocatalyst with excellent performance for sunset yellow azo dye degradation under natural sunlight illumination | TiO_2 modificado con SeO ₂ ha sido utilizado en varias proporciones para la degradación de un colorante Sunset yellow en presencia de OXONE®. |
| Kuriechen, S.K., Murugesan, S. 2013 Water, Air, and Soil Pollution 224 (9), 1671 | Carbon-doped titanium dioxide nanoparticles mediated photocatalytic degradation of Azo dyes under visible light | Dióxido de titanio dopado con C ha sido utilizado en presencia de luz visible para la degradación de dos colorantes Reactive Red 180 y Reactive Red 141 |
| Chen, Q., Ji, F., Liu, T. Guan, W., Xu, X. 2013 <i>Chemical Engineering Journal</i> 229 , pp. 57-65 | Synergistic effect of bifunctional Co-TiO ₂ catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton- photo hybrid process | Se utiliza un sistema híbrido Co-TiO ₂ /Oxone/radiación en la eliminación de Rodamina B |
| Warang, T., Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, | Co ₃ O ₄ nanoparticles assembled coatings | Se sintetizan nano-partículas de óxido de cobalto |

| N., Miotello, A. 2013 Applied Catalysis B: Environmental 132-133 , pp. 204-211 | synthesized by different techniques for photo- degradation of methylene blue dye | mediante diferentes técnicas (deposición por pulsos de láser, deposición por corriente de electrones y sol gel. Las nano-partículas se testan con azul de metileno. |
|---|---|--|
| Krishnakumar, B., Swaminathan, M. 2012 Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 99 , pp. 160-165 | Photodegradation of acid violet 7 with AgBr-ZnO under highly alkaline conditions | Ácido violeta 7 has sido degradado a pH alcalino en presencia de un catalizador mixto AgBr-ZnO y adición de OXONE® |
| Krishnakumar, B., Selvam, K., Velmurugan, R., Swaminathan, M. 2010 <i>Desalination and Water</i> <i>Treatment</i> 24 (1-3), pp. 132- 139 | Influence of operational parameters on photodegradation of Acid Black 1 with ZnO | Se usa el óxido de zinc para degrader el colorante acid black 1 a diferentes pHs. El oxone es el único promotor que mejora el proceso en presencia de radiación. |
| Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S., Ashokkumar, M. 2009 <i>Applied Catalysis A: General</i> 368 (1-2), pp. 35-39 | Kinetics of degradation of acid red 88 in the presence of Co ²⁺ - ion/peroxomonosulphate reagent | El colorante red 88 es eliminado de una disolución acuosa en presencia de luz y cobalto en disolución |
| Madhavan, J., Maruthamuthu, P., Murugesan, S., Anandan, S. 2008 <i>Applied Catalysis B:</i> <i>Environmental</i> 83 (1-2), pp. 8- 14 | Kinetic studies on visible light-assisted degradation of acid red 88 in presence of metal-ion coupled oxone reagent | Trabajo similar al anterior donde se prueban los cationes férrico y cúprico en lugar del cobalto. |
| Zhiyong, Y., Bensimon, M., Laub, D, Mielczarski, J., Kiwi, J. 2007 <i>Journal of</i> <i>Molecular Catalysis A:</i> <i>Chemical</i> 272 (1-2), pp. 11-19 | Accelerated photodegradation (minute range) of the commercial azo-dye Orange II mediated by Co ₃ O ₄ /Raschig rings in the presence of oxone | Estudio de nanoparticulas de óxido de cobalto soportadas sobre anillos Raschig para la eliminación de un colorante azoico. |
| Raja, P., Bensimon, M., Klehm, U., Renken, A., Kiwi, J. 2007 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 187 (2-3), pp. 332-338 | Highly dispersed PTFE/ Co_3O_4 flexible films as photocatalyst showing fast kinetic performance for the discoloration of azo- dyes under solar irradiation | De nuevo se utilizan nano partículas de óxido de cobalto en este caso soportadas sobre PTFE para la eliminación de colorantes azoicos en presencia de radiación solar. |
| Bandala, E.R., Peláez, M.A., Dionysiou, D.D., Garcia, J., Macías, D. 2007 <i>Journal of</i> <i>Photochemistry and Photobiology</i> <i>A: Chemistry</i> 186 (2-3), pp. 357-363 | Degradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt- peroxymonosulfate in Fenton-like process | Uno de los pocos trabajos donde se aplica el Sistema radiación – OXONE® para la eliminación de un compuesto que no es un colorante. La cinética del |

| | | proceso obedece un perfil |
|--|--|--|
| Zhiyong, Y., Kiwi-Minsker, L., Renken, A., Kiwi, J. 2006 Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 (1- 2), pp. 113-119 | Detoxification of diluted azo-dyes at biocompatible pH with the oxone/Co ²⁺ reagent in dark and light processes | de primer orden. Estudio del sistema monopersulfato radiación en presencia de una sal de cobalto. De nuevo se utiliza un colorante como modelo de contaminante |
| Fernandez, J., Maruthamuthu, P., Kiwi, J. 2004 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 161 (2-3), pp. 185-192 | Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal-ions involving Fenton-like chemistry under visible light | Investigación similar a la anterior donde se utilizan sales férricas y cúpricas en vez de cobalto. |
| Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Braun, B., Maldonado, M.I. 1998 <i>Applied Catalysis B:</i> <i>Environmental</i> 17 (4), pp. 347- 356 | Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species | Primeros estudios sobre la utilización de OXONE y luz solar en la descontamianción de aguas con diferentes contaminantes |

2.4 Modelización y cinética en fotorreactores catalíticos heterogéneos.

Al diseñar un reactor fotocatalítico se deben contemplar tres aspectos fundamentales. Por un lado hay que analizar el mecanismo de las reacciones químicas que tienen lugar junto a la eficiencia y productos de reacción, por otro se debe considerar la geometría del reactor y por último se tiene que conseguir irradiar el mayor volumen posible dentro del reactor. En este último caso se requiere la conjunción y resolución de modelos de absorción de luz y cinética intrínseca del proceso llevado a cabo.

Los pioneros en este campo fueron Casano y Alfano (*Cassano y col., 1995*) quienes empezaron a principios de la década de los 90 en el campo de la ingeniería de fotorreactores en presencia de dióxido de titanio. Sus modelos integraban un modelo de campo radiante para el diseño de reactores en slurry.

Zalazar (2005) muestra un diagrama de flujo que describe los pasos conceptuales para llegar a obtener parámetros cinéticos intrínsecos en reactores fotoquímicos. Este diagrama se muestra a continuación donde claramente se vislumbran tres elementos diferenciados, un esquema de reacciones, un balance de masas y la descripción del flujo radiante incidente en cualquier punto del reactor (LVRPA local volumetric rate of photon absorption).



Figura 2.7. Aproximación conceptual a la determinación de parámetros cinéticos intrínsecos (Zalazar y col., 2005)

La ecuación de transferencia de radiación (RTE, radiative transfer equation) es la opción más utilizada para evaluar la intensidad de luz que recibe cada punto en el reactor fotoquímico. Esta ecuación no es sencilla de resolver y requiere la solución de un modelo bi o tridimensional, con el conocimiento de las condiciones de integración y las propiedades ópticas y fluido-dinámicas del medio.

En los últimos tiempos se han desarrollado varios modelos que resuelven la problemática de la distribución de radiación en el seno de los reactores fotoquímicos. Así pues, se pueden encontrar modelos en una dimensión (*Esterkin y col., 2002; Rossetti y col., 1998*) 3 dimensiones (*Zhang y col., 2000*), modelos de dos y seis flujos (*Toepfer y col., 2006; Raupp y col., 2001; Dal y col., 2002*) y simulaciones Monte Carlo (*Changrani y Raupp, 1999; Imoberdorf y col., 2007*) que resuelven la RTE y calculan la velocidad volumétrica de absorción de energía radiante (LVREA) para reactores slurry (*Cassano y Alfano, 2000*) o el área específica local de absorción de energía (LASREA) para fotocatalizadores inmovilizados (*Zhang y col., 2000*). Una metodología rigurosa para obtener la solución del LVREA fue establecida por Cassano y colaboradores, sin embargo, su complejidad matemática y consumo computacional ha hecho que subsecuentemente se investiguen otras metodologías menos sofisticadas como los modelos determinísticos de dos y seis flujos (*Raupp y col., 2001; Toepfer y col., 2006. Dal y col., 2007*) col.

2002) y las aproximaciones estadísticas basadas en el método Monte Carlo (*Changrani y Raupp, 1999*). Se describen a continuación de forma resumida algunos de estos modelos.

2.4.1. Modelo de Casano y Alfano (Cassano y Alfano, 2000).

El tratamiento de fotoreactores con el fotocatalizador en forma de pequeñas partículas trae como consecuencia que ya no es aplicable la ley de Lambert Beer y que por tanto debe recurrirse a la solución de la RTE. Si se asume radiación monocromática, condiciones de estado estacionario y que la dispersión de la luz (scattering) es independiente, múltiple y elástica (solo cambia la dirección de los fotones), el transporte de radiación se puede representar por:

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}{ds} + k_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t) + \sigma_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t) = j_{\lambda}^{e}(s,t) + \frac{\sigma_{\lambda}(s,t)}{4\pi} \times \int_{\underline{\Omega}'=4\pi} p(\underline{\Omega}' \to \underline{\Omega})I_{\lambda,\underline{\Omega}'}(s,t)d\Omega'$$
(2.62)

Donde los subíndices λ y $\underline{\Omega}$ representan la longitud de onda y la dirección espacial, s representa una longitud espacial, I es la intensidad específica en Einstein s⁻¹ cm⁻¹ sr⁻¹, κ y σ son los coeficientes de absorción y dispersión y j es la emisión de radiación, finalmente p es la función de distribución del scattering.

De la ecuación 2.62 se deduce que la intensidad específica de radiación en un punto s(x) en el espacio con una dirección de propagación determinada $\underline{\Omega}$ puede variar debido a una ganancia de fotones por emisión (normalmente despreciable en sistemas fotoquímicos a menos que se utilice una temperatura muy elevada), una pérdida de fotones por absorción, una pérdida de fotones por dispersión hacia afuera y una ganancia de fotones por dispersión hacia dentro.

Conocida la distribución espacial de intensidad específica, se pueden obtener a continuación los siguientes parámetros:

-La intensidad de radiación incidente:

$$G_{\lambda}(\underline{x},t) = \int_{\Omega} I_{\lambda,\underline{\Omega}}(\underline{x},t) d\Omega$$
(2.63)

-El LVREA:

$$e_{\lambda}^{a}\left(\underline{x},t\right) = k_{\lambda}\left(\underline{x},t\right) \int_{\Omega} I_{\lambda,\underline{\Omega}}\left(\underline{x},t\right) d\Omega$$
(2.64)

-La densidad de flujo de radiación:

$$\underline{q}_{\lambda}(\underline{x},t) = \int_{\Omega} I_{\lambda}(\underline{x},\underline{\Omega},t) \underline{\Omega} d\Omega$$
(2.65)

La generación de huecos y electrones es proporcional al LVREA.

La formulación del LVREA es una tarea ardua debido a varios factores entre los que se pueden citar:

1-El espacio de reacción es notablemente no uniforme.

2-Absorción y dispersión son fenómenos inseparables

3-No se puede utilizar actinometría en fase homogénea.

4-La información sobre propiedades ópticas de los fotocatalizadores no se encuentra fácilmente.

5-No se conoce de manera fiable la función de distribución del proceso de dispersión de la luz (p).

6-La solución de la RTE completa no es sencilla de obtener.

7-No existen modelos perfectos para describir la absorción de radiación en un punto material de la suspensión del fotocatalizador.

La RTE en coordenadas cartesianas en dos dimensiones (x,y)-dos direcciones (θ , ϕ) puede ponerse como:

$$\mu \frac{\partial I_{\lambda,\underline{\Omega}}}{\partial x} + \eta \frac{\partial I_{\lambda,\underline{\Omega}}}{\partial y} = -\left(k_{\lambda+}\sigma_{\lambda}\right)I_{\lambda,\underline{\Omega}} + \frac{\partial\lambda}{4\pi} \int_{\underline{\Omega'}} p(\underline{\Omega'} \to \underline{\Omega})I_{\lambda,\underline{\Omega}}(x,y)d\Omega'$$
(2.66)

Donde $\eta = \operatorname{sen}\theta \cos\phi y \mu = \cos\theta$.

La selección de la función de fase $p(\underline{\Omega}^{\prime} \rightarrow \underline{\Omega})$ puede ser considerando la dispersión isotrópica, $p(\underline{\Omega}^{\prime} \rightarrow \underline{\Omega}) = 1$, o bien la función de reflectancia difusa aplicable al dióxido de titanio:

$$p[\Omega_0(\theta,\phi)] = \frac{8}{3\pi} (\sin\Omega_0 - \Omega_0 \cos\Omega_0)$$
(2.67)

La figura muestra las diferentes funciones de distribución para la dispersión de la radiación:



Figura 2.8. Modelo de distribución de dispersión radiante (Cabrea y col., 1995).

La RTE es un ecuación integro diferencial cuya resolución no es inmediata. En el caso de medios isotrópicos y mediante geometría simple, es posible encontrar soluciones analíticas. En caso contrario, es necesario implementar métodos numéricos de resolución entre los que se citan el método de ordenada discreta que transforma la RTE en una serie de ecuaciones algebraicas (*Romero y col., 1997*). La aplicación de este método requiere tres

discretizaciones, espacial en x e y, direccional mediante los cosenos directores y de longitud de onda para radiación policromática.

Una vez planteada la RTE, el LVREA debe ser evaluado para cada tipo de catalizador empleado, distintas concentraciones usadas del mismo, geometría específica del reactor y características de la radiación empleada. A partir de este momento la obtención de los parámetros intrínsecos del proceso implica la adopción de un esquema cinético, desarrollo del mecanismo de reacciones, descripción de la generación de huecos-electrones e interpretación de la cinética heterogénea de reacciones. A modo de ejemplo se muestra un esquema de reacciones sugerido por Ollis (*Turchi y Ollis, 1990*) en presencia de un hidrocarburo que no sufre fotolisis homogénea y que es atacado por los radicales hidroxilo.

| Activation | $TiO_2 \rightarrow^{hv} e^- + h^+$ | (1) |
|-------------------|---|------|
| Adsorption | $O_{\tau}^{2-} + Ti^{IV} + H_2O \leftrightarrow O_T H^- + Ti^{IV} - OH^-$ | (2a) |
| | $Ti^{IV}+H_2O \leftrightarrow Ti^{IV}-H_2O$ | (2b) |
| | site+ $R_i \leftrightarrow R_{i,ads}$ | (3) |
| | OH•+Ti ^{IV} ↔Ti ^{IV} OH• | (4) |
| Recombination | | |
| | e−+h+→heat | (5) |
| Hole trapping | | |
| | $Ti^{IV}-OH^-+h^+\leftrightarrow Ti^{IV} OH^\bullet$ | (6a) |
| | $Ti^{IV}-H_2O+h^+\leftrightarrow Ti^{IV} OH^{\bullet}+H^+$ | (6b) |
| | $R_{i,ads} + h^+ \leftrightarrow R_{i,ads}^+$ | (7) |
| Electron trapping | | |
| | $Ti^{IV} + e^{-} \leftrightarrow Ti^{III}$ | (8a) |
| | $Ti^{III}+O_2 \leftrightarrow Ti^{IV}-O_2^-$ | (8b) |
| Hydroxyl attack | | |
| Case I | $Ti^{IV} OH^{\bullet}+R_{i,ads} \rightarrow Ti^{IV}+R_{j,ads}$ | (9) |
| Case II | $OH^{\bullet} + R_{i,ads} \rightarrow R_{j,ads}$ | (10) |
| Case III | $Ti^{IV} OH^{\bullet}+R_i \rightarrow Ti^{IV}+R_j$ | (11) |
| Case IV | $OH^{\bullet} + R_i \rightarrow R_j$ | (12) |

Figura 2.9. Esquema cinético de reacciones según Turchi y Ollis (1990)

| Reaction scheme | | |
|-----------------|--|------------------------|
| No | Kinetic step | Kinetic parameter |
| (0) | $TiO_2 \xrightarrow{hv} h^+ + e^-$ | $\phi_{\lambda,P}$ |
| (1) | Site + CHCl ₂ COO ⁻ \Leftrightarrow CHCl ₂ COO ⁻ _{ads} | K _{DCA} |
| (2) | $\text{CHCl}_2\text{COO}_{\text{ads}}^- + h^+ \xrightarrow{k_2} \text{CHCl}_2\text{COO}_{\bullet}$ | <i>k</i> ₂ |
| (3) | $CHCl_2COO \bullet \xrightarrow{k_3} HCl_2C \bullet + CO_2$ | <i>k</i> ₃ |
| (4) | Site + $O_2 \Leftrightarrow O_{2,ads}$ | <i>K</i> _{O2} |
| (5) | $O_{2,ads} + HCl_2C \bullet \xrightarrow{k_5} CHCl_2OO \bullet$ | k5 |
| (6) | $2\mathrm{CHCl}_2\mathrm{OO} \bullet \xrightarrow{k_6} 2\mathrm{COCl}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ | <i>k</i> ₆ |
| (7) | $\operatorname{COCl}_2 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \xrightarrow{k_7} \operatorname{CO}_2 + 2\operatorname{HCl}$ | <i>k</i> ₇ |
| (8) | $h^+ + e^- \xrightarrow{k_8}$ heat | k ₈ |
| (9) | $O_{2,ads} + e^- \xrightarrow{k_9} O_2^{\bullet-}$ | <i>k</i> 9 |
| (10) | $O_2^{\bullet-} + H^+ \xrightarrow{k_{10}} HO_2^{\bullet}$ | <i>k</i> ₁₀ |
| (11) | $HO_2^{\bullet} + e^- \xrightarrow{k_{11}} HO_2^-$ | <i>k</i> ₁₁ |
| (12) | $\mathrm{HO}_{2}^{-} + \mathrm{H}^{+} \xrightarrow{k_{12}} \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2}$ | k ₁₂ |
| | | |

Otro esquema similar para la degradación del ácido dicloroacético es mostrado a continuación:

Figura 2.10. Esquema cinético de reacciones según Zalazar y col. (2005)

A partir de los esquemas de mecanismos de reacción, y dependiendo de la configuración del reactor, se procede al cálculo de los parámetros intrínsecos de reacción, normalmente mediante un proceso de optimización minimizando las diferencias entre los perfiles de concentración teóricos y experimentales.

2.4.2. Six flux model (Li Puma y col., 2004)

El modelo de seis flujos considera las seis direcciones del sistema cartesiano para su resolución. Así, considerando la geometría de un reactor anular tal como la representada en la figura 2.11, la simetría del reactor permite un análisis bidimensional en el plano definido por los vectores r y z. La zona anular de reacción posee las siguientes dimensiones: R es el

radio externo, ηR es el radio interno y H es la altura del reactor, mientras que L es la longitud de la lámpara:



El modelo matemático del fotoreactor implica la propuesta de 4 submodelos, el modelo de emisión de radiación, el modelo de absorción y dispersión de la luz, el modelo fluido dinámico y el modelo cinético de reacciones.

La emisión de radiación se asume según una fuente lineal de emisión esférica (LSSE), es decir, la lámpara es una línea que en cada punto emite radiación en cualquier dirección de forma isotrópica.

Figura 2.11. Geometría de un reactor anular

Se asume que no hay absorción de radiación en el espacio entre la lámpara y el radio interno, en estas condiciones, el campo radiante, flujo radiante o intensidad de radiación (W m⁻²) en la zona anular es:

$$I_{r,\chi} = \frac{S_1}{4\pi} \int_{(H-L)/2}^{(H+L)/2} \frac{1}{r^2 + (\chi - \chi')^2} d\chi'$$
(2.68)

Donde S_1 (W m⁻¹) es la emisión de radiación de la lámpara por unidad de tiempo y longitud. La intensidad de la radiación incidente que entra al reactor se obtiene de la integración de 2.68:

$$I_{(\eta R),z} = \frac{S_1}{4\pi\eta R} \tan^{-1} \left(\frac{2z - H + L}{2\eta R} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{2z - H - L}{2\eta R} \right)$$
(2.69)

Introduciendo los parámetros alfa y beta:

$$\alpha = \frac{H}{L} \tag{2.70}$$

$$\beta = \frac{L}{\eta R} \tag{2.71}$$

Y la coordenada axial adimensional:

$$z^* = \frac{z}{H} \tag{2.72}$$

La intensidad de radiación que entra en la pared interior del reactor es:

$$I_{(\eta R),z^*} = \frac{S_1}{4\pi\eta R} \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{\beta}{2} \left(2\alpha z^* - \alpha + 1 \right) \right] - \tan^{-1} \left[\frac{\beta}{2} \left(2\alpha z^* - \alpha - 1 \right) \right] \right\}$$
(2.73)

La ecuación 2.73 solo tiene en cuenta los fotones emitidos por la lámpara y no incluye efectos de dispersión.

Suponiendo que los fotones de energía por encima del band gap son sólo absorbidos por el sólido catalítico, el flujo de radiación incidente es función únicamente de la posición.



El modelo de seis flujos se basa en las siguientes consideraciones:

-Los fotones son dispersados de forma aleatoria en las seis direcciones principales cartesianas tal como se aprecia en el esquema.

-El fluido no absorbe radiación

-Las partículas de fotocatalizador se distribuyen de forma uniforme

-Los fotones son o bien dispersados o absorbidos al colisionar con una partícula sólida.

Bajo estas premisas, el LVRPA en un punto r, z en el espacio es:

$$e_{r,z}^{a} = \frac{I_{0}}{\lambda_{\omega_{corr}}\omega(1-\gamma)} \frac{\eta}{r^{*}} \begin{bmatrix} \left(\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1-\omega_{corr}^{2}}\right)e^{-R(r^{*}-\eta)/\lambda_{\omega_{corr}}} \\ +\gamma\left(\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1-\omega_{corr}^{2}}\right)e^{-R(r^{*}-\eta)/\lambda_{\omega_{corr}}} \end{bmatrix}$$
(2.74)

$$r^* = \frac{r}{R} \tag{2.75}$$

$$\lambda_{\omega_{corr}} = \frac{\lambda_0}{a\sqrt{1-\omega_{corr}^2}} \tag{2.76}$$

$$\lambda_0 = \frac{\rho_p D_p \frac{A}{B}}{C_{cat}}$$
(2.77)

$$a = 1 - \omega p_f - \frac{4\omega^2 p_s^2}{\left(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s\right)}$$
(2.78)

$$b = \omega p_b + \frac{4\omega^2 p_s^2}{\left(1 - \omega p_f - \omega p_b - 2\omega p_s\right)}$$
(2.79)

$$\omega_{corr} = \frac{b}{a} \tag{2.80}$$

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2}} exp\left(-\frac{2R(1 - \eta)}{\lambda_{\omega_{corr}}}\right)$$
(2.81)

$$\omega = \frac{\sigma}{\sigma + K} \tag{2.82}$$

66
$$\lambda_0 = \frac{1}{\left(\sigma + K\right)C_{cat}} \tag{2.83}$$

Los parámetros p_b , $p_f y p_s$ son las probabilidades de dispersión hacia atrás, hacia adelante y lateral respectivamente. En el caso de una distribución de la dispersión del tipo:

$$\phi(\varphi) = \frac{8}{3\pi} (\sin\varphi - \varphi \cos\varphi) \tag{2.84}$$

Los valores son de 0.71, 0.11 y 0.045 (4 x 0.045 para las cuatro direcciones laterales).

Io es el flujo de radiación que entra al reactor de forma perpendicular y que se supone constante. Tras una serie de hipótesis puede ser definido como:

$$I_{0} = I_{(\eta,R),z^{*}} = \frac{S_{1}}{4\pi\eta R} \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{\beta}{2} \left(2\alpha z^{*} - \alpha + 1 \right) \right] - \tan^{-1} \left[\frac{\beta}{2} \left(2\alpha z^{*} - \alpha - 1 \right) \right] \right\}$$
(2.85)

El modelo fluidodinámico del reactor implica uniformidad en la distribución de partículas y que las propiedades reológicas del líquido no se ven afectadas por la presencia del fotocatalizador. Asumiendo condiciones de estado estacionario, flujo unidireccional y fluido incompresible circulando en continuo en régimen laminar:

$$V_{z} = \frac{2Q}{\pi R^{2} \left[\left(1 - \eta^{4}\right) - \frac{\left(1 - \eta^{2}\right)^{2}}{\ln\left(1/\eta\right)} \right]} \times \left[1 - \left(r^{*}\right)^{2} + \left(\frac{1 - \eta^{2}}{\ln\left(1/\eta\right)}\right) \ln r^{*} \right]$$
(2.86)

Donde Q es el flujo volumétrico y v_z es la velocidad del fluido en la dirección z.

Para completar los cuatro subsistemas del modelo se asume una cinética del tipo Langmuir Hinshelwood reducida a un orden genérico de reacción.

2.4.3. Aproximaciones estadísticas por Monte Carlo.

El nombre de Monte Carlo se aplicó por primera vez a un conjunto de métodos matemáticos utilizados por los científicos (von Neumann, Fermi, Ulam y Metropolis) que trabajaban en el desarrollo de la bomba atómica en Los Álamos en los primeros años de la década de 1940. La esencia del método es la invención de "juegos de azar cuyo comportamiento y solución pueda utilizarse para el estudio de fenómenos de interés" (*Kalos 2004*).

Es interesante destacar que la solución de juegos de azar o el muestreo aleatorio produzca algo que merezca la pena. De hecho, algunos autores han afirmado que Monte Carlo nunca será un método elegible a no ser que se utilice para la obtención de resultados numéricos aproximados. Sin embargo, el método de Monte Carlo se ha demostrado como una gran herramienta para la solución de problemas complejos de una forma precisa y, en muchos casos, con menor esfuerzo algebraico y, naturalmente, tiempo computacional.

Un par de ejemplos en los que el uso del método resulta ser eficaz clarifican lo expuesto anteriormente:

1.- Determinación del valor de π . Considérese un círculo inscrito en un cuadrado. Es evidente que la relación entre estas dos figuras geométricas sería $\pi r^2/(2\pi)^2 = \pi/4$. Es admisible que si se señalasen puntos sobre la superficie del cuadrado, una fracción equivalente a $\pi/4$ también estaría dentro del círculo. Por lo tanto podemos programar un ordenador que genere millones de coordenadas aleatoriamente en el interior del cuadrado y comprobar cuántas de ellas lo son también del interior del círculo. El número de eventos realizados dependerá de la precisión con la que se desee determinar el valor de $\pi/4$ o, indirectamente, de π .

Matemáticamente, el problema que se ha resuelto mediante un muestreo aleatorio es la solución de la integral definida

$$I = \int_{0}^{1} \int_{0}^{\sqrt{1-x^{2}}} dx dy \cong 4 \frac{N_{circ}}{N_{T}}$$
(2.87)

donde la integral doble se sustituye por el cociente entre el número de coordenadas que están dentro del círculo (N_{dird}) y el total de coordenadas generadas (N_T) .

Es evidente que existen otros métodos más rápidos y más precisos para determinar el valor de π que el método de Monte Carlo. Sin embargo, para la evaluación de integrales como la anterior en sistemas multidimensionales, Monte Carlo es a menudo el único método eficaz.

2.- Cálculo de la probabilidad de resolver un solitario. Asumiendo una baraja de cartas perfectamente desordenadas, el sistema realizaría el desarrollo del juego hasta el final determinando si se soluciona o no. Sería fácil programar un ordenador para que generase al azar los posibles puntos de partida (simular el barajado). La fracción de éxito frente al número de partidas simuladas nos daría la estimación de Monte Carlo a la probabilidad de ganar y, de hecho, es el método más sencillo de hacer esa estimación.

Existe una controversia sobre la clasificación de este tipo de métodos entre simulación o Monte Carlo. En este sentido, una simulación sería la transcripción directa en términos computacionales de un proceso estocástico o aleatorio (como sería el proceso del solitario). Monte Carlo sería la solución por métodos probabilísticos de problemas no probabilísticos (como en el ejemplo de determinar π). Esta definición parece útil, pero en muchos casos es difícil de establecer. La interacción de la radiación con una la materia es un ejemplo de un proceso natural estocástico ya que cada interacción radiación-molécula es impredecible y sujeto a la aleatoriedad. Sin embargo, el comportamiento promedio de la interacción de la radiación puede describirse mediante ecuaciones matemáticas cuya resolución numérica puede ser obtenida por el método de Monte Carlo. En conclusión, el mismo programa que estudiase el comportamiento de un gran conjunto de fotones interactuando con una muestra podría ser considerado como una "simulación natural" del problema y simultáneamente como una solución de ecuaciones por un procedimiento muestreo aleatorio.

La determinación numérica de la LVREA puede realizarse mediante la resolución numérica de la ecuación de transferencia de radiación (*Pasquali y col., 1996*). La dificultad para calcular de manera exacta la transferencia de radiación en medios con absorción y dispersión (scattering) ha conducido al desarrollo de métodos aproximados para resolver dicha RTE (*Carvalho y Farias, 1998*). Los métodos más comunes para encontrar una solución de la RTE son el método de Discrete Ordinate, el método del volumen finito, que no es más que una variante conservativa del método de la Discrete Ordinate y el método de Monte Carlo (*Pareek y Adesina, 2004*).

Los métodos de simulación estocásticos, tales como el de Monte Carlo, son más utilizados que los métodos deterministas para la determinación de la LVREA en geometrías complejas (*Changrani y Raupp, 1999*). De hecho, Yokota y col. (*Yokota y col., 1999*) afirmaron que los procedimientos aleatorios son la herramienta más eficaz para evaluar los fenómenos de absorción y dispersión de la radicación en un medio heterogéneo.

La RTE de un proceso fotocatalítico se obtiene mediante el balance de radiación a través de una fina capa de nuestro sistema. La ecuación resultante puede expresarse como (*Pareek y col., 2003 y 2008; Marugán y col., 2006; Brandi y col., 2003; Martin y col., 1996*):

$$\frac{dI_{\lambda}(s,\Omega)}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda}(s,\Omega) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda}(s,\Omega) + + j^{e}_{\lambda}(s) + \frac{1}{4\pi}\sigma_{\lambda}\int_{4\pi}p(\Omega' \to \Omega)I_{\lambda}(s,\Omega')d\Omega'$$
(2.88)

Donde, como se comentaba anteriormente, $I_{\lambda}(s,\Omega)$ es la intensidad espectral específica de una radiación de longitud de onda λ en el punto determinado por las coordenadas espaciales (*s*) y los cosenos directores (Ω) y cuyas unidades son einstein m⁻² s⁻¹ sr⁻¹; κ_{λ} es el coeficiente de absorción (en m⁻¹); σ_{λ} es el coeficiente de dispersión (en m⁻¹) y $p(\Omega \rightarrow \Omega')$ es la función de fase de dispersión interna de los fotones, es decir, la cantidad de radiación que llega a un punto concreto debido a la dispersión de la radiación en otro punto del mismo sistema. El primer término de la ecuación (2.88) representa la perdida de fotones en un punto debida a la absorción por parte de la muestra, el segundo término representa la perdida debida al scattering externo (perdida de fotones que salen fuera del reactor), el tercer término tiene en cuenta la emisión de radiación debida a efectos de temperatura y el cuarto término muestra la ganancia de radiación en un punto debido a la dispersión interna total del resto del sistema.

La integración de esta ecuación integro-diferencial en derivadas parciales requiere de unas condiciones iniciales adecuadas, por lo que debe disponerse de un modelo preciso para describir la emisión de la lámpara y consecuentemente conocer las condiciones de la radiación a la entrada del reactor.

Adicionalmente, al balance de radiación descrito se le aplican las siguientes suposiciones habitualmente (*Romero y col., 1997*):

- a) Los fenómenos de dispersión son independientes entre sí. Esta suposición es válida en condiciones de baja concentración del fotocatalizador, lo que es típico en estudios fotocatalíticos.
- b) La dispersión de fotones es elástica, lo que significa que en el proceso de scattering no hay pérdida de energía (radiación). Consecuentemente, la pérdida de radiación sólo es debida a la absorción de fotones o a la pérdida por scattering al exterior del reactor.

Debido a que las reacciones fotocatalíticas realizadas se han realizado a bajas temperaturas, el término de emisión térmica (tercero de la ec. 2.88) puede ser despreciado. Sabiendo que β_{λ} es el coeficiente de extinción y que se obtiene como la suma de κ_{λ} y σ_{λ} , la ecuación (2.88) puede entonces reescribirse de la forma:

$$\frac{dI_{\lambda}(s,\Omega)}{ds} = -\beta_{\lambda}I_{\lambda}(s,\Omega) + \frac{1}{4\pi}\sigma_{\lambda}\int_{4\pi}p(\Omega' \to \Omega)I_{\lambda}(s,\Omega')d\Omega'$$
(2.89)

Dado que la radiación total incidente en un punto procedente de todas las direcciones viene dada por:

$$G_{\lambda}(x, y, z) = \int_{\Omega=0}^{\Omega=4\pi} I_{\lambda}(s, \Omega) d\Omega$$
(2.90)

Entonces la LVREA en un punto específico puede representarse como:

$$LVREA_{i}(x, y, z) = \kappa_{\lambda}G_{\lambda}(x, y, z)$$
(2.91)

La absorción de una determinada radiación depende del umbral de energía que excita el fotocatalizador, que se corresponderá con una longitud de onda de la radiación incidente λ_{exc} . Para obtener la LVREA_i total en un determinado punto se deben sumar todos aquellos fotones absorbidos con longitudes de onda iguales a la longitud de onda de excitación del fotocatalizador o inferiores ($\lambda \leq \lambda_{exc}$)

$$LVREA_{i}(x, y, z) = \sum_{\lambda \le \lambda_{exc}} \kappa_{\lambda} G_{\lambda}(x, y, z)$$
(2.92)

Por último, la LVREA de la reacción sería la suma de los LVREA en cada uno de los puntos del volumen ocupado por la reacción y se evalúa mediante la integral extendida a los límites determinados por la geometría del reactor:

$$OVREA = \iiint LVREA_i(x, y, z) dx dy dz$$
(2.93)

De la observación de las ecuaciones anteriores, para poder resolver adecuadamente dichas ecuaciones es necesario conocer de antemano los siguientes parámetros: el coeficiente de absorción y de dispersión (scattering) de la radiación y la función de distribución de la dispersión, conocida como función de fase en el medio en el que se produce la reacción.

Para determinar la OVREA es necesario resolver la ecuación 2.93. El método de Monte Carlo aplicado a esta ecuación se basa en el seguimiento de las trayectorias y eventos a los que están sometidos los fotones en el interior del volumen del reactor, hasta que esos fotones sean absorbidos por las partículas del fotocatalizador, por las paredes del reactor o bien sean dispersadas al exterior del mismo (*Yokota y col., 1999; Pareek y col., 2003*). La orientación de la emisión y de la dispersión, y su absorción son eventos que se evalúan en cada punto del reactor mediante un evento aleatorio. Las propiedades ópticas del medio así como la función de fase determinan las funciones de distribución de probabilidad para cada suceso dentro del método de Monte Carlo.

Una vez establecidas las condiciones de simulación, la solución de la ecuación 2.93 por el método de Monte Carlo consistirá en la generación de un conjunto elevado de fotones, el seguimiento de las trayectorias que contemplarán aquellos eventos que se consideren relevantes en el desplazamiento de los fotones a través del medio reactivo y, por último, el destino final de cada fotón si ha sido absorbido por el catalizador o se ha perdido en cualquiera de los procesos paralelos que existen en la simulación. En esas circunstancias la OVREA se obtiene de la siguiente forma:

OVREA =
$$\iiint LVREA_i(x, y, z) dx dy dz \cong \frac{P_a}{V} = \frac{N_a}{N_T} \frac{P_o}{V}$$
 (2.94)

Donde P_a es la potencia de radiación absorbida por la mezcla fotocatalítica, V es el volumen de dicha disolución, N_a es el número de fotones absorbidos por el catalizador en la simulación, N_T el número de fotones simulados y P_o la potencia de radiación de las lámparas que irradian la mezcla.

El proceso de simulación es conceptualmente sencillo. El número de fotones emitidos es directamente proporcional a la potencia de la lámpara emisora, por lo tanto, se deberán estudiar un conjunto elevado de fotones, pero su tratamiento se hace de forma individualizada. Una vez que un fotón es emitido por la fuente, la simulación deberá seguir

su trayectoria evaluando el destino de dicho fotón en cada uno de sus pasos. Así, puede ser absorbido por una de las partículas del fotocatalizador con una probabilidad determinada por la combinación entre un número aleatorio y el coeficiente de absorción. Si el fotón se considera que es absorbido, un nuevo fotón es emitido en la simulación con una nueva dirección generada aleatoriamente, de tal forma que se contemplen todas las posibles direcciones de emisión de la lámpara. En el caso de que el fotón no sea absorbido, se genera una nueva posición aleatoria a partir de la anterior, la nueva posición aun siendo aleatoria, debe tener en cuenta el coeficiente de dispersión del medio. Si finalmente el fotón sigue sin ser absorbido por el medio reactivo, alcanzará las paredes del reactor, pudiendo suceder tres situaciones diferentes: que lo atraviese, que sea absorbido por el material de la pared del reactor (donde se deberá tener en consideración el coeficiente de absorción del material del reactor) o, por último, que se refleje. El resumen de los destinos de cada uno de los numerosos fotones considerados en la simulación permite la estimación numérica de la RTE.

El método MC se ha empleado con éxito en la resolución de la RTE en reactores fotocatalíticos. Diferentes simulaciones MC para el modelado de la radiación podrían ser consideradas en función de las hipótesis subyacentes. Pasquali y col. (*Pasquali y col., 1996*) utilizaron el método MC para encontrar un campo de radiación en dos dimensiones en el interior de un reactor anular con una lámpara axial central. Estudiaron el efecto del espesor óptico y llegaron a la conclusión de que con el fin de explorar el volumen del reactor de manera eficaz, el valor para la LVREA dentro de la sección anular debe ser suficientemente grande en cada punto dentro del reactor. Llegando a la conclusión de que este valor de LVREA depende principalmente de la concentración de TiO₂ utilizado.

El método MC también se ha aplicado en el estudio de fotocatálisis en un reactor de lecho anular. Changrani y Raupp (*Changrani y col., 1999*) utilizan dos métodos diferentes para simular el transporte de fotones dentro de este reactor. En el primer enfoque, el desplazamiento de los fotones está determinado por una estructura reticulada predefinida. En el segundo enfoque, se utiliza una compartimentación aleatoria en donde se mueven los fotones. Estos dos enfoques dieron resultados casi idénticos.

Sin embargo, el efecto de la función de la lámpara en los métodos de MC no se ha estudiado en la literatura. El destino de los fotones que se reflejan de vuelta hacia la lámpara sigue sin estar clara.

El método MC puede ser utilizado para cualquier diseño de reactor, la complejidad de la geometría de éste provocará que los "situaciones" a las que se enfrentarán los fotones serán más diversas que en el caso de reactores geométricamente sencillos. En cualquier caso, la muestra de fotones a seguir ha de ser lo suficientemente extensa como para que el resultado obtenido tenga significado estadístico. Idealmente, el número de fotones a considerar en MC debe ser el número total de fotones que la fuente de luz emita. Afortunadamente, se necesitan menos eventos para alcanzar resultados aceptables, lo que reduce sustancialmente el tiempo de computación necesario para obtener resultados de la simulación con un bajo error estadístico.

Pareek y col. (*Pareek y col., 2008*) presentaron un enfoque de MC para predecir el campo de radiación dentro de un espacio tridimensional. En este trabajo se realizaba una descripción detallada del método de MC utilizando una función de fase homogénea. Estos autores dividían el espacio de reacción en pequeñas células cúbicas. A partir de la información de la absorción en cada una de esas celdas, se hicieron predicciones para la LVREA. La conclusión más interesante de este trabajo fue que las simulaciones de $6 \cdot 10^{19}$ fotones (número razonable de fotones por segundo de una lámpara de UV) se obtuvieron mediante la formación de paquetes de fotones de 10^8 fotones, que es el número de eventos simulados en Monte Carlo. Yokota y col. (*Yokota y col., 1999*), por ejemplo, consideraron simulaciones de Monte Carlo con 10^5 eventos diferentes para la predicción de la caída de intensidad de la luz en un medio heterogéneo.

En los procesos fotocatalíticos hay dispersión interna en el medio de reacción debido a la topografía de las partículas del catalizador y está dispersión es multidireccional. El parámetro que describe el modo de dispersión en la Ec. (2.87) es la función de fase $p(\Omega \rightarrow \Omega')$. Este parámetro da la función de distribución de probabilidad de que un fotón se disperse desde la dirección Ω' a la dirección Ω . Por lo tanto, la selección de la función de fase es un paso importante en cualquier proceso de simulación en la que se contemple el efecto de la dispersión múltiple.

El cálculo de las nuevas direcciones de los fotones dispersados es quizás la tarea más difícil en la solución de la RTE, ya que requiere una gran cantidad de tiempo de computación (*Binzoni y col., 2003*). Así, funciones de fase complicadas requieren un gran tiempo de cálculo, lo que lleva a simulaciones inviables. Consecuentemente, se suelen utilizar unas funciones de fase que conserven las características principales de la función de fase real, mientras que

al mismo tiempo, haga manejable el tiempo de cálculo de los ángulos de dispersión (*Satuf y col., 2007*).

La función de fase Henyey-Greenstein (HG) es una opción apropiada. Esta es una función de un parámetro que es capaz de reproducir una amplia gama de ángulos de dispersión (*Marugán y col., 2006*). Además, la mayoría de los estudios presentados en la literatura sobre simulaciones MC utilizan funciones de fase isotrópicos (*Pareek y col., 2008; Pasquali y col., 1996*). En efecto, está ampliamente aceptado que la función de fase aproximada de HG proporciona resultados adecuados cuando el fenómeno de dispersión está cerca de un comportamiento isotrópico (*Bai y col., 2011*).

La función de fase HG está representada por la siguiente ecuación

$$p_{HG}(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{1 - g^2}{\left(1 + g^2 - 2g\cos(\theta)\right)^{3/2}},$$
(2.95)

donde θ es el ángulo de dispersión y g es el factor de asimetría de la distribución de la radiación dispersa (anisotropía). La función de fase HG se determina por el parámetro g. El parámetro g varía suavemente entre -1 y +1. De esta manera, la función de fase HG contempla cualquier orientación en la dispersión, desde completamente hacia atrás (valor - 1) hasta mantener la dirección inicial (valor +1). Para el valor g = 0, la función de fase adopta su forma isotrópica (*Satuf y col., 2005*). En la figura 2.12 se muestran las funciones de distribución de probabilidad en comparación con el ángulo de dispersión θ en coordenadas polares para diferentes valores de g. La figura muestra que la función HG puede adoptar dispersiones hacia atrás, hacia adelante y funciones de fase isotrópicas mediante una expresión matemática simple, entendiendo que el sentido hacia delante está establecido con $\theta = 0$. Por lo tanto, la elección del valor de g es suficiente para describir diferentes funciones de fase con un alto grado de precisión (*Satuf y col., 2005*).

Por último un factor vital en el proceso de simulación de Monte Carlo es la generación de números aleatorios. En estas simulaciones todos los fenómenos de interacciones de fotones emplean números al azar para elegir los puntos de emisión, las profundidades ópticas, los ángulos de dispersión, la probabilidad de absorción y de dispersión. Dado que todos estos números aleatorios son generados por un conjunto de algoritmos en un ordenador, no hay una manera verdaderamente aleatoria. Por lo tanto, es necesario disponer de un procedimiento adecuado para producir secuencias de números aleatorios adecuados. La función RANDOM_NUMBER de la librería numérica de FORTRAN 90 proporciona una

excelente fácil manera de generar números pseudoaleatorios para simulaciones MC (*Pareek y col., 2008*). Esta función (con un período de $(2^{19937}-1)/2$) supera ampliamente el número de pasos de simulación computacional antes de volver a repetir los valores de la serie.



Resumiendo, el método de Monte Carlo es adecuado para abordar la resolución de la RTE, para ello es necesario disponer de manera precisa las condiciones iniciales del proceso: todas las propiedades ópticas del medio, incluido el catalizador, están bien establecidas, se dispone de la función de fase y la fuente de radiación está bien caracterizada. Adicionalmente, los pasos matemáticos y las consideraciones del método MC deben establecerse antes de resolver el problema.



MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.

3.1. Productos químicos utilizados.

En la tabla 3.1, se recogen todos los PAHs utilizados, así como los reactivos usados en la síntesis de catalizadores

Tabla 3.1. Productos químicos utilizados.

| Nombre | Fórmula | Fabricante | Pureza (%) |
|---|--|-------------------|----------------------|
| Acetonitrilo | C_2H_3N | PANREAC | >98 |
| Acenafteno | $C_{12}H_{10}$ | ALDRICH | 99 |
| Acetona | CH ₃ COCH ₃ | PANREAC | 99,5 |
| Ácido ortofofórico al 85% (p/v) | H ₃ PO ₄ | PANREAC | 85-98 |
| Ácido sulfúrico | H_2SO_4 | PANREAC | 95-98 |
| Agua Ultrapura | H2O | MILLIPORE | Ultrapura Milli-Q |
| Amoniaco solución al 30 % | NH ₃ | PANREAC | 27-30 |
| Antraceno | $C_{14}H_{10}$ | SIGMA | 99,9 |
| Dicloroacético | Cl ₂ CHCO ₂ H | SIGMA- ALDRICH | 99 |
| Fenantreno | $C_{14}H_{10}$ | ALDRICH | >98 |
| Fluoranteno | $C_{16}H_{10}$ | FLUKA | >98,5 |
| Etanol | C_2H_6O | PANREAC | 99,5 |
| Hidróxido sódico | NaOH | PANREAC | 98 |
| Isopropóxido Titanio(IV) | $C_8H_{24}O_4Ti$ | ALDRICH | 97 |
| Molibdato de amonio | $(NH_4)6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ | PANREAC | 99,3- 101,8 |
| n-n-dietil-p- fenilendiaminosulfato(DPD) | $(\mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5})_{2}\mathrm{NC}_{6}\mathrm{H}_{4}\mathrm{NH}_{2}$ | ALDRICH | 97 |
| Nitrato de bismuto | Bi(NO3)3·5H2O | SIGMA- | >98 |
| (III) pentanidratado | 0 | LINDE | 00 000 |
| | | LINDL | ,,,,,, |
| Oxido de titanio (IV) | P-25 TiO ₂ | EVONIK | 99,6 |
| | | INDUSTRIES | |
| Oxone® | KHSO ₅ ·KHSO ₄ ·K ₂ SO ₄ | ALDRICH | 99,9 |
| Sulfato de hierro (II) | FeSO ₄ ·2H ₂ O | PANREAC | >80 |
| Dihidratado | | | |
| Sulfato de hierro (II) | FeSO ₄ ·7H ₂ O | PANREAC | 99,5-104,5 |
| Heptahidratado | | | |

Continuación tabla 3.1

| Tiosulfato de sodio | $Na_2S_2O_3$ ·5 H_2O | MERK | 99,5-101 |
|-----------------------|------------------------|---------|------------|
| Yoduro de potasio | KI | PANREAC | 98,0-100,5 |
| Peróxido de Hidrógeno | H_2O_2 | PANREAC | 98 |

3.2. Instalación experimental.

3.2.1. Reactor fotoquímico.

Para llevar a cabo las reacciones se usó un reactor de borosilicato de 1 L de capacidad, cilíndrico y de base plana, situado sobre un agitador magnético que permitía la agitación del volumen de reacción gracias a una barra magnética cubierta de teflón.

El reactor, junto al agitador eran introducidos en una carcasa, revestida con láminas reflectantes, que soportaban cuatro lámparas de luz negra, de 15 W de potencia, situadas alrededor del reactor, que emitían fundamentalmente radiación en el entorno de 365 nm. Como se muestra en la figura 3.1, en la cual se indican las dimensiones del mismo.



Figura 3.1. Dimensiones del reactor fotoquímico.

Para la toma de muestras se disponía de una jeringa de 5 mL y para el aporte de oxígeno se tenía un rotámetro que permitía regular el caudal deseado, el que se ha utilizado en este trabajo es de 30 L/h.

El rotámetro se calibró con una columna de burbujas. Representando dichos datos se obtuvo la recta de calibrado necesaria para el correcto uso del rotámetro (Figura 3.2).



Figura 3.2. Calibrado de rotámetro

3.3. Métodos analíticos.

3.3.1. Método de análisis de PHAs.

A continuación se describen diferentes métodos ensayados, para el análisis de PAHs. Esta necesidad surge por dos motivos:

• Primero, porque era necesario separar de la muestra el fotocatalizador en uso para analizarlos mediante HPLC.

• Y segundo, por el hecho de que por su comportamiento hidrófobo los PAHs, tienden a adsorberse en cualquier material, pared de matraces, filtros etc, todo ello mencionado en el capítulo introductorio.

Se propuso un cambio de matriz, añadiendo bien acetonitrilo o metanol, para después filtrar o centrifugar y así retirar el fotocatalizador. Por contrapartida se llevaron también experiencias sin la adición de disolventes orgánicos para comprobar la adsorción de los PAHs en cualquier tipo de superficie que esté en contacto con la disolución.

A continuación, se muestran en la Tabla 3.2., de forma esquemática, las experiencias que se realizaron.

| Método | Matriz empleada | Nº Muestras |
|------------------------------|--|-------------|
| Cambio de matriz/ Filtración | D.F. sin adición de matriz D.F.+ ACN (Acetonitrilo) | 10 |
| | D.F.+ MTL (Metanol) | 10 10 |
| Cambio de | D.C. sin adición de matriz | 10 |
| matriz/centrifugación | D.C.+ ACN (Acetonitrilo) | 10 |
| | D.C.+ MTL (Metanol) | 10 |
| | | 10 |

Tabla 3.2. Esquema de los métodos de análisis de PAHs empleados.

DF (Después de Filtrar). DC (Después de Centrifugar).

De los métodos de análisis descritos en la tabla 3.2 se utilizó finalmente el de Cambio de matriz/Filtración, D.F. + ACN (después de filtrar + matriz de Acetonitrilo).

Para seleccionarlo, se medía también 10 veces la concentración de la disolución original, D.O., para poder comparar. En total se tenían seis series, de entre las cuales se buscaba el método que se asemejara a la serie de medidas de la disolución original de PAH.

Las filtraciones de las muestras por este método se llevaron a cabo con un filtro de jeringa Millipore Miller-GV, de fluoruro de polivinilideno (PVDF), de 33 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0,22µm. Previamente se diluían las muestras con disolvente orgánico (ACN), que actuaba como nueva matriz, según la serie de experiencias en relación 1:1, cogiendo 5 mL tanto de muestra como de disolvente orgánico. Posteriormente se agitaba vigorosamente. Posteriormente, como ya se ha dicho se analizaban las muestras por Cromatografía líquida de Alta Presión, y el equipo utilizado fue un Cromatógrafo Hewlett Packard).



Una vez concluido todo el proceso, se analizaban las muestras por HPLC (Figura 3.3).

Figura 3.3.: Cromatografía Liquida de Alta Presión (cromatógrafo Hewlett Packard). Compuesta por: (1) inyector automático; (2) bomba de alta presión; (3) columna C18; (4) detector programable de fluorescencia; (5) conversor analógico/digital; (6) software de recogida de datos.

Cada análisis se llevaba a cabo en régimen isocrático con un caudal de fase móvil de 1 ml min⁻¹, compuesta por una mezcla de metanol - agua ultrapura. Para el análisis de los PAHs de forma individual, se utilizaba una fase móvil con proporción 80/20 v/v metanol-agua, mientras para mezcla la proporción era de 75/25 v/v. En cuanto a la detección de los PAHs, dada la peculiaridad de los hidrocarburos, la señal que se empleó fue de fluorescencia. La programación del detector difiere en función del PAH. De este modo, para el análisis de cada PAH objeto de estudio por individual se empleaban las longitudes de onda tanto de excitación y emisión que se indica en la Tabla 3.3. En cambio para la mezcla de los PAHs se fijaba la excitación a 254 nm y se dejaba libre la longitud de onda correspondiente a la emisión tal y como se indica en la Tabla 3.3. Tras procesar las muestras con el método de Cambio de matriz/Filtración, D.F. + ACN (después de filtrar + matriz de Acetonitrilo) descrito en la tabla 3.2, se analizaban por cromatografía líquida de alta resolución, en un cromatógrafo Hewlett Packard, equipado con un inyector automático, modelo Hitachi auto sampler L- 2200, junto a una bomba de alta presión Hewlett Packard serie 1050. La columna empleada fue una Kromasil 100 C18 5µm (150 mm de longitud y 4.6 mm). Al cromatógrafo se le acopló un detector programable de fluorescencia Hewlett Packard serie 1046 A, junto a un conversor analógico/digital y finalmente elegido como software de recogida de datos el Labview.

En la siguiente tabla se muestran las longitudes de onda de extinción y de emisión, programadas en el detector de fluorescencia (Tabla 3.3), tanto para la cuantificación de PAHs de forma individual y en mezcla, acompañadas de los tiempos de retención, Tr.

| HAP | Individual | | | Mezcla | | |
|-------------|------------|---------|---------|------------|---------|---------|
| | Excitación | Emisión | Tr(min) | Excitación | Emisión | Tr(min) |
| | | | | | | |
| Acenafteno | 332 | 225 | 7.8 | 254 | _ | 8.2 |
| Fenantreno | 362 | 246 | 9.0 | 254 | _ | 10.9 |
| Antraceno | 392 | 246 | 11.2 | 254 | — | 13.1 |
| Fluoranteno | 450 | 230 | 13.4 | 254 | — | 15.7 |

Tabla 3.3. Longitudes de excitación y emisión en nm para análisis individual y en mezcla de HAP's.

3.3.2. Determinación de Fe^{2+.}

La determinación de la concentración de Fe^{2+} se llevaba a cabo mediante la medición de absorbancia, a 510 nm, del complejo formado por el compuesto 1,10-fenantrolina - Fe^{2+} . Para ello, se tomaban muestras a intervalos de tiempo de 5 mL, a las cuales se adicionaban 1.5 ml de tampón acético/acetato 0.1 M a pH 3-4, 1 ml de 1,10-fenantrolina al 02% en peso y 1 ml de NH₄F 2 M. Se esperaba 20 min y posteriormente se medía la absorbancia en cubetas de 1 cm de paso.

3.3.3. Determinación de la concentración de OXONE®.

 $m KHSO_5$ se determinó mediante un método colorimétrico modificado usando N,N diethylp-phenylenediamine (DPD). A 9 ml de tampón fosfórico 0,05 M (pH 6), se añade 1 ml de muestra y posteriormente una porción de 100 microlitros de DPD en 0,1 M sulfúrico acuoso 1%, agitando fuertemente la mezcla. Después de reposar durante 30 min a temperatura ambiente 23-25 °C, se midió la absorbancia a 551 nm.

Las mediciones se realizaron en el espetofotómetro DR 2800 portátil como el de la figura 3.4:



Fig. 3.4. Espectofotómetro DR 2800

Para la interpretación correcta de los resultados, se realizó un patrón con oxone para tiempos 30 y 120 min, obteniéndose las siguientes rectas de calibrado:



Fig 3.5. Calibrado oxone tiempo 30 min (azul) y 120 min (rojo).

3.3.4. Determinación de cloruro y ácido dicloroacético mediante cromatografía iónica.

La concentración de los aniones cloruro y dicloroacético en disolución se analizó mediante cromatografía iónica con detección de conductividad. La técnica se basa en la separación cromatográfica de aniones mediante uso de columnas de intercambio iónico, y su posterior cuantificación a través de la señal conductimétrica.

Se utilizó un cromatógrafo iónico de Methrom® (881 Compact IC pro) dotado de supresión química, módulos de inyección automática (863 Compact autosampler) y detector de conductividad. Como fase estacionaria se usó una columna de intercambio de aniones (MetroSep A Supp 5, $250 \times 4,0$ mm) termostatizada a 45° C. La adquisición y el procesado de datos fue realizado con ayuda del software MagIC NetTM.

La fase móvil en el programa de análisis considerado consistió en un gradiente de 0,7 mL min-1 de solución de Na_2CO_3 desde concentración 0,6 mM hasta 14,6 mM en 50 min, y 10 min de reequilibrado. Para tal efecto se utilizó un dosificador 800 Dosino con solución de Na_2CO_3 concentrada (35,6 mM). Bajo estas condiciones, se obtuvo un tiempo de retención para el anión cloruro en el intervalo 12,4-13,2 min y de 24,2-24,8 min para el dicloroacético, dependiendo de la precisión en la concentración de las soluciones de Na_2CO_3 preparadas. En la figura X. se muestra un ejemplo típico de análisis de una muestra de reacción.



Fig 3.6. Ejemplo de cromatograma obtenido en la determinación del anión cloruro y dicloroacético de concentraciones 9,70 y 6,54 mg L-1 respectivamente, en una muestra intermedia de reacción.

3.3.5. Determinación de pH, temperatura y conductividad.

El pH y temperatura en disolución se siguió de forma continua mediante un multímetro CRISON® (PH & REDOX 26) dotado de electrodos de pH, redox y temperatura en un solo cuerpo. En las medidas de pH, la calibración se realizó de forma diaria con tampones CRISON®.

La conductividad fue determinada mediante un conductímetro 524 de CRISON® dotado de célula de conductividad de grafito con compensador automático de temperatura, siendo los resultados expresados por defecto a 20°C. El medidor fue calibrado con patrón de 1413 μ S cm-1 (12,88 mS cm-1 para mediciones superiores a 5 mS cm⁻¹).

3.4. Procedimiento experimental.

3.4.1. Preparación de disoluciones y patrones.

Las disoluciones de acenafteno, fenantreno, fluoranteno y antraceno, tanto de forma individual como en mezcla, se preparaban en botellas de 2 L de color topacio, con un exceso del PAHs, en agitación y en oscuridad, por un mínimo de 3 días, para acondicionar los recipientes, es decir, que las paredes se saturaran de la disolución. Posteriormente, se desechaba la suspensión anterior y se repetía el proceso; todo ello para mantener sin variación alguna la concentración de las disoluciones, hecho importante, dado su comportamiento hidrofóbico.

Para su uso, las disoluciones se filtraban mediante un equipo de vacío, constituido por un matraz de 1 L con un filtro de la casa Millipore (nitrato y acetato de celulosa) con tamaño de poro de 0,45 μm.

Los patrones se preparaban diluidos en acetonitrilo a partir de disoluciones concentradas, con el fin de que no saturara la señal del HPLC y de no tener dificultades a la hora de preparar la recta de calibrado.

A modo de ejemplo se muestran las rectas de calibrado de disoluciones de mezcla, donde se relacionan la cantidad de cada PAHs objeto de estudio, Acenafteno, Fenantreno, Fluoranteno y Antraceno, presentes en la mezcla, frente al área de pico.

Estas rectas de calibrado quedan representadas en la figura 3.7



Figura 3.7. Recta de calibrado para PAHs en mezcla.

3.4.2. Equilibrio de adsorción.

Los experimentos de adsorción, tanto para cada PAH de forma individual como la mezcla, se llevaron a cabo en un baño termostático *JP Selecta, modelo Unitronic-orbital,* con agitación orbital de la bandeja soporte y equipado con sensor de temperatura (termo resistencia Pt-100) además de un regulador electrónico digital de temperatura, tiempo y velocidad de agitación para poder controlar la temperatura con una precisión de + 0.1 °C. En dicho baño se encuentran ubicados los botes de color topacio de 100 ml de capacidad, previamente saturados con la disolución que se empleaba para minimizar errores experimentales, tal y como se ilustra en la figura 3.8.

3.4.3. Reacciones Fotocatalíticas.

Para llevar a cabo las reacciones, se requería el acondicionamiento previo del reactor, y por ello se saturaba con la disolución del PAH objeto de estudio, mínimo un día en agitación y en oscuridad. Así mismo, tanto la toma de muestra, como la barra de agitación magnética debían ser también saturadas y por ello acompañaban al reactor durante este proceso. Para ser aún más rigurosos en el desarrollo de las reacciones y minimizar así las pérdidas por adsorción, previa a la realización de las experiencias fotocatalíticas, se dejaba durante 30 minutos en contacto la disolución con el sistema (reactor, barra magnética, difusor y toma muestra), tapado con papel de aluminio. Hecho esto, se tomaba una alícuota de 5 ml para su posterior análisis (por triplicado), cuya media era tomada como concentración inicial.

Posteriormente se añadía el fotocatalizador, aún tapado el reactor. Transcurridos 30 minutos, que se tomaba como un período de adsorción(donde se alcanza el equilibrio), se retiraba el papel de aluminio y se introducía en el interior de la carcasa que actuaba como soporte de las cuatro lámparas de luz negra. Además, se sumergía el difusor para aportar el caudal de oxígeno, de unos 30 L·h⁻¹. Se tomaba inmediatamente una muestra, la cual era la concentración a tiempo cero; a intervalos de tiempo definidos se tomaban alícuotas de 5 ml para su posterior análisis.



Figura 3.8. Baño termostático empleado en las experiencias de equilibrio de adsorción y en su interior se encuentra los botes de color topacio saturados de disolución.

3.5. Síntesis de catalizadores basados en BiOI.

3.5.1. BiOI puro.

El procedimiento seguido en la síntesis de BiOI, es el propuesto por Xiao y Zhang (2010), en él se emplean como fuente de bismuto y yodo, nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)·5H₂O) y yoduro de potasio (KI), respectivamente.

Xiao y Zhang (2010) parten de $1,5 \cdot 10^{-3}$ moles de Bi(NO₃) \cdot 5H₂O que añaden a 20 mL de etanol puro bajo, manteniendo la mezcla bajo agitación a temperatura ambiente durante 30 min. Después, añaden $1,5 \cdot 10^{-3}$ moles de KI disueltos en 40 mL de agua destilada gota a gota a la solución alcohólica anterior. La hidrólisis de Bi³⁺ en presencia de aniones yoduro genera BiOI y además iones H⁺ que acidifican el medio de reacción. (*Xiao y Zhang, 2010*)

$$\operatorname{Bi}^{3+} + \mathrm{I}^{-} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \to \operatorname{Bi}\mathrm{OI} + 2\mathrm{H}^{+2}$$
(3.1)

La precipitación y nucleación del sistema es acelerada con la adición de aniones hidroxilo, es decir alcalinizando levemente el medio. Por ello, el pH de la mezcla se ajusta hasta un valor de 7 mediante una disolución amoniacal 1,5 M. A continuación, la mezcla se somete durante 3 horas a temperatura de 80 °C, utilizando un baño termostático para tal fin. Una vez completada la reacción, se recoge el precipitado mediante centrifugación y se lava con etanol primero y agua después. Finalmente, el precipitado se seca a 60 °C durante 24 horas.

En la práctica se fijó como base de cálculo para preparar el catalizador 0,01 moles de $Bi(O_3) \cdot 5H_2O$. En la Tabla 3.5. se muestran las cantidades de cada uno de los reactivos empleados.

Tabla 3.5. Cantidades de reactivos empleadas en la síntesis de BiOI.

| Bi(N | $(O_3)_3 \cdot 5H_2O$ | KI | | BiOI | BiOI | Rendimiento |
|--------|-----------------------|--------|--------|---------|---------|-------------|
| | | | oł | otenido | teórico | |
| (mol) | (g) | (mol) | (g) | (g) | (g) | % |
| 0,0099 | 4,8825 | 0,0116 | 1,9501 | 3,3468 | 3,4716 | 96,4 |

MATERIALES Y MÉTODOS

3.5.2. $BiOI/TiO_2$.

El catalizador BiOI/TiO₂, oxiyoduro de bismuto soportado sobre dióxido de titanio ha sido sintetizado mediante un método que no precisa temperaturas elevadas (*Zhang y col., 2009*). Éste comienza añadiendo lentamente Bi(NO₃)·5H₂O en cantidad estequiométrica deseada a 10 mL de etanol en el que se han disuelto previamente 0,01 mol de tretraisopropóxido de titanio (TTIP, Ti(OC₃H₇)₄). La cantidad de Bi(NO₃)·5H₂O a añadir debe estar en concordancia con la relación molar Bi/Ti que se desee. A continuación, la mezcla se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y posteriormente se añade gota a gota 90 mL de agua Mili-Q[®]. Después, se añaden 5 mL de solución de KI con la cantidad molar equivalente a Bi(NO₃)·5H₂O considerado, y se continúa agitando la mezcla para producir BiOI. Se forman simultáneamente BiOI y TiO₂, el primero según la ecuación (3.1) y el segundo según la ecuación (3.2):

$$Ti (OC_3 H_7)_4 + H_2 O \rightarrow TiO_2 + 4 CH_3 - CHOH - CH_3$$
(3.2)

Tras haber agitado durante 1 hora, la mezcla resultante se somete a 80 °C durante 3 horas. El precipitado formado se recoge mediante centrifugación y se lava con etanol primero, y agua Mili-Q® después. Finalmente se lleva a estufa a 50 °C durante 24 horas.

En la Tabla 3.6 se muestran las cantidades de cada reactivo empleada, con la cantidad de catalizador finalmente obtenido según la relación molar Bi/Ti considerada.

| Bi/Ti | $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O(g)$ | KI (g) | |
|-------|-----------------------------|--------|--|
| 0.25 | 1.213 | 0.415 | |
| 0.5 | 2.425 | 0.830 | |
| 0.75 | 3.637 | 1.244 | |

Tabla 3.6. Cantidades estequiométricas para las relaciones molares Bi/Ti escogidas.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1. Simulación del proceso fotocatalítico por el método de Monte Carlo.

Tal como se indicó en la sección 2.4.3 de esta tesis, para llevar a cabo la simulación del sistema fotocatalítico por el método de Monte Carlo, es necesario conocer de manera precisa un conjunto de magnitudes que se utilizarán en esa simulación. Entre estas magnitudes se encuentran la determinación de la emisión de radiación de la lámpara ultravioleta o de "luz negra", las propiedades ópticas del semiconductor o fotocatalizador, las propiedades ópticas del recipiente del reactor y la función de fase a utilizar.

4.1.1 Factores previos a la simulación.

4.1.1.1. Emisión de radiación de la lámpara UV.

El primer paso para determinar la radiación absorbida por un fotocatalizador de TiO_2 es caracterizar la fuente de luz. En el presente caso se trata de una lámpara ultravioleta comercial cuyo espectro de emisión coincide con el espectro típico de estas lámparas y que se presenta en la figura 4.1 Puede observarse que la lámpara emite principalmente en el rango de 310 a 410 nm con tres picos de emisión a los 310, 365 y 405 nm, siendo el de 365 nm el más intenso y los otros dos mucho más débiles. En la figura también se indica la longitud de onda de la luz excitatriz del fotocatalizador (388 nm) que se indicará en la sección siguiente, radiaciones con longitudes de onda superiores a esta longitud de onda de tránsito no promocionarán electrones, siendo esta zona de radiación inservible.

Otro aspecto a destacar es la intensidad de radiación a lo largo del eje axial de la lámpara. Se ha demostrado que este tipo de lámparas no presenta una variación de intensidad de radiación entre 10 y 36 cm del eje axial, por lo que las medidas en esta zona evitarán los errores debidos a las singularidades de los extremos de la lámpara. Asímismo, se ha observado que el uso de estas fuentes de radiación puede conducir a emisiones de luz asimétricas a lo largo del eje axial y considera que estos efectos aparecen en lámparas con más de 1000 horas de uso (*Salaices, 2002*).

Por último, se debe determinar el ratio de emisión de fotones de la lámpara P_0 , mediante la resolución de la siguiente integral

$$P_{\rm o} = \int_{\lambda_{\rm l}}^{\lambda_{\rm 2}} q_{\theta, z, \lambda, t} d\lambda \tag{4.1}$$



donde los valores de intensidad de radiación se muestran en la Figura 4.1

Figura 4.1. Espectro de emisión típico de una lámpara de "luz negra", en vertical se indica la longitud de onda de excitación del fotocatalizador

El valor obtenido para la emisión de fotones de la lámpara utilizada en este estudio es de P_{o} = 1.1910·10⁻⁵ einstein s⁻¹, equivalente a 7.172·10¹⁸ fotones s⁻¹ y que expresada en vatios es de 4.03 W (E=hc/ λ). Dado que la potencia nominal de estas lámparas especificada por el fabricante es de 15 W, la eficiencia de la lámpara es de un 26.9%.

4.1.1.2. Propiedades ópticas del TiO₂.

La característica óptica más relevante de un fotocatalizador es su energía de excitación o energía necesaria para excitar un electrón a la banda de conducción creando un doble comportamiento sobre el semiconductor, por un lado un hueco electrónico en la banda de valencia (h_{bv}^+) y por otro un electrón promocionado a la banda de conducción (e_{bc}^-) permitiendo así su reacción con sustancias dadoras de electrones o aceptores de electrones, respectivamente. En el caso del TiO₂, esta energía de excitación está en el entorno de 3.0 eV. Más concretamente, dos variedades polimórficas de este semiconductor son: el rutilo

con una energía de 3.0 eV y la otra es la anatasa con una energía de 3.2 eV (*Bhatkhande y col. 2001*). Estos dos saltos energéticos se corresponden con radiaciones electromagnéticas cuyas longitudes de onda son 413 nm y 388 nm o inferiores, respectivamente.

Entre todas las formas comerciales disponibles del TiO₂, se ha comprobado que el Degussa P25 (DP 25) es el catalizador más activo (*Zhou y col., 2006*), éste compuesto es una mezcla de las variedades de anatasa (70%) y rutilo (30%). Sin embargo, la energía de excitación elevada que presenta (~3.2 eV) significa que sólo un 5% del espectro solar puede ser aprovechada como fuente de excitación en una aplicación industrial (*Colmenares y col., 2006; Karvinen y Lamminmäki, 2003*). Por lo tanto, se deben usar fuentes de luz excitatriz de la región ultravioleta que si poseen energía suficiente para provocar la promoción electrónica.

Una opción diferente sería la modificación del TiO_2 con el objetivo de mejorar la respuesta de esta sustancia a la luz visible. En este sentido se han desarrollado variantes más sensibles de TiO_2 mediante la adición de colorantes orgánicos a la superficie del fotocatalizador. Otras técnicas de mejora se basan en la modificación de la estructura electrónica del semiconductor realizando adiciones de otros metales. Así, se ha demostrado que la adición de Cr, V, Fe y Ni, producen un ligero desplazamiento de la banda de absorción hacia la región visible (*Kitano y col., 2007*), interpretando que ese descenso de la energía entre la banda de valencia y la de conducción es debido a que los diferentes metales sustituyen al ión Ti en la superficie del fotocatalizador.

Los otros dos parámetros ópticos necesarios para poder resolver la ecuación de transferencia de radiación son el coeficiente de absorción κ_{λ} y el coeficiente de dispersión o scattering σ_{λ} (ver eq. 2.88). Como puede observarse, el valor de ambos parámetros depende de la longitud de onda de la fuente de luz. Esta circunstancia complica la resolución de la RTE cuando se utilizan radiaciones no monocromáticas. La complejidad es debida al mayor tiempo de cálculo necesario al resolver el sistema teniendo como variable la longitud de onda del fotón emitido. Por lo tanto, en este estudio se realizarán todos los cálculos haciendo uso de los valores promedio respecto de las diferentes longitudes para los coeficientes de absorción κ_{λ} y de dispersión σ_{λ} .

Usando radiación policromática, los valores promedio para el DP 25 puede calcularse de manera sencilla para todo el espectro de radiación incidente mediante las siguientes fórmulas:

$$\kappa^{*} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \kappa_{\lambda}^{*} q_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} q_{\lambda} d\lambda}$$
(4.2)

$$\sigma^* = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \sigma_{\lambda}^* q_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} q_{\lambda} d\lambda},$$
(4.3)

donde λ_{min} y λ_{max} son las longitudes de onda mínima y máxima, respectivamente, de la radiación incidente emitida por la lámpara de luz negra (310-410 nm), q_{λ} es la intensidad de la radiación a la longitud de onda λ , y κ^* y σ^* son coeficientes específicos de absorción y de scattering (coeficientes por unidad de concentración) y que pueden observarse en la figura 4.2.



Aplicando en las ecuaciones (4.2) y (4.3) los valores de la intensidad de radiación de la figura 4.1, junto con los resultados de los coeficientes específicos de absorción y de dispersión de la figura 4.2, se obtienen los valores promedio de dichos coeficientes. Los valores numéricos son para el DP-25 $\kappa^* = 0.3630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ y} \sigma^* = 5.6077 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Estos coeficientes promedio no son todavía utilizables en la ecuación RTE ya que son por unidad de concentración, y es necesario convertirlos a las unidades adecuadas multiplicando por la concentración de trabajo de cada caso, de tal manera que los valores de estos coeficientes se calcularán según:

$$\boldsymbol{\kappa} = \boldsymbol{\kappa}^* \times \boldsymbol{W}_{cat} \tag{4.4}$$

$$\sigma = \sigma^* \times W_{cat} \tag{4.5}$$

donde κ y σ ya son los valores en las unidades adecuadas (m⁻¹) y W_{cat} es la carga del catalizador expresada de g m⁻³. Estos serán los valores empleados para resolver la RTE.

4.1.1.3. Absorción de fotones por el cristal Pyrex.

El porcentaje de fotones absorbidos por el cristal de Pyrex del que están formadas las paredes del reactor puede determinarse fácilmente mediante la medida de la transparencia de ese material a las diferentes longitudes de onda de las luces utilizadas para la fotoexcitación. Se ha determinado que existe una absorción significativa de fotones por parte del cristal Pyrex para longitudes de onda entre 260 y 310 nm, mientras que la transmitancia es superior al 90% para radiación con longitudes de onda superiores a 320 nm, siendo mayor la transmitancia cuanto mayor es la longitud de onda (*Moreira, 2011*).

Dado que la luz utilizada presenta intensidades sustanciales entre los 310 y 410 nm (ver Figura 4.1), se puede afirmar que el material del reactor es esencialmente transparente a la radiación utilizada. No obstante, se puede determinar la probabilidad de absorción del cristal de Pyrex mediante la evaluación de la expresión 4.1 haciendo pasar la luz de la lámpara a través de un cristal de Pyrex del grosor de las paredes de reactor. Una vez realizada esta integración la relación entre los valores de P_o sin atravesar y atravesando el cristal de Pyrex indicará la caída de intensidad de la luz incidente al atravesar las paredes del reactor. Moreira (2011) obtuvo los resultados de la perdida de intensidad a través de un cristal de 2.3 mm de grosor para una lámpara de radiación ultravioleta como la utilizada en este estudio, siendo la intensidad registrada tras el cristal de Pyrex de 1.121·10⁻⁵ einstein s⁻¹. En conclusión la transmisión de intensidad de luz es de un 94.1%, siendo la probabilidad de absorción de las paredes de reactor de un 5.9%.

4.1.1.4. Función de fase o función de distribución del ángulo de dispersión.

Para realizar una simulación del proceso fotocatalítico es necesario disponer de manera precisa de una función de fase realista tal como se ha comentado anteriormente. Esta función de fase especificará los posibles ángulos de dispersión y la probabilidad de que éstos aparezcan una vez que el fotón no haya sido absorbido por la partícula del fotocatalizador y deba seguir su camino.

En la sección 2.4.3 se enunciaba como un buen ejemplo de función de fase la ecuación de Henyey-Greenstein cuya forma funcional es

$$p_{HG}(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{1 - g^2}{\left(1 + g^2 - 2g\cos(\theta)\right)^{3/2}}.$$
(4.6)

Cada vez que un fotón debe continuar su camino, se le debe asignar una nueva orientación mediante la generación aleatoria de dos ángulos: cenital (θ) y azimutal (ϕ), siendo el ángulo cenital θ el ángulo formado por la línea de la trayectoria del paso anterior y la nueva trayectoria del fotón y que toma valores entre 0 y π (para $\theta=0$ el fotón mantiene la trayectoria, para $\theta=\pi$, el fotón vuelve en dirección contraria) La asignación de los valores de este ángulo se hace siguiendo la distribución de probabilidad marcada por la función de Henyey-Greenstein. El ángulo azimutal varía entre 0 y 2π y su función de distribución es homogénea para todos los valores, es decir, es igualmente probable cualquier valor de ϕ .

La forma correcta sería encontrar aquel ángulo θ que cumpliese la siguiente ecuación

$$\int_{0}^{\theta} p_{HG}(\theta') d\theta' = R \tag{4.7}$$

siendo R un número aleatorio entre 0 y 1. Evidentemente, no existe una solución analítica que resuelva la ecuación anterior y, por lo tanto, sólo puede hacerse de manera numérica. Sin embargo, esta interpretación incrementa notablemente el tiempo de computación en las simulaciones que se realizan, hay que tener en cuenta que se debería resolver esta ecuación para cada uno de los pasos de cada uno de los fotones considerados en la simulación.

Como alternativa se puede obtener una función de densidad de probabilidad más adecuada al esquema computacional utilizado realizando un ligero cambio sobre la ecuación (4.7) de tal forma que se exprese como la integral de una distribución \tilde{p}_{HG} de la forma (*Binzoni y col.*, 2003).

$$\int_{-1}^{\cos(\theta)} p_{HG}(\cos(\theta')) d\cos(\theta') = R$$
(4.8)

donde $ilde{p}_{HG}$ se expresa como

$$\tilde{p}_{HG}(\cos(\theta)) = \frac{1}{2} \frac{1 - g^2}{\left(1 + g^2 - 2g\cos(\theta)\right)^{3/2}}$$
(4.9)

Esta ecuación tiene solución analítica permitiendo expresar el $cos(\theta)$ resultante como una función del valor aleatorio R

$$\cos(\theta) = \begin{cases} \frac{1}{2g} \left[1 + g^2 - \left(\frac{1 - g^2}{1 - g - 2gR} \right)^2 \right] & g \neq 0 \\ 2R - 1 & g = 0 \end{cases}$$
(4.10)

Obteniéndose el valor de θ como el arco coseno del resultado de la ecuación 4.10.

En la figura 4.1 se muestran los valores obtenidos para el ángulo cenital (θ) para los distintos valore de un valor *R*, utilizando la ecuación 4.10. Puede observarse que en el caso de g = 0 (isotropía) el comportamiento es simétrico y pueden obtenerse con igual probabilidad ángulos cenitales entre 0 y $\pi/2$ o entre $\pi/2$ y π . Este comportamiento genera trayectorias completamente aleatorias de un paso al siguiente de la simulación del fotón. Sin embargo para valores del factor de anisotropía (g) mayores que cero, los ángulos menores de $\pi/2$ son más probables de obtener que los mayores de $\pi/2$. Conceptualmente este hecho significa que, para valores positivos de *g*, el efecto de la dispersión se refleja en variaciones del ángulo de la trayectoria pero manteniendo la dirección privilegiada (la que poseía el fotón en el paso anterior). Este comportamiento de direccionalidad se hace más notable conforme crece el valor de *g*, así, en el caso de *g* = 0.999, puede comprobarse que la mayor parte de los valores de *R* producen ángulos cenitales próximos al valor cero, es decir que sería prácticamente colineales con la trayectoria anterior.

Para entender mejor el comportamiento de esta función de fase, en la figura 4.4 se presentan la probabilidad de encontrar un determinado ángulo para distintos valores de g. De nuevo se observa que para valores del factor de anisotropía bajos, la dispersión de los ángulos posibles es mayor y todos los ángulos son posibles con una probabilidad mayor o menor, pero parecidas entre ellas. Sin embargo, conforme el valor de g toma valores próximos a uno, los ángulos cenitales más probables son los próximos a cero (poca dispersión) y, en el caso extremo de g = 1, el único ángulo posible sería 0.

La simetría de esta gráfica respecto del valor cero es evidente teniendo en cuenta que el ángulo azimutal que se combina con el cenital para obtener la nueva trayectoria puede tomar cualquier valor, en consecuencia, los valores de θ desde 0 hasta π con $\phi = 0$, también lo serán hasta - π , cuanto ϕ tome el valor π .





El proceso de simulación de la radiación en un reactor fotocatalítico se inicia con la emisión de un fotón desde la lámpara, éste recorre una cierta distancia l, y es absorbido o bien continua su trayectoria sufriendo una dispersión por parte del medio. Los fotones generados interactúan con el medio reactivo mediante interacciones probabilísticas determinadas por los coeficientes de absorción y de scattering (κ y σ , respectivamente) del
medio de la reacción y por la función de fase. Además el fotón a lo largo de su trayectoria también interactúa con los restantes elementos del sistema, interacciones que vienen determinadas por la geometría y las condiciones que se imponen en la simulación. El proceso de simulación se inicia con un valor de energía que es función de la lámpara utilizada en el proceso fotocatalítico y que se expresa en términos del número de fotones a simular.

La intensidad de emisión de la lámpara ya ha sido presentado (Figura 4.1) al igual que se ha determinado que existe una pérdida de intensidad de aproximadamente el 6% al atravesar las paredes del reactor constituidas por cristal Pyrex.



Figura 4.4. Frecuencia de aparición de los valores del ángulo cenital θ para distintos valores de g. g= 0.5 (----); g = 0.999 (·····).

4.1.2. Condiciones para la simulación del proceso radiativo mediante el método de Monte Carlo.

Para llevar a cabo las simulaciones de MC, se han asumido las siguientes condiciones en este trabajo:

- La emisión de los fotones desde cualquier lámpara es uniforme y direccionalmente independiente. Todas las lámparas emiten con igual probabilidad e intensidad.
- La emisión de los fotones desde la superficie de las lámparas es un proceso aleatorio. Los fotones se emiten desde las zonas de las lámparas que coinciden verticalmente con la altura del reactor.
- La longitud de onda de los fotones se corresponde con el máximo de intensidad de radiación y los parámetros de absorción y dispersión del medio son los correspondientes a sus valores medios determinados en el rango 300 a 410 nm.
- La dispersión de fotones por el medio reactivo está determinada por la función de fase de Henyey-Greenstein modificada (Ec. 4.10), que permite representar el scattering en todas las direcciones del espacio en función del parámetro de anisotropía g. Las interacciones de los fotones con el sistema son consideradas elásticas.
- Los fotones emitidos a longitudes de onda ultravioleta tienen una probabilidad definida de ser absorbidas por el material que conforma las paredes del reactor al atravesarlo, en concreto hay una pérdida promedio del 6% de intensidad. Dada la geometría del sistema utilizado, donde las lámparas se encuentran en la parte exterior del reactor, los fotones deben atravesar la pared para acceder al fotocatalizador y se debe contemplar la pérdida de radiación. Además, los fotones pueden terminar atravesando el reactor sin ser absorbidos por lo que llegarían a la pared reflectante pudiendo volver a entrar en el reactor con el consiguiente proceso de atravesar la pared del reactor tanto al salir como al regresar. En consecuencia cada vez que el fotón en su trayectoria atraviesa la pared de Pyrex, se evalúa si en ese proceso, considerado independiente, el fotón es absorbido o no, atendiendo a la probabilidad de absorción experimental conocida.
- Los fotones emitidos pueden en su trayectoria aleatoria alcanzar los límites verticales superior e inferior del reactor. En esas circunstancias se puede asumir que, cuando un fotón alcanza estos límites verticales, se escapa del sistema y por lo tanto acaba su trayectoria. Sin embargo, dado que las lámparas ultravioletas son de

mayor longitud que el reactor, estas zonas adicionales de la lámpara pueden emitir fotones que alcancen el reactor y produzcan la reacción fotocatalítica. Una forma plausible de contemplar la aparición de estos fotones emitidos desde la zona superior o inferior es seguir emitiendo sólo desde la zona de la lámpara que coincide con la altura del reactor y permitir la reflexión de los fotones en los límites superior e inferior con una probabilidad que represente el porcentaje de fotones que se estiman alcanzan la zona del reactor desde la parte superior e inferior. En resumen, los fotones que alcanzan los límites verticales son desestimados o, por el contrario, son sometidos a un proceso probabilístico si se contempla la contribución de las zonas externas de las lámparas. Se descarta la opción de que los fotones se emitan desde cualquier parte de la lámpara, debido a la longitud mayor de las lámparas y se debería incrementar sustancialmente el número de fotones que alcanzasen el reactor, lo que conllevaría un incremento sustancial en el tiempo de computación sin una mejora significativa del resultado obtenido.

- Los fotones pueden también alcanzar la pared lateral y reflectante del sistema. Este elemento es el más diferenciador de otros tipos de reactores, ya que su presencia provoca que las trayectorias de los fotones se reflejen en él, orientándolo de nuevo hacia el reactor, además de ser considerado o no en el diseño experimental del reactor y de las simulaciones. Si esta pared lateral no está presente, los fotones son descartados cuando la alcanzan ya que se escapan del sistema. Pero si la pared está presente, los fotones presentan una reflexión teórica sobre la superficie de la pared lateral combinada con un fenómeno de absorción por parte del material que constituye el material reflectante.
- Por último, no existen estudios espectrocópicos que permitan predecir el comportamiento de los fotones emitidos que alcanzan una de las lámparas en su trayectoria posterior, bien porque saliendo de una de ellas, llega a cualquiera de las restantes lámparas o porque a lo largo de la trayectoria aleatoria vuelve a la lámpara que lo emitió. En las simulaciones realizadas, aquellos fotones que alcanzan alguna de las lámparas del sistema, son emitidos de nuevo con una nueva dirección.

4.1.3. Descripción matemática de la trayectoria de los fotones.

La trayectoria de los fotones en la simulación debe ser seguida en todo momento de manera precisa. Para ello se establece un sistema de coordenadas global para todo el sistema, este sistema (X, Y, Z) se posiciona sobre el sistema de tal forma que el plano XY coincide con la base del reactor y el eje Z es colineal con el eje central del reactor y del sistema dada la geometría circular del conjunto. Es evidente que el volumen por el que se desplazarán los fotones se corresponde con un cilindro de altura la del reactor y de radio igual al radio interior de la pared reflectante.

El primer elemento a considerar es el proceso de emisión de fotones. Este proceso utiliza cinco números aleatorios. Un primer valor R_1 (entero y $1 \le R_1 \le 4$) para la elección de la lámpara de emisión del fotón. Otros dos, R_2 y R_3 para posicionar el fotón sobre la superficie de la lámpara: R_2 ($R_2 \le$ altura del reactor) marca la altura Z a la que se emitirá el fotón y R_3 ($0 \le R_3 \le 2\pi$) la orientación sobre la superficie circular de la lámpara. Por último, los valores R_4 y R_5 que establecen la orientación de la primera etapa en la trayectoria del fotón: R_4 ($0 \le R_4 \le \pi$) para el ángulo cenital θ y R_5 ($0 \le R_5 \le 2\pi$) para el ángulo acimutal ϕ .

Una vez que el fotón está emitido y se ha comprobado que el fotón no ha sido absorbido ni se ha escapado del sistema, es necesario generar un nuevo paso aleatorio de la trayectoria. Para describir el nuevo paso, es necesario conocer la posición última del fotón y generar tres números aleatorios (R_6 , R_4 y R_5) que permiten determinar la longitud del paso (l) y su orientación cenital/acimutal (θ , ϕ), respectivamente.

Para la estimación de la longitud del paso, se debe calcular la distancia que viajará un fotón sin interaccionar con el medio de reacción, la probabilidad de este desplazamiento sin interacciones se expresa como (*Pareek y col., 2008*)

$$P(l) = e^{-\beta_{\lambda} l} \tag{4.11}$$

donde β_{λ} es el coeficiente de extinción del medio y se obtiene como $\beta_{\lambda} = \kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda}$. Por lo tanto, la longitud puede calcularse de manera sencilla a partir de un número aleatorio (R_6 ; 0 < $R_6 < 1$) mediante la expresión

$$l = -\frac{1}{\beta_{\lambda}} \ln(R_6) \tag{4.12}$$

Existen otras definiciones ligeramente diferentes para la longitud del paso como puede ser (Yokota y col., 1999)

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

$$l = -\frac{1}{\beta_{\lambda}} \ln(1 - R_6) \tag{4.13}$$

Es evidente que ambas definiciones conducen a resultados análogos para el parámetro l.

El ángulo cenital (θ) se obtiene calculando la función arcocoseno de la función de fase expresada en la ecuación (4.10) sustituyendo el valor de R_4 generado aleatoriamente en la posición R de la expresión, el valor obtenido presenta valores entre 0 y π . Para el ángulo acimutal (ϕ) no existen restricciones de orientación, por lo que se obtiene mediante la ecuación

$$\phi = 2\pi R_5 \tag{4.14}$$

con rango de validez entre 0 y 2π .



Figura 4.5. Coordenadas cartesianas y polares tridimensionales

Hay que señalar en este punto que los ángulos cenital y acimutal que se han mencionado son aquellos que permiten la transformación habitual entre coordenadas cartesianas (x, y, z) y polares tridimensionales (l, θ , ϕ). En concreto, θ es el ángulo formado entre el segmento que une el origen de coordenadas y el punto a describir con la parte positiva del eje z. Por otro lado, el ángulo ϕ es el formado entre la proyección del segmento anterior en el plano *xy* con la parte positiva del eje *x*. Sus rangos de validez son $0 \le \theta \le \pi$ y $0 \le \phi \le 2\pi$, como ya se ha mencionado. La equivalencia entre ambos sistemas de representación puede verse en la figura 4.5.

Una vez que se han determinado los tres parámetros del paso de la trayectoria, se ha de calcular la posición final del fotón respecto del sistema de coordenadas (X, Y, Z). En el caso de medios isótropos en los que no existe una dirección privilegiada de dispersión de la radiación (g = 0), el nuevo paso se genera de manera completamente aleatoria y el problema de la nueva posición del fotón sería sencillo, ya que basta con generar aleatoriamente las tres coordenadas polares, transformarlas a coordenadas cartesianas y calcular la nueva posición de las coordenadas cartesianas del paso a las acumuladas para la trayectoria.

No obstante, el comportamiento de la radiación en el seno del medio reactivo no tiene un comportamiento isótropo. En consecuencia, para generar las coordenadas polares del nuevo paso de simulación se debe tener en cuenta la orientación previa que posee la trayectoria, ya que para medios más anisótropos (valores de *g* próximos a 1) los fotones tienden a mantener la trayectoria. Para llevar a cabo el seguimiento de la posición del fotón a cada paso de la trayectoria se utiliza un sistema formado por tres sistemas de coordenadas.

Este sistema se presenta en la figura 4.6, el primero de estos sistemas está formado por las coordenadas mencionadas (X, Y, Z), fijas en el espacio en la base del reactor y que permitirá posicionar el fotón en todo instante. Un segundo sistema de coordenadas (x', y', z') está posicionado sobre la posición del fotón en el paso de simulación *i*-ésimo y mantiene la orientación con respecto al sistema global y su origen se encuentra en la posición $(X_{\rho}, Y_{\rho}, Z_{i})$ en coordenadas cartesianas o en $(L_{\rho}, \theta_{\rho}, \phi_{i})$ usando las coordenadas polares y cuya interconversión viene dada por las ecuaciones

$$L_{i} = \sqrt{X_{i}^{2} + Y_{i}^{2} + Z_{i}^{2}}$$

$$\theta_{i} = \arccos\left(\frac{Z_{i}}{L_{i}}\right)$$

$$\phi_{i} = \operatorname{arctg}\left(\frac{Y_{i}}{X_{i}}\right)_{i}$$

$$(4.15)$$

El tercero de los sistemas de coordenadas (x", y", z") comparte el origen con el sistema anterior, pero está rotado respecto a él de tal forma que el eje z" es colineal con la trayectoria que posee el fotón hasta el paso anterior, es decir, colineal con el vector L_r

Es sobre este tercer sistema de coordenadas (x", y", z") donde se generan los tres números aleatorios del paso de simulación que conducen a los parámetros que determinan el avance del fotón: l_{i} , θ_{i} " y ϕ_{i} ", tal como se ha explicado anteriormente.

Para conocer el avance que produce este nuevo paso de simulación sobre la trayectoria completa del fotón es necesario realizar las transformaciones adecuadas. Las coordenadas polares se deben transformar en coordenadas cartesianas sobre el sistema ($x_i^{"}$, $y_i^{"}$, $z_i^{"}$) mediante la transformación

$$x_{i}^{"} = l_{i} \operatorname{sen}(\theta_{i}^{"}) \cos(\phi_{i}^{"})$$

$$y_{i}^{"} = l_{i} \operatorname{sen}(\theta_{i}^{"}) \operatorname{sen}(\phi_{i}^{"})$$

$$x_{i}^{"} = l_{i} \cos(\theta_{i}^{"})$$

$$(4.16)$$

Los valores de estas coordenadas cartesianas $(x_i^{"}, y_i^{"}, z_i^{"})$ deben trasladarse al sistema cartesiano (x', y', z') mediante la rotación inversa que fue necesaria aplicar para que el eje $z^{"}$ fuese coincidente con el vector L_i . Esta transformación (<u>T</u>) consiste en la rotación $-\theta_i$ en torno al eje z' y de $\pi/2-\phi_i$ en torno al eje x', es decir, aplicar la transformación global producto de dos rotaciones individuales, de la forma

$$\underline{\mathbf{T}} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\pi}{2} - \phi_i) & -\sin(\frac{\pi}{2} - \phi_i) & 0\\ \sin(\frac{\pi}{2} - \phi_i) & \cos(\frac{\pi}{2} - \phi_i) & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & \cos(-\theta_i) & -\sin(-\theta_i)\\ 0 & \sin(-\theta_i) & \cos(-\theta_i) \end{pmatrix}$$
(4.17)

Resumiendo, el avance sobre la trayectoria global del fotón ($\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i$) producido por el paso *i*-ésimo viene dado por la aplicación de la matriz de rotación inversa sobre las coordenadas rotadas ($x_i^{"}, y_i^{"}, z_i^{"}$), para calcular sus correspondientes proyecciones ($x_i^{'}, y_i^{'}, z_i^{'}$) sobre el sistema trasladado pero no rotado (x', y', z'_i).

$$\begin{pmatrix} \Delta x_i \\ \Delta y_i \\ \Delta z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_i' \\ y_i' \\ z_i' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\pi}{2} - \phi_i) & -\sin(\frac{\pi}{2} - \phi_i)\cos(-\theta_i) & \sin(\frac{\pi}{2} - \phi_i)\sin(-\theta_i) \\ \sin(\frac{\pi}{2} - \phi_i) & \cos(\frac{\pi}{2} - \phi_i)\cos(-\theta_i) & -\cos(\frac{\pi}{2} - \phi_i)\sin(-\theta_i) \\ 0 & \sin(-\theta_i) & \cos(-\theta_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i'' \\ y_i'' \\ z_i'' \end{pmatrix}$$
(4.18)

Finalmente, la nueva posición del fotón para el paso i+1 se obtienen de manera sencilla sumando a la trayectoria anterior el cambio de paso i-ésimo.

$$X_{i+1} = X_i + \Delta x_i$$

$$Y_{i+1} = Y_i + \Delta y_i$$

$$Z_{i+1} = Z_i + \Delta z_i$$

$$(4.19)$$

El proceso descrito permite la repetición del proceso de manera continua hasta que el fotón sea absorbido o sea descartado si se cumple alguna de las condiciones geométricas consideradas y que serán discutidas a continuación.



Figura 4.6. Representación de los sistemas de coordenadas necesarios para evaluar el paso i-ésimo de la trayectoria de un fotón en las simulaciones de Monte Carlo.

4.1.4. Aspectos probabilísticos y geométricos de la simulación.

Una vez descrito el proceso de generación de la trayectoria, corresponde la consideración de los diferentes eventos que pueden afectar a la simulación del fotón en función de la posición que ocupa dentro del sistema. Estos sucesos conducirán a que el fotón sea absorbido por alguno de los constituyentes del reactor (catalizador, paredes del reactor, paredes externas del sistema), o bien el fotón sea descartado porque en la evolución de su trayectoria lo coloque en una posición externa del sistema.

Empezando por esta última circunstancia, es evidente que debido al carácter aleatorio de la generación de la trayectoria del fotón, no se puede descartar que el fotón sujeto a simulación puede encontrarse en un punto externo al sistema. Este suceso se corresponde con la situación real en el reactor simulado en el caso de fotones emitidos que escapan por la parte superior o inferior del reactor que no disponen de elementos que reflejen la luz hacia el interior del sistema o cuando se está procediendo a simular el proceso catalítico en ausencia de las paredes reflectantes de la pared externa del reactor, condiciones en las que los fotones pueden escapar lateralmente.

Este tipo de situaciones es fácilmente controlable y la toma de decisiones es sencilla. Como se ha descrito en la sección anterior, la trayectoria del fotón se conoce de manera precisa a cada paso de la simulación con respecto del sistema de coordenadas global (X, Y, Z). Utilizando estas coordenadas, sabremos que el fotón se encuentra "fuera" del sistema cuando, en un determinado paso de simulación, el fotón se encuentra por encima, por debajo, o más alejado que los límites radiales del sistema.

En la descripción realizada del reactor anteriormente, el fotón se encuentra por encima del reactor si su coordenada z en el paso considerado (Z_i) es superior a la altura del reactor. De igual forma, el fotón estará fuera del sistema si Z_i es inferior a cero, es preciso tener en mente la descripción del sistema de coordenadas global realizada en la sección anterior.

Respecto del problema lateral, éste también es sencillo de determinar usando para ello el radio del sistema, definido como el radio interior de la pared reflectante (R_{si}). La distancia del fotón al eje central del reactor en cualquier paso de la simulación (d) se determina mediante la siguiente expresión

$$d = \sqrt{X_i^2 + Y_i^2}$$
(4.20)

Consecuentemente si $d > R_{sin}$, el fotón se encuentra fuera de los límites del sistema y el fotón es descartado, al igual que se realiza cuando el fotón se encuentra en la parte superior o inferior del sistema.

En la herramienta informática desarrollada se ha contemplado también la posibilidad de que el fotón se refleje cada vez que alcanza una de las paredes (lateral, superior e inferior). Las reflexiones han sido diseñadas como ideales, es decir, el ángulo de incidencia y de reflexión son idénticos. En consecuencia, es necesario obtener las expresiones que determinen los ángulos de orientación del fotón tras la reflexión en cualquiera de las paredes.

El tratamiento matemático se simplifica sustancialmente cuando la deducción se desarrolla en coordenadas polares. Además, es evidente que en el caso de reflexiones sobre las paredes superior e inferior (que son planas) solamente se verá afectado el ángulo θ (cenital), mientras que en las reflexiones laterales (pared circular) sólo lo hace sobre el ángulo ϕ (azimutal).

En la figura 4.7 se describe gráficamente ambas reflexiones. En ambos casos los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales: $\beta_{inc} = \beta_{ref} y \alpha_{inc} = \alpha_{ref}$



Figura 4.7. Esquema de las reflexiones en las paredes del reactor: (a) reflexión horizontal (superior o inferior), (b) reflexión lateral.

Como se ha comentado en las reflexiones superior e inferior, el único cambio que se produce en la trayectoria del fotón es el ángulo cenital (θ). El nuevo ángulo tras la reflexión se obtiene mediante la expresión:

$$\theta_{ref} = \pi - \theta_{inc}. \tag{4.21}$$

Para el caso de las reflexiones laterales, el ángulo que se ve afectado es el ángulo ϕ (azimutal) y que se obtiene a partir de las expresiones:

$$\phi_{ref} = \pi + 2 \arctan\left(\frac{Y_i}{X_i}\right) - \phi_{inc}, \qquad (4.22)$$

donde X_i e Y_i son las coordenadas cartesianas del punto exacto de reflexión.

Por último, es necesario hacer referencia a los sucesos que ocurren durante la simulación y que están relacionados con aspectos de probabilidad o de rendimiento. En concreto se refiere a las situaciones en las que el fotón puede ser absorbido o anulado de manera aleatoria.

En primer lugar se debe considerar el evento en el que el fotón sea absorbido por el catalizador. Es evidente que cuando un fotón atraviesa el medio reactivo, a cada paso de simulación el fotón puede ser absorbido o dispersado a una nueva posición (lo que se corresponde con un nuevo paso de simulación). El destino del fotón está ligado a la probabilidad de que el fotón sea absorbido. Este criterio de absorción viene dado por

$$P(abs) = \frac{\kappa_{\lambda}}{\beta_{\lambda}} = \frac{\kappa_{\lambda}}{\kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda}},$$
(4.23)

cuyo significado físico es la ratio entre la absorción y la suma de los procesos de absorción y dispersión (*Changrani y Raupp, 1999*).

Computacionalmente, la decisión sobre si el fotón es absorbido o no, cuando se encuentra inmerso en el medio reactivo, se realiza mediante la generación de un nuevo número aleatorio (R_7), si el valor de la probabilidad P(abs) es mayor que R_7 el fotón es absorbido y esa trayectoria se termina procediendo a la generación de un nuevo fotón. En caso contrario, el fotón se considera que se dispersa y se genera una nueva dirección, es decir, un nuevo paso de trayectoria.

Otro de los procesos ligados a probabilidad en el transcurso de la simulación es la probabilidad que el fotón sea absorbido por la pared de Pyrex que contiene la mezcla reactiva. En este caso, la herramienta informática debe detectar, si entre dos pasos consecutivos, el fotón cuya trayectoria se está simulando ha atravesado la pared de vidrio. Cada vez que este hecho ocurre, el programa evalúa la probabilidad que el fotón haya sido absorbido por dicho material mediante un algoritmo similar al descrito para la absorción, produciendo un nuevo número aleatorio (R_8), que se comparará con el valor de 0.059 (5.9%) de probabilidad de ser absorbido por el cristal de Pyrex, que se ha detallado anteriormente (Sección 4.1.1.3). Si el factor es superior al número aleatorio generado, se considera que el fotón ha sido absorbido y termina esta trayectoria.

Por último, los procesos de reflexión que han sido incorporados al modelo computacional implementado también incluyen un factor de probabilidad de absorción por parte del material reflectante. Dicho material consiste en una capa de aluminio cuyas características ópticas son desconocidas y que deberán ser determinadas mediante ajuste junto al resto de parámetros variables de la simulación. El factor de perdida de fotones en la reflexión se evalúa de forma similar a la absorción por parte del vidrio Pyrex.

4.1.5. Aspectos computacionales de la simulación.

Teniendo presente la definición del problema presentado, se ha desarrollado un programa informático para la simulación del proceso de radiación de una muestra que contiene un fotocatalizador. El programa tiene en cuenta todas las particularidades descritas en las secciones anteriores.

La aplicación informática simula la emisión de fotones, su trayectoria a lo largo del reactor (mediante la generación de avances y orientaciones aleatorias) y su finalización por absorción o escape del reactor.

El programa ha sido desarrollado en FORTRAN 90, lenguaje de orientación científica y que incluye todas las facilidades de cualquier lenguaje estructurado de alto nivel. Otros dos hechos importantes que respaldan esta elección son, en primer lugar, la existencia dentro de la librería de funciones intrínsecas de este lenguaje de la función RANDOM_NUMBER, que junto a la función RANDOM_SEED permite la generación de números prácticamente aleatorios.

La función RANDOM_NUMBER genera un número real en el intervalo (0 < R < 1), con un periodo de repetición de (2^{19937} -1)/2. Esta cantidad es $2.1577 \cdot 10^{6001}$, valor suficientemente elevado para que a lo largo de cualquier simulación no se repitan los números generados, perdiendo su carácter aleatorio. Además, entre dos simulaciones diferentes y con el uso de la función RANDOM_SEED, se puede considerar ambas como eventos completamente independientes.

La segunda de las condiciones favorables para el uso del lenguaje FORTRAN 90 es la capacidad de paralelización en combinación con el "Open source software" MPI (Message Passing Interface), lo que permite la subdivisión del problema en bloques que pueden desarrollarse de manera paralela en ordenadores con arquitectura paralela, con el consiguiente ahorro de tiempo de ejecución. El programa ha sido optimizado y ejecutado en el cluster del grupo de "Simulación química con dinámica molecular".

En la Figura 4.8 se muestra el diagrama de flujo del programa. El programa comienza con la lectura de las condiciones de trabajo (número de fotones a simular, concentración del catalizador, factor de anisotropía *g*, probabilidad de absorción por la pared de Pyrex) junto a las circunstancias geométricas (reflexiones verticales y/o laterales, probabilidad de absorción en las paredes).

El programa continúa con un ciclo que se extiende para cada uno de los fotones a simular. Para cada uno de esos fotones, la primera acción es la determinación de la lámpara de emisión. Una vez colocado el fotón sobre la superficie de la lámpara elegida, se genera la longitud de paso y su orientación. En cada uno de los pasos de simulación, se hacen los siguientes controles, en función de la última posición en la que se encuentra el fotón:

- ¿Ha atravesado en el último paso la pared de Pyrex?
- ¿Ha superado el límite lateral?
- ¿Ha superado el límite superior?
- ¿Ha superado el límite inferior?
- ¿Está dentro del reactor?

En función de cada una de las situaciones se siguen caminos alternativos:

 Si ha atravesado la pared de Pyrex, se evalúa si ha sido absorbido por ésta (proceso aleatorio).

- Si ha sobrepasado cualquier límite, se evalúa la reflexión, el escape del fotón o la absorción aleatoria por parte de la pared en el proceso de reflexión.
- Si está dentro del reactor se evalúa la posible absorción aleatoria del fotón por parte del catalizador, si esto es así se contabiliza este evento como un fotón que contribuye a la evaluación de la OVRPA.



Figura 4.8. Diagrama de flujo de la simulación de Monte Carlo

Una vez estimadas todas estas cuestiones, el fotón que se está simulando, o bien continua su trayectoria o bien la ha terminado (porque ha sido absorbido por cualquiera de los fenómenos contemplados o porque ha escapado del reactor). Si se ha de continuar la simulación, el programa vuelve a la posición en la que se genera un nuevo paso de avance y una nueva orientación, que llevará a una nueva posición en el reactor y a volver a evaluar las mismas condiciones anteriores. Si, por el contrario, el fotón se ha extinguido, se vuelve a la generación de otro fotón comenzando con la elección de la lámpara de emisión. Este proceso se repite tantas veces como fotones se haya considerado en las condiciones iniciales.

4.1.6. Determinación del número de fotones a simular. Error estadístico.

Como se describió anteriormente en la introducción del método de Monte Carlo (Sección 2.4.3), la bondad de los resultados obtenidos en la resolución de ecuaciones integrodiferenciales por el método MC está ligada con el número de eventos que se utilicen para la simulación del sistema, es decir, cuanto mayor sea la muestra de resultados aleatorios que se contemplen, se obtendrán resultados de la ecuación estudiada más precisos.

Utilizando de nuevo como ejemplo la determinación del número π , mediante el método MC (resolución de la ecuación integral 2.87). Según este procedimiento bastaría con contar cuántos intentos de posiciones aleatorias dentro de un cuadrado de lado L, estarían también dentro del círculo interior de radio L/2. Generamos entonces coordenadas x,y aleatorias dentro del cuadrado y se comprueba cuáles están dentro del círculo, es decir, se cumple que $x^2+y^2 \leq L/2$. En esas condiciones el valor de π se obtiene de la relación entre las áreas de las dos figuras geométricas y dicha relación coincide también con la probabilidad de que un punto aleatorio esté inscrito en ambas figuras

$$\frac{A_{circ}}{A_{cuad}} = \frac{\pi (L/2)^2}{L^2} = \frac{\pi}{4} = P$$
(4.24)

En resumen, generando N puntos aleatorios, se contabilizan los que están dentro del circulo (N_{c}). El valor de sería $\pi = 4N_{c}/N$. En la Tabla 4.1 se recogen los resultados de diversas simulaciones para calcular el valor de π en función del número de puntos aleatorios generados. De la observación de la Tabla se obtienen dos conclusiones que son esenciales en el procedimiento de Monte Carlo. En primer lugar, conforme aumenta el número de simulaciones realizadas, el resultado tiende al valor correcto. Y adicionalmente,

es necesario realizar varias simulaciones independientes para poder obtener valores promedio. Esto es debido a que la mejora de los resultados con el aumento de los casos considerados es una tendencia y no una regla absoluta, puede observarse que el valor obtenido en la simulación número 5 con 100000 intentos es de peor calidad que el obtenido en varios casos de 10000 intentos (1, 2, 3 y 5), e incluso peor que algunos obtenidos con 1000 intentos. Esta característica está ligada al carácter aleatorio del proceso y no se puede predecir ni corregir a menos que se contemplen estas dos conclusiones: número elevado de eventos en cada simulación y repetición del número de simulaciones.

En el ejemplo que se acaba de exponer es sencillo determinar el error obtenido en el cálculo del valor de π , ya que se conoce su valor real a priori. Sin embargo, en la resolución de la ecuación de transferencia de radiación para obtener la LVREA, el resultado final no es conocido, por lo que se deben seguir las conclusiones que se acaban de obtener para conseguir resultados de la mejor calidad posible.

| | Número de coordenadas x, y generadas | | | | | | | | | | | |
|-------------------|--------------------------------------|------|--------|-------|--------|--------|---------|---------|--|--|--|--|
| | 100 | | 1000 | | 10000 | | 100000 | | | | | |
| | Dentro | π | Dentro | π | Dentro | π | Dentro | π | | | | |
| 1 | 73 | 2.92 | 767 | 3.068 | 7867 | 3.1468 | 78507 | 3.14028 | | | | |
| 2 | 85 | 3.40 | 784 | 3.136 | 7848 | 3.1392 | 78663 | 3.14652 | | | | |
| 3 | 75 | 3.00 | 816 | 3.264 | 7845 | 3.1380 | 78514 | 3.14056 | | | | |
| 4 | 84 | 3.36 | 784 | 3.136 | 7876 | 3.1504 | 78585 | 3.14340 | | | | |
| 5 | 74 | 2.96 | 787 | 3.148 | 7844 | 3.1376 | 78376 | 3.13504 | | | | |
| σ | 5.81 | | 12.73 | | 14.58 | | 106.31 | | | | | |
| $\pi_{\it medio}$ | 3.128 | | 3.1504 | | 3.1424 | | 3.14116 | | | | | |
| % Error | 0.430 | | 0.280 | | 0.026 | | 0.014 | | | | | |

Tabla 4.1. Determinación de π mediante el método MC

El problema surge ante la imposibilidad de conocer cuando los resultados obtenidos mejorando las condiciones de simulación son adecuados, es decir, en qué condiciones se minimizan los errores.

El fenómeno real simulado consiste en radiación del reactor fotocatalítico mediante 4 lámparas UV. De la potencia real obtenida en la sección 4.1.1.1 se puede determinar que el número de fotones emitidos por cada lámpara por segundo es del orden de $7.2 \cdot 10^{18}$

fotones por segundo y por lámpara, en resumen el reactor está expuesto a unos 3·10¹⁹ fotones por segundo.

Es evidente que las disponibilidades computacionales actuales impiden realizar simulaciones con ese orden de magnitud de fotones simulados. Pero como se ha comprobado en el caso de la determinación de π , a partir de un cierto número de eventos simulados, los resultados obtenidos son muy fiables (teniendo presente que el número de casos simulados óptimo sería infinito).

La determinación del número de fotones a simular se realiza mediante el análisis del error obtenido en cada conjunto de simulaciones con el mismo número de fotones. El error se ha evaluado mediante dos magnitudes estadísticas relacionadas con la dispersión de los resultados obtenidos, medida mediante la desviación típica o estándar

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{n - 1}},\tag{4.25}$$

donde \bar{x} es el valor medio del conjunto $\{x_i\}$ y *n* el número de medidas obtenidas. Una primera medida del error estadístico asociado a un valor medio viene dado por el coeficiente de variación (CV) que se obtiene

$$CV = \frac{\sigma}{|x|} \cdot 100 \tag{4.26}$$

Este coeficiente de variación presenta ventajas sobre el uso de la desviación típica ya que esta última debe entenderse siempre en el contexto del valor medio de los datos. En contraste, el valor de CV es independiente de las unidades en las que se ha realizado la medida. Cuando se comparan diferentes conjuntos de datos se debe utilizar el coeficiente de variación preferentemente antes que la desviación típica.

El otro procedimiento para evaluar el error de los resultados obtenidos en la solución de la RTE ha sido el error relativo estándar (ERS) que se obtiene a partir del error estándar (EE)

$$EE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad y \quad ERS = \frac{EE}{|x|} \cdot 100 \tag{4.27}$$

Se puede apreciar que ambas magnitudes de error utilizadas están ligadas por una relación de proporcionalidad.

En la Tabla 4.2 se muestra el número de fotones absorbidos por el catalizador para simulaciones con número de fotones emitidos diferentes manteniendo el resto de condiciones del sistema iguales: sin paredes laterales ni horizontales, con valor de g = 1, simulados, igual probabilidad de absorción de Pyrex. Para cada conjunto de fotones emitidos se han realizado diez simulaciones independientes a fin de obtener la media de los resultados, asimismo se presentan los valores de desviación típica, coeficiente de variación, error relativo estándar para poder analizar los errores asociados a cada uno de los valores medios. Por último se incluye el tiempo consumo de CPU en minutos necesario para realizar las diez simulaciones completadas para cada conjunto de valores iniciales. Al igual que en el caso del cálculo del valor de π , se observa que, al aumentar el número de fotones simulados, los resultados son cada vez más dispersos, pero como se ha comentado antes, el valor de la desviación típica no debe analizarse sin tener presente el valor medio. Sin embargo, al comparar cualquiera de las magnitudes que relacionan la dispersión con el valor medio, se obtienen valores cada vez más precisos (dispersiones relativas menores) conforme se incrementa el número de fotones simulados. Utilizando el coeficiente de variación y el error relativo estándar como valores de error relativo asociados al porcentaje de fotones absorbidos en las simulaciones, se ve como el valor de fotones absorbidos se va estabilizando conforme se aumenta el número de fotones simulados.

En la Figura 4.9 se muestran los resultados de porcentaje de fotones absorbidos con sus correspondientes barras de error asociadas a cada valor utilizando el coeficiente de variación como medida del error en función del número de fotones utilizados. En la Figura 4.10, se representa la misma situación pero con el error relativo estándar como magnitud asociada al error. En ambas se confirma lo observado en la tabla anterior, como el valor de fotones absorbidos se estabiliza conforme aumenta el tamaño de las simulaciones y paralelamente los errores asociados son cada vez menores. La diferencia es que los errores obtenidos con el ERS son inferiores a los obtenidos con el CV como era de esperar.

De ambas figuras se puede concluir que simulaciones a partir de 10^6 fotones emitidos permiten obtener valores prácticamente constantes del número de fotones absorbidos, que serán utilizados para el cálculo de la OVRPA.

| Fotones emitidos | 1000 | 10000 | 100000 | 1000000 | 1000000 | 10000000 |
|-----------------------|---------|---------|---------|----------|-----------|------------|
| | 410 | 4138 | 41717 | 417154 | 4167413 | 41695588 |
| | 413 | 4205 | 41556 | 417762 | 4169612 | 41701978 |
| | 438 | 4182 | 41790 | 416349 | 4174552 | 41692762 |
| | 403 | 4198 | 41651 | 417051 | 4173728 | 41693700 |
| Fotones absorbidos en | 410 | 4241 | 41553 | 417332 | 4169605 | 41698965 |
| cada simulación | 426 | 4175 | 41834 | 416901 | 4169069 | 41699565 |
| | 435 | 4201 | 41826 | 417329 | 4167682 | 41694387 |
| | 416 | 4102 | 41657 | 416269 | 4169995 | 41693108 |
| | 429 | 4132 | 41954 | 416866 | 4168647 | 41696329 |
| | 417 | 4112 | 41738 | 417309 | 4171383 | 41702565 |
| Media | 419.7 | 4168.6 | 41727.6 | 416982.2 | 4170168.6 | 41696894.7 |
| Desviación típica | 11.681 | 45.480 | 127.871 | 393.228 | 2387.858 | 3641.571 |
| CV ^a | 2.78327 | 1.09103 | 0.30644 | 0.09430 | 0.05726 | 0.00873 |
| \mathbf{ERS}^{b} | 0.88015 | 0.34501 | 0.09691 | 0.02982 | 0.01811 | 0.00276 |
| Tiempo CPU (min) | 0.0502 | 0.4702 | 4.6457 | 46.4070 | 462.1463 | 5417.6530 |
| % fotones absorbidos | 41.970 | 41.686 | 41.728 | 41.698 | 41.702 | 41.697 |

Tabla 4.2. Estudio de la convergencia del número de fotones absorbidos por el catalizador en función del número de fotones emitidos para diversas simulaciones de Monte Carlo manteniendo fijas el resto de condiciones iniciales.

^{*a*} Obtenido con la ecuación 4.26 ^{*b*} Obtenido con la ecuación 4.27

El otro factor a tener en cuenta en las simulaciones es el coste computacional. En la Tabla 4.2 se recogen también los tiempos de uso de CPU para cada una de las simulaciones. De su análisis se concluye que a mayor número de fotones, mayor tiempo de ejecución del programa. Este aumento del tiempo de CPU crece de manera lineal y conduce a tiempos de ejecución inviables, es preciso tener en cuenta que el tiempo de CPU no se corresponde con el tiempo real debido al uso compartido del sistema, además del elevado número de simulaciones que se realizan para la optimización de parámetros y cálculo de los resultados finales.



Figura 4.9. Porcentaje de fotones absorbidos en función del número de fotones emitidos en las simulaciones, las barras de error se corresponden con el CV

En la figura 4.11 se representan los errores en tanto por ciento según las dos magnitudes utilizadas (CV y ERE) junto a los tiempos de CPU consumidos en cada simulación. En ella, se observa el carácter contrapuesto de ambos comportamientos. A mayor número de fotones simulado, menores errores y simultáneamente tiempos de CPU mayores. A la vista de toda esta información se adoptó el siguiente criterio respecto al número de fotones que se han utilizado en las simulaciones de MC: se harían conjuntos de 5 simulaciones para tomar el valor medio como resultado óptimo y en cada una de ellas se emplearían 10⁶

fotones en aquellas simulaciones destinadas a las optimización de los parámetros auxiliares del programa y 10⁷ fotones para las simulaciones destinadas a la resolución final de la RTE y la determinación de la OVRPA.



Figura 4.10. Porcentaje de fotones absorbidos en función del número de fotones emitidos en las simulaciones, las barras de error se corresponden con el ERS.



Figura 4.11. Errores en tanto por ciento y tiempo de ejecución en minutos para diferentes conjuntos de fotones emitidos. % error utilizando CV (-----); 0% error utilizando ERS (-----) y tiempo de CPU (·····) referido al eje de ordenadas auxiliar.

4.1.7. Evaluación del factor de anisotropía g. Trayectorias de los fotones.

Otro factor importante en el proceso de resolución de la RTE mediante el método de Monte Carlo es la generación de las trayectorias aleatorias que seguirán los fotones. Dichas trayectorias están determinadas por la función de fase o función de distribución de ángulos de dispersión (Sección 2.4.3). Tal como se mencionaba en dicha sección, la función de fase determina el ángulo que formará el nuevo paso de simulación con respecto al anterior, también se estableció que la función de fase que cumple con las condiciones del proceso estudiado es la conocida como de Henyey-Greestein (Ec. 2.94). Esta función de fase depende de un sólo parámetro g, que es el factor de anisotropía. Se puede recordar de la figura 2.12, que en el caso de sistemas isótropos (g = 0) todas las direcciones son igualmente probables, y las direcciones aleatorias serán cada vez más reducidas conforme aumenta el valor de g. Obteniendo trayectorias lineales en el caso de g = 1.

Posteriormente en la sección 4.1.1.4, se ha transformado la ecuación de Henyey-Greenstein mediante el mecanismo propuesto por Binzoni y col. (*Binzoni y col., 2003*) en una nueva

forma funcional (Ec. 4.10), prácticamente equivalente a la original y que ha sido la utilizada en el proceso de simulación.

Corresponde ahora realizar un estudio que determine el valor de g óptimo dentro del proceso de MC. Una primera aproximación sería considerar el sistema como isótropo (g = 0). Esta suposición conlleva que a cada paso de simulación, el fotón estudiado puede dispersarse en cualquier dirección del espacio con una probabilidad idéntica al resto de las direcciones. Este modelo implica que los fotones se mueven dentro del reactor con una trayectoria totalmente aleatoria, lo que es conocido como "paseo al azar" o "random walk".

La suposición de sistemas isótropos ha sido propuesta por autores como Moreira y col. (*Moreira y col., 2010*), cuyos resultados utilizando el valor de g = 0 fueron los más adecuados en la descripción de la reacción fotocatalítica. Sin embargo, otros autores utilizan valores de g que le confieren al sistema un carácter anisótropo, sirva de ejemplo los valores propuestos por Satuf y col. (*Satuf y col., 2005*) que proponen valores entre 0,4 y 0,8 para el parámetro g. Los resultados propuestos por Moreira son coherentes con la geometría de reactor que simula. En su modelo, la lámpara ocupa el eje central del reactor y las trayectorias permanecerán más tiempo en el seno del medio reactivo si se lleva a cabo una simulación totalmente aleatoria. Por el contrario, si se realiza una simulación en condiciones de anisotropía, las trayectorias serían mucho más lineales y el tiempo de permanencia en el reactor sería muy inferior, provocando que muchos fotones escapasen sin ser absorbidos.

Para comprobar el efecto del valor de g en las trayectorias de los fotones, el programa diseñado permite el almacenamiento de las posiciones (coordenadas espaciales) en cada uno de los pasos de la simulación. La representación gráfica de estas posiciones muestra las trayectorias individuales de los fotones para su análisis. Debido a ser coordenadas tridimensionales, se ha decidido representar las trayectorias en dos gráficos complementarios. Por un lado se muestra el movimiento radial del fotón, mostrando la sección del sistema, del reactor y de las cuatro lámparas. Por otro se representa la trayectoria vertical del fotón simulado, donde se representa con una línea horizontal el superior del reactor ($\chi = 12.7$ cm) y el eje de abscisas determina el límite inferior.

En la figura 4.12 se muestra una trayectoria típica suponiendo que el movimiento de la luz en el sistema se considera como isótropo (g = 0). En ella puede observarse de los movimientos horizontal y vertical que, efectivamente, la trayectoria es completamente aleatoria. En esta figura, también puede comprobarse la eficacia de los procesos de reflexión en las paredes superior, inferior y lateral, ya que esta simulación se realizó en esas condiciones.

Es evidente que dada la geometría del sistema que se está simulando, la trayectoria que se presenta en la figura 4.12 no es acertada. A diferencia de las geometrías de otros reactores propuestos en la bibliografía y que ya se han comentado, el reactor en el que se han realizado las medidas experimentales consta de un anillo cilíndrico. La trayectoria por la que se mueva el fotón dentro de este anillo no tiene relevancia alguna en la resolución por el método de Monte Carlo de la ecuación de transferencia de radiación. Por lo tanto, el exceso de pasos aleatorios empleados en recorrer desde el exterior al interior del reactor es un gasto computacional innecesario.

En el extremo opuesto se encuentran los sistemas anisótropos. En este comportamiento existe una dirección o conjunto de direcciones privilegiadas hacia las que se va a mover el fotón en la simulación.





Figura 4.12. Trayectoria de un fotón considerando el sistema como isótropo (g = 0). En la parte superior se muestra el movimiento radial y en la parte inferior, se presenta el movimiento vertical (número de pasos en la trayectoria = 10835).

En el caso más extremo (g = 1) los sucesivos pasos de simulación serán colineales con la dirección que posee el fotón generado y que se corresponde con la primera orientación escogida al azar en la superficie de la lámpara (ver figura 4.4, conforme g es más próximo a 1, los valores del ángulo cenital se van acercando cada vez más a cero). En la Figura 4.13 recoge el comportamiento radial de una trayectoria con un factor de anisotropía igual a la unidad (g = 1). En la figura se encuentra una trayectoria que concluye con la absorción del fotón por parte del catalizador en el seno del reactor. Puede observarse que, efectivamente, la trayectoria es totalmente lineal, independientemente de que en su camino se haya atravesado la pared de Pyrex del reactor o se encuentre en un medio más denso, ambos hechos provocarían fenómenos de refracción que no han sido considerados en la descripción del modelo, pero que existen en el sistema real.



Figura 4.13. Trayectoria radial de un fotón considerando el sistema completamente anisótropo (g = 1) (número de pasos en la trayectoria = 308).



Figura 4.14. Trayectoria de un fotón considerando el sistema completamente anisótropo (g = 1) y que se considera inoperante (número de pasos en la trayectoria = 7335)

Paso de simulación

Además de su discrepancia con el sistema real que se ha comentado, este tipo de simulaciones presente otros inconvenientes debido a la simetría del entorno simulado. Como se ha comentado anteriormente (sección 4.1.4), todas las reflexiones en el interior de las paredes externas del sistema se han considerado como perfectas, uniendo este hecho a la geometría cilíndrica de la pared externa, pueden aparecer trayectorias cíclicas que deben ser despreciadas. Un ejemplo de estas trayectorias inoperantes se presenta en la figura 4.14. El fotón parte de la lámpara con una orientación tal que produce una trayectoria cerrada y que ha de ser interrumpida por un criterio diferente a los contemplados en el proceso de Monte Carlo.

La figura representa una trayectoria que alcanza unas condiciones en las que vuelve a repetirse el mismo recorrido tras unas decenas de pasos de simulación. En la vista radial se comprueba que todas las veces se repite la misma línea, mientras que en la parte vertical puede verificarse como se van repitiendo las circunstancias. Este tipo de trayectorias deben ser eliminadas ya que, en potencia, el número de pasos que utilizarían sería infinito, impidiendo que acabase el cálculo con todos los fotones fijados. Para ello se supervisa el número de pasos de trayectoria de cada uno de los fotones simulados y si el número de pasos es excesivamente elevado (20000 pasos), el programa interrumpe la trayectoria de este fotón y genera uno nuevo.

Por último, el factor determinante a la hora de descartar las simulaciones en las que se utiliza un factor de anisotropía igual a la unidad es la falta de aleatoriedad en el proceso de simulación y que es imprescindible para el adecuado funcionamiento del método de Monte Carlo para resolver la RTE. Como se ha demostrado, el único factor aleatorio en la trayectoria de cada fotón en los procesos con g = 1 es la orientación inicial del fotón, ya que el resto de la simulación es colineal con el primer paso.

Los dos factores anteriores comportan efectos opuestos respecto del tiempo de cálculo de las simulaciones. Por un lado, valores bajos de *g* aseguran una gran aleatoriedad en las trayectorias, pero supone un elevado coste computacional que en su mayor parte se emplea en el espacio entre las lámparas y el reactor, zona de la que no se puede obtener información relevante en el proceso de cálculo de la RTE. En el caso opuesto, realizar simulaciones en condiciones de anisotropía completa reduce significativamente el tiempo de cálculo, pero pierde la aleatoriedad necesaria para el buen funcionamiento del método



de Monte Carlo, aparte de otros problemas relacionados con la geometría del reactor que se han comentado.

Figura 4.15. Ejemplos de trayectorias radiales de fotones para diferentes valores del factor de anisotropía g.

En resumen, se puede concluir que ambas situaciones extremas son inconvenientes a la hora de simular el proceso fotocatalítico en un reactor como el que se dispone en el presente trabajo, descartando la propuesta de Moriera y col. (2010) (g = 0) y la consideración de trayectorias totalmente anisótropas (g = 1).

Es necesario encontrar una solución de compromiso que se ajuste de manera adecuada a las condiciones impuestas por el modelo adoptado. En ese sentido, se han realizado un conjunto elevado de simulaciones con el fin de optimizar los valores del parámetro de anisotropía que mejor se han ajustado a la geometría del reactor simulado.

De los gráficos mostrados en la figura 4.15 se puede reafirmar que valores de *g* próximos a cero exhiben trayectorias muy próximas al movimiento totalmente aleatorio, pero en las cuales es sencillo de observar el elevado número de pasos en el anillo externo al reactor que son improductivos. Conforme aumenta el valor de *g*, las trayectorias se van haciendo menos complejas, necesitando muchos menos pasos de simulación para alcanzar la zona donde se encuentra la disolución y donde tendrá lugar el proceso fotocatalítico. Esta simplificación no elimina la componente aleatoria imprescindible en el método MC. Incluso para valores de g bastante altos (0,9) se observan trayectorias que pueden considerarse aleatorias.

En conclusión, los valores del factor de anisotropía recomendados que mejor se adaptan a las condiciones geométricas de la simulación realizada se encuentran entre los valores más altos de que propone Satuf y col. (2005) (rango 0,4 a 0,8) y, por supuesto, queda descartada la elección realizada para el valor g = 0 propuesta por Moreira (2010). Los valores más adecuados del factor de anisotropía son aquellos próximos a 0,8.

4.1.8. Resultados de OVRPA mediante el método de Monte Carlo.

Una vez analizados todos los factores que influyen en el proceso de simulación de los fotones, se pasa ahora al cálculo de la OVRPA mediante ese procedimiento. Es necesario recordar que esta magnitud mide la velocidad de captación de fotones por unidad de volumen y que dentro de la metodología de Monte Carlo se obtendrá mediante la expresión

$$OVRPA = \iiint LVRPA(x, y, z) dx dy dz \cong \frac{P_a}{V} = \frac{N_a}{N_T} \frac{P_o}{V}$$
(4.28)

Donde se necesita determinar la fracción de fotones absorbidos por el catalizador por unidad de tiempo y de volumen para obtener esa velocidad de absorción de radiación.

En la Figura 4.16 se presenta un gráfico representativo de los cálculos que se han realizado. En esta figura se representan las fracciones de fotones absorbidos (N_{α}/N_T) calculados mediante simulaciones MC y tomando el siguiente conjunto de condiciones como ejemplo: una reflexión completa de los fotones en los límites horizontales (superior e inferior) y con un valor del factor de anisotropía g igual a 0.7, valor de la parte superior del rango recomendado por Satuf y col. (2005). Cada una de las líneas del gráfico representa unas condiciones diferentes de comportamiento respecto de la reflexión de los fotones en las paredes laterales del sistema simulado. Por un lado tenemos la línea denominada "Sin lateral", que representa la simulación en la que no existía pared externa y en la que los fotones que se alejaban a una distancia superior del radio exterior del sistema eran descartados. El resto de las líneas se corresponden con simulaciones en las que la pared reflectante externa estaba presente, pero existían diferentes probabilidades de que el fotón fuese absorbido por el material que recubre la pared reflectante. Se adoptaron 5 valores diferentes de probabilidad de absorción por parte de la pared reflectante, desde aquella en la que todos los fotones eran reflejados de manera perfecta (probabilidad de absorción del 0%), a otros valores cada vez superiores de probabilidad de absorción (2.5%, 5%, 7.5% y 10%).

Para cada una de estas líneas, se representa la variación de la fracción de fotones absorbidos frente a la concentración del catalizador en el rango $0 \text{ g} \cdot 1^{-1} < C_{TiO2} \leq 0.2 \text{ g} \cdot 1^{-1}$. En todos los valores de concentración se realizaron 5 simulaciones de MC independientes con 10^6 fotones simulados y el valor representado en cada concentración es el valor promedio. Las concentraciones que se estudiaron, han sido: 0.002, 0.004, 0.008, 0.010, 0.015, 0.020, 0.030, 0.040, 0.050, 0.080, 0.100, 0.120, 0.140, 0.170 y 0.200 g $\cdot 1^{-1}$ de óxido de titanio.

Analizando la figura, se puede obtener una serie de conclusiones iniciales. En primer lugar, el método de Monte Carlo resulta consistente en la representación del problema planteado. Se observa como para unas condiciones fijadas de factor de anisotropía y condiciones de reflexión en la pared, los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones se muestran coherentes. Estos resultados presentan un comportamiento creciente con la concentración hasta llegar a un valor estable, este comportamiento es similar al que se obtiene de las medidas experimentales. Además, se puede ver que la variación a lo largo de la curva es continua, a pesar de que cada punto de la curva se obtiene del promedio de los resultados de simulaciones completamente independientes.

Comparando entre dos líneas de la figura, se puede ver que los resultados obtenidos están en concordancia con lo que cabría esperar al cambiar la probabilidad de absorción por parte de la pared lateral, es decir, la fracción de fotones que son absorbidos por el catalizador va disminuyendo paulatinamente conforme aumenta la probabilidad de que los fotones sean absorbidos por la pared. Evidentemente, cuantos más fotones se absorban por la pared, menos fotones podrán ser absorbidos por el catalizador. Por ello, la curva con mayor rendimiento es la de 0% de probabilidad de absorción (fracción de fotones absorbidos por el fotocatalizador del 0,90), y el rendimiento decrece hasta la de un 10% de probabilidad (fracción del 0,40) y, por último, la de menor rendimiento es la simulación en la que no se contempla pared lateral (fracción de fotones absorbidos de 0,18).





Las condiciones impuestas de reflexión total en los límites inferior y superior del reactor se corresponden con la situación experimental en la que los fotones no escapan por arriba, ni por abajo o también puede asociarse con la imagen en la que por cada fotón que escapa por esos límites entra otro producido por las lámparas en una zona no coincidente con la altura del reactor. Es preciso tener en cuenta la Figura 3.1 donde se representa al sistema, en ella puede observarse que las lámparas son más altas que el reactor que contiene la muestra. En concreto, la longitud de las lámparas es de 43,5 cm y el reactor es de 22 cm; sin embargo, este reactor no está lleno en ningún experimento ya que se rellena con 1 litro de disolución reaccionante, cuya altura es de 12,7 cm. Por lo tanto, las lámparas sobresalen 3 cm por la parte inferior del reactor y 27,8 cm por la parte superior. Estas dos zonas de las lámparas están emitiendo fotones de igual forma que la parte coincidente entre las lámparas y el reactor con disolución y estos fotones pueden acceder a la mezcla fotocatalítica ya que no existen paredes de aislamiento superior ni inferior.

En el caso totalmente contrario, se presenta los resultados de simulaciones realizadas con los mismos parámetros (factor de anisotropía, probabilidades de absorción en la pared reflectante y concentraciones de catalizador), pero considerando que no existe reflexión alguna en los límites inferior y superior, es decir, los fotones que alcanzan esos límites se pierden y son descartados del proceso de fotocatálisis (Figura 4.17).



Figura 4.17. Resultados obtenidos para la fracción de fotones absorbidos por el catalizador con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y diferentes condiciones de reflexión lateral; considerando g = 0.7 y que no existe reflexión en los límites superior e inferior (simulaciones con 10⁶ fotones).

Las conclusiones a las que se llega a la vista de esta figura son cualitativamente similares a las realizadas en el caso anterior, salvo la derivada del rendimiento de fotones absorbidos por el catalizador. Se ve ahora que los rendimientos son mucho menores como cabría esperar de las nuevas condiciones. Los rendimientos en estas condiciones oscilan entre el 0.10 para el caso de reflexiones laterales sin absorción hasta el 0.08 cuando al probabilidad de absorción en la pared es del 10% y un valor de 0.06 cuando no se contempla la reflexión lateral. El significado físico que se puede asignar a estas simulaciones se corresponde con el hecho de que muchos fotones "escapan" por los límites superior e inferior.

La solución más adecuada debe estar dentro de los límites marcados por las dos situaciones límite anteriores. La versatilidad del programa desarrollado permite establecer probabilidades de reflexión diferentes en los límites superior e inferior. La interpretación de estos porcentajes de reflexión en los límites superior e inferior (por ejemplo 90% y 20%) pueden relacionarse con la situación de que por cada 100 fotones que escapan por la parte superior del sistema, 90 entran debido a la emisión de la parte de la lámpara que sobresale del reactor. Una interpretación similar se debe realizar con el porcentaje de reflexión inferior.

En la figura 4.18 se muestran los resultados obtenidos en las mismas condiciones pero estableciendo una probabilidad de reflexión en el límite superior e inferior (100% y 10%, respectivamente). El procedimiento de simulación es similar, cuando un fotón alcanza los límites son descartados o no en función de la probabilidad seleccionada.



Figura 4.18. Resultados obtenidos para la fracción de fotones absorbidos por el catalizador con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y diferentes condiciones de reflexión lateral; considerando g = 0.7 y que existe reflexión total en el límite superior y del 10 % en el inferior (simulaciones con 10⁶ fotones).

Se observa de nuevo en la figura el comportamiento cualitativamente similar de todas las curvas de diferente probabilidad de ser atrapadas por la pared lateral. En cuanto a los rendimientos por parte del catalizador, éstos se encuentran entre el 11.6 % en la simulación sin pared lateral, pasando por el 21.0% cuando la reflexión lateral tiene una probabilidad de absorción del 10% y un 32.5 % cuando no se produce absorción alguna en esa pared reflectante.

Otro factor determinante en el proceso de simulación es el valor utilizado para el factor de anisotropía g. Como se ha descrito de manera detallada en la sección anterior, la influencia de los distintos valores de g es determinante en el comportamiento de las trayectorias de los fotones. Para determinar la influencia sobre el resultado de la fracción de fotones absorbidos por el catalizador y, consecuentemente, sobre el valor de OVRPA producida por los distintos valores de g, se han realizado simulaciones para diferentes condiciones geométricas y para cada una de ellas se han calculado los resultados para distintos valores de g.

La figura 4.19 muestra los resultados de fracción de fotones absorbidos por el catalizador en función de la concentración, cuando se realizan simulaciones usando valores diferentes
del factor de anisotropía. En concreto se representan los resultados obtenidos con g=0 (medio completamente isótropo) hasta el valor de g=0.999 (que se considera como totalmente anisótropo) pasando por cuatro valores intermedio de g. Se ha utilizado el valor de g=0.999 en lugar del correcto de 1 para representar el medio completamente anisótropo, por las razones expuestas en la sección anterior. En esta figura se ha considerado que el sistema presenta reflexión total tanto en la pared lateral como en los límites superior e inferior.



Figura 4.19. Resultados obtenidos para la fracción de fotones absorbidos por el catalizador con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y diferentes valores del parámetro de anisotropía g; considerando reflexión total en los límites superior, lateral e inferior (simulaciones con 10⁶ fotones).

De nuevo se puede concluir que el programa de simulación está funcionando adecuadamente a la vista de las curvas del gráfico. Estas curvas presentan perfiles similares y sólo se diferencian en el valor límite al que tienden al aumentar la concentración (fracción de fotones absorbidos por el catalizador, 0.94 cuando g=0.999 y 0.83 cuando g=0). La pequeña diferencia en estos valores límite al cambiar el valor de g se debe al hecho que cuanto menor sea el factor de anisotropía, las trayectorias de los fotones serán más aleatorias y por lo tanto se producirán estadísticamente mayor número de pasos por la pared de pyrex del reactor. Dado que en las condiciones de simulación sólo se pueden

perder los fotones por absorción del catalizador o de la pared de pyrex, es comprensible el comportamiento de las curvas representadas en la figura 4.19.

Sin embargo, cuando se realizan simulaciones del sistema utilizando condiciones más realistas para las reflexiones en los límites superior e inferior, los resultados obtenidos para los distintos valores del factor de anisotropía aparecen más desiguales. Tal como se ha mencionado anteriormente, las lámparas presentan una longitud superior a la altura de la zona de reacción (altura de la disolución en el reactor 12.7 cm). Por lo que las cuatro lámparas están emitiendo fotones tanto por encima (27.8 cm) como por debajo (3 cm). Utilizando estas zonas de emisión respecto de la altura de la zona de reacción se asignaron como condiciones más adecuadas para las simulaciones las siguientes: reflexión total (100%) en el límite superior y una reflexión del 25% en el límite inferior. Estas condiciones se justifican por el hecho de que existe más zona de lámpara irradiando el sistema por encima del reactor que a la altura del reactor y, por lo tanto, es razonable pensar que los fotones que se pierden por el límite superior van a ser reemplazados por fotones que son emitidos en ese exceso de lámpara haciendo que el balance sea neutro. Utilizando el mismo razonamiento, el exceso de lámpara en la parte inferior (3 cm) podrá equilibrar una longitud similar de la zona considerada como eficiente y el porcentaje de reflexión, es decir, el número de fotones que entran por el límite inferior respecto de los que salen por él será proporcional a la relación entre las longitudes de ambos fragmentos de lámpara (3 cm/12.7 cm = 0.236). En consecuencia se ha considerado que el factor de reflexión inferior más adecuado es del 25%.

Al realizar simulaciones con estas condiciones de reflexión de los límites superior e inferior, se obtiene un conjunto de curvas de fracción de fotones en función de la concentración que se representa en la figura 4.20. En ella se detecta el cambio de comportamiento en la curva obtenida con un valor de g=0.999 (sistema casi totalmente anisótropo), describiendo un comportamiento totalmente diferente a los obtenidos con el resto de valores del factor g.

Esta diferencia en el resultado obtenido, sólo puede achacarse a que conforme se acerca el valor de g a la unidad, las trayectorias son cada vez más lineales lo que les hace perder la aleatoriedad imprescindible en el procedimiento de Monte Carlo. Cabría pensar que las trayectorias descritas con este valor de g son más realistas, pero esa circunstancia tampoco es cierta tal y como puede comprobarse en la Figura 4.15. Se ve que con un valor de

g=0.999, la trayectoria está totalmente alejada de un comportamiento realista del desplazamiento de un fotón, además de perder la componente de aleatoriedad necesaria para el método estadístico empleado. En esas circunstancias los valores muy elevados del valor de g también son descartables porque se alejan de los dos límites de representación: el exacto en el que se deberían representar las trayectorias de la forma más realista posible describiendo todos los fenómenos físicos que pueden afectar al movimiento de un fotón (dispersión, difracción o reflexión en función del ángulo de incidencia en el reactor, etc.) y el estadístico porque al restringir los valores de los ángulos de orientación en los sucesivos pasos de la trayectoria, se limita igualmente la aleatoriedad del procedimiento.



Figura 4.20. Resultados obtenidos para la fracción de fotones absorbidos por el catalizador con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y diferentes valores del parámetro de anisotropía g; considerando reflexión total en los límites superior y lateral pero con reflexión inferior del 25 % (simulaciones con 10⁶ fotones).

Del resto de curvas, se observa la similitud de los resultados, por lo que se puede entender que la aleatoriedad del procedimiento de simulación se mantiene en el rango de factor de anisotropía $0 \le g \le 0.8$. Las diferencias observadas se encuentran en la diferente curvatura de los gráficos en la zona de bajas concentraciones. Las diferencias en los valores límite alcanzados a altas concentraciones se han justificado anteriormente. Para resolver la incertidumbre relativa a qué condiciones son las más idóneas para representar adecuadamente al sistema se han utilizado los resultados experimentales de OVRPA de un reactor anular (Moreira, 2011). A pesar que el comportamiento de un reactor anular es diferente del empleado en esta Tesis, los resultados son utilizables. Las diferencias entre los modelos de reactor será la eficacia en la absorción de los fotones emitidos, pero la capacidad de absorber fotones por parte de la disolución será idéntica una vez que los fotones alcanzan el medio reactivo. Por lo tanto, los valores de LVREA son válidos a la hora de estimar cuál es la curvatura de las líneas de absorción de fotones.



Figura 4.21. Comparación de resultados de OVRPA experimental (adaptados de Moreira 2011) con los obtenidos por simulación de MC en función de la concentración de fotocatalizador, para diferentes valores del factor g (simulaciones con 10⁶ fotones).

Observando la ecuación 4.28, el valor de OVRPA será directamente proporcional a la fracción de fotones absorbidos respecto de los emitidos. En consecuencia, las diferencias entre diferentes modelos de reactor se reflejarán en factores de proporcionalidad distintos, pero sólo son constantes diferentes que repercuten en factores de escala pero que no producen cambios en el comportamiento de la absorción de fotones en función de la concentración. Utilizando este argumento, en la figura 4.21 se presentan los resultados de

las diferentes curvas de la figura 4.20 junto a los valores experimentales de OVRPA. Para poder determinar cuál de las curvas se ajusta mejor en curvatura a la experimental, se han reescalado las curvas calculadas con el factor necesario para que coincidan con el valor límite experimental.

Para medir la calidad de cada una de las curvas respecto de los valores experimentales se han evaluado los errores cuadráticos medios para cada una de ellas (Tabla 4.3). Tanto en la gráfica como del error cuadrático medio (RMS de las siglas en inglés Root Mean Square) se concluye que el mejor comportamiento se obtiene cuando el valor de g es 0.8, valor superior del rango propuesto por Satuf y col.

Tabla 4.3. Valores del error cuadrático medio, RMS, de los valores de LVREA obtenidos por simulación de MC para diferentes valores de g, comparados con los resultados experimentales.



Con el objeto de precisar las condiciones más adecuadas para la simulación del sistema considerado, se realizaron dos conjuntos de simulaciones. Por un lado se mantuvieron fijos los parámetros de simulación relativos a las reflexiones en los límites superior e inferior (100% y 25%, respectivamente y se fue variando el valor del factor g desde 0.8 hasta 0.92). Sólo se estudió hacia valores superiores ya que de la Figura 4.21 se observa que los inferiores a 0.8 son de peor calidad. Los resultados de estas simulaciones comparados con las medidas experimentales se muestran en la Figura 4.22 y los valores de RMS de cada uno de estas simulaciones en la Tabla 4.4. De estos resultados se puede concluir que las mejores condiciones para realizar las simulaciones serían: g = 0.9 cuando se utiliza un valor de 25% para la reflexión inferior.

También se han realizado estudios para precisar la validez del valor de la reflexión inferior. El factor del 25% se ha estimado mediante la relación entre la longitud de lámpara coincidente con el reactor relleno de disolución y la longitud de lámpara que sobresale por la parte inferior del reactor. Este cálculo supone que los fotones podrían acceder por cualquier parte de la sección circular inferior, sin embargo existen obstáculos (ver en la Figura 3.1 la disposición del agitador/calefactor) que ponen en cuestión esta suposición. Para ello se volvieron a hacer simulaciones con el valor de 0.8 para el factor de anisotropía y variando el porcentaje de reflexión en el límite inferior del reactor. Los resultados se muestran, de nuevo, mediante la Figura 4.23 y los errores representados por el error cuadrático medio se recogen en la Tabla 4.5.

De este nuevo conjunto de simulaciones se deduce que para simulaciones con una factor de anisotropía 0.8, las mejores condiciones de reflexión inferior es utilizando un porcentaje del 15 %.



Figura 4.22. Comparación de resultados de OVRPA experimental (adaptados de Moreira 2011) con los obtenidos por simulación de MC en función de la concentración de fotocatalizador, para diferentes valores del factor g (simulaciones con 10⁶ fotone).

Tabla 4.4. Valores del error cuadrático medio, RMS, de los valores de OVRPA obtenidos por simulación de MC para diferentes valores de g, comparados con los resultados experimentales.

| 8 | 0.80 | 0.82 | 0.84 | 0.86 | 0.88 | 0.90 | 0.92 |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| RMS • 10 ⁻³ | 0.14725 | 0.13844 | 0.11933 | 0.10111 | 0.09766 | 0.08633 | 0.09610 |

De los dos resultados de los errores que se acaban de presentar, se oberva que son prácticamente equivalentes los resultados obtenidos con un factor g=0.9 con una reflexión inferior del 25% y los obtenidos con un valor de g=0.8 junto a un factor de reflexión inferior menor del 15%.

Un punto a considerar a la hora de decidir las condiciones óptimas para las simulaciones es, aparte de los errores que se acaban de analizar, el valor de fracción de fotones absorbidos que se obtiene cuando se cambia entre las diferentes condiciones estudiadas. Este valor será el que permita la evaluación de OVRPA por el procedimiento estadístico, magnitud que es en la que se está interesado. Si al utilizar condiciones de simulación que producen errores equivalentes, se obtuvieran resultados de OVRPA muy dispares, no se dispondría de ningún criterio adicional para determinar cuál de las condiciones es más adecuada.



Figura 4.23. Comparación de resultados de OVRPA experimental (adaptados de Moreira 2011) con los obtenidos por simulación con MC en función de la concentración de fotocatalizador, para diferentes valores del porcentaje de reflexión en el límite inferior (simulaciones con 10⁶ fotones).

Tabla 4.5. Valores del error cuadrático medio, RMS, de los valores de OVRPA obtenidos por simulación de MC para diferentes valores de reflexión en el límite inferior, comparados con los resultados experimentales.

| Reflexión inferior | 5 % | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 30 % |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| RMS·10 ⁻³ | 0.12686 | 0.09251 | 0.07656 | 0.10433 | 0.14725 | 0.20693 |

Para analizar esta posibilidad, en la Tabla 4.6 se recogen los resultados obtenidos con un error más bajo, incluyendo además la fracción de fotones absorbidos utilizando los correspondientes parámetros en las simulaciones. En ella se comprueba que los resultados de fracción de fotones absorbidos por el catalizador es prácticamente igual para todas las simulaciones que presentan errores más bajos. Para ser más precisos, la media de todos los resultados sería un valor de 0.3382 y la desviación estándar de este conjunto de valores es de $9.7 \cdot 10^{-3}$. Con estos resultados se puede afirmar que los errores que se obtendrían, entre utilizar un conjunto de condiciones de simulación u otro de los que se han estudiado, son inferiores en cualquier caso al 3 %.

Tabla 4.6. Valores del error cuadrático medio, RMS, de los valores de OVRPA obtenidos por simulación de MC para diferentes valores de reflexión y factores de anisotropía, comparados con los resultados experimentales.

| 8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.86 | 0.88 | 0.90 | 0.92 |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Ref. inferior | 10 % | 15 % | 20 % | 25 % | 25 % | 25 % | 25 % |
| $RMS \cdot 10^{-3}$ | 0.09251 | 0.07656 | 0.10433 | 0.10111 | 0.09766 | 0.08633 | 0.09610 |
| N_a/N_T | 0.3263 | 0.3279 | 0.3306 | 0.3423 | 0.3429 | 0.3477 | 0.3496 |

En conclusión, para la simulación por el procedimiento de Monte Carlo del proceso de fotocatálisis en el reactor que se ha modelado, es aconsejable utilizar valores del factor de anisotropía entre 0.8 y 0.9, junto con porcentajes de reflexión en el límite inferior entre el 10% y el 15%, combinando además los valores más bajos de g con los más altos de la reflexión en el límite inferior y viceversa, para obtener los mejores resultados.

Una vez fijados los valores (factor de anisotropía, reflexión en los límites superior e inferior) más adecuados para que el proceso de simulación de MC se ajuste de manera eficiente a la geometría del reactor, sólo resta determinar el valor idóneo que debe adoptarse para la probabilidad de que los fotones sean absorbidos por la pared. La pared

reflectante está realizada con una película de aluminio y no se dispone de valores de absorción de luz ultravioleta por parte de este material en los procesos de reflexión.

Para ello se han realizado simulaciones manteniendo ya las condiciones óptimas determinadas hasta el momento (g=0.8, reflexión superior 100% e inferior del 15%) y variando el valor de probabilidad de absorción. El rango estudiado es muy pequeño y en valores de probabilidad muy bajos. Esto es debido a que en los procesos de simulación se producen efectos acumulativos cuando se consideran este tipo factores. En la Figura 4.24 se representan las curvas de absorción frente a concentración para diferentes valores de probabilidad de perdida en la pared lateral. Como se puede ver, estas probabilidades van desde el 0% al 5%. Las curvas tienen un comportamiento razonable, produciéndose una pérdida de captación de fotones por parte del catalizador conforme se aumenta la probabilidad de absorción en la pared reflectante. Sin embargo, al aumentar este valor de absorción en la pared lateral aparece un efecto que sólo es explicable dentro del modelo matemático utilizado en la simulación. En la curva de 5%, se observa que se alcanza un máximo a la concentración de 0.08 g·l-1 y a partir de ese momento al aumentar la concentración de fotocatalizador, disminuye la fracción de fotones absorbidos. Este hecho no puede explicarse de manera física y su única justificación es debida al uso de trayectorias aleatorias. Estas trayectorias provocan más choques con la pared de los esperados y por lo tanto es necesario usar factores de probabilidad de absorción en la pared muy bajos. Se descarta eliminar la aleatoriedad de las trayectorias porque esta decisión acarrea errores mucho más grandes en el proceso estadístico de MC y que ya se han discutido. En definitiva, los valores que más se ajustan al modelo son factores de absorción en la pared lateral inferiores al 0.5%. A partir de ese valor, aunque apenas se detecta en la figura, va aparece el efecto de descenso de la ratio de absorción en el catalizador al aumentar la concentración.



Figura 4.24. Resultados obtenidos para la fracción de fotones absorbidos por el catalizador con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y diferentes condiciones de reflexión lateral; considerando g = 0.8 y que existe reflexión total en el límite superior y del 15 % en el inferior (simulaciones con 10⁶ fotones).

Concluyendo el estudio de la determinación de LVREA mediante el método de Monte Carlo, se presentan ahora las condiciones óptimas que se deben utilizar en los procesos de simulación del reactor implementado en los procesos de absorción fotocatalítica y recogidos en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Valores óptimos de los parámetros de entrada para el proceso de simulación MC.

| Parámetro | Valor |
|-------------------------|--------------|
| 8 | 0.8 – 0.9 |
| Reflexión superior | 100 % |
| Reflexión inferior | 15% - 25% |
| Absorción pared lateral | $\leq 0.5\%$ |

Una vez determinados todos los parámetros, el cálculo del valor de OVRPA por el procedimiento de Monte Carlo sólo requiere de simulaciones independientes para cada valor de concentración aumentando el número de fotones emitidos a 10⁷ para minimizar al máximo el error asociado al proceso.

Para obtener el valor de OVRPA se utiliza la ecuación 4.28, donde $P_0 = 1.3909 \cdot 10^{-5}$ einstein·s⁻¹ es la potencia efectiva emitida por las cuatro lámparas y V es el volumen de disolución expresado en metros cúbicos, en este caso 1L=10⁻³ m³. El factor de potencia eficaz se puede calcular mediante la potencia nominal de cada lámpara (1.191·10⁻⁵ einstein·s⁻¹) como se describe en la sección 4.1.1, dado que la fracción de fotones considerada en las simulaciones es la equivalente a un fragmento central de 12,7 cm (altura del litro de disolución dentro del reactor), si se considera que la emisión de la lámpara es homogénea a lo largo de todo el tubo, la potencia efectiva de cada lámpara sería la del fragmento 3.4772·10⁻⁶ einstein·s⁻¹, y la total su multiplicación por cuatro. Por último, el valor de la fracción de fotones absorbidos es el resultado de la simulación.

La figura 4.25 refleja el resultado obtenido para la evolución de LVREA en función de la concentración del catalizador utilizando los valores óptimos determinados para el sistema en estudio (g=0.8, reflexión superior=100%, reflexión inferior=15% y probabilidad de absorción en la pared lateral=0.1%). Para cada uno de los puntos de concentración se han realizado 10 simulaciones independientes para obtener el valor medio, a diferencia del resto de cálculos que se han realizado 5 simulaciones independientes para cada valor de concentración. También se han aumentado a 10⁷ fotones por simulación. Del análisis del gráfico destaca la continuidad de la curva obtenida lo que le confiere fiabilidad a las condiciones utilizadas en la simulación. El comportamiento de la absorción de fotones por parte del catalizador depende inicialmente de la concentración de catalizador, manteniéndose constante a partir de un valor de ésta.

Para comprobar esta conducta, se realizó una última simulación extendiendo el rango de concentraciones hasta 3 g·L⁻¹. Los resultados se representan en la Figura 4.26 y serán comparados con los resultados experimentales en la siguiente sección.



Figura 4.25. Resultados de OVRPA obtenidos con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y las condiciones óptimas de todos los parámetros (simulaciones con 10⁷ fotones).



Figura 4.26. Resultados de OVRPA obtenidos con el método de MC en función de la concentración de fotocatalizador y las condiciones óptimas de todos los parámetros (simulaciones con 10⁷ fotones).

4.2. Aplicación del OVRPA calculado en la fotocatálisis del ácido Dicloroacético.

Con objeto de comprobar la validez del método anteriormente descrito para el cálculo del OVRPA se llevaron a cabo una serie de experimentos de fotocatálisis bajo diferentes condiciones de operación utilizando para ello un compuesto modelo.

El ácido dicloroacético (DCA) es una molécula sencilla cuya fotocatálisis, a priori, conduce directamente a la generación de CO_2 y HCl, es decir, no se forman intermedios de reacción que compitan por las especies activas generadas durante la fotocatálisis ni por la luz emitida.

| No | Kinetic step | Kinetic parameter |
|------|--|------------------------|
| (0) | $TiO_2 \xrightarrow{hv} h^+ + e^-$ | $\phi_{\lambda P}$ |
| (1) | Site + CHCl ₂ COO ⁻ \Leftrightarrow CHCl ₂ COO ⁻ _{ads} | K _{DCA} |
| (2) | $CHCl_2COO_{ads}^- + h^+ \xrightarrow{k_2} CHCl_2COO_{\bullet}$ | k_2 |
| (3) | $CHCl_2COO \bullet \xrightarrow{k_3} HCl_2C \bullet + CO_2$ | <i>k</i> ₃ |
| (4) | Site + $O_2 \Leftrightarrow O_{2,ads}$ | K _{O2} |
| (5) | $O_{2,ads} + HCl_2C \bullet \xrightarrow{k_5} CHCl_2OO \bullet$ | k5 |
| (6) | $2\mathrm{CHCl}_2\mathrm{OO} \bullet \xrightarrow{k_6} 2\mathrm{COCl}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ | <i>k</i> ₆ |
| (7) | $\operatorname{COCl}_2 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \xrightarrow{k_7} \operatorname{CO}_2 + 2\operatorname{HCl}$ | k ₇ |
| (8) | $h^+ + e^- \xrightarrow{k_8}$ heat | k ₈ |
| (9) | $O_{2,ads} + e^{-} \xrightarrow{k_9} O_2^{\bullet -}$ | k9 |
| (10) | $O_2^{\bullet-} + H^+ \xrightarrow{k_{10}} HO_2^{\bullet}$ | <i>k</i> ₁₀ |
| (11) | $\operatorname{HO}_2^{\bullet} + e^- \xrightarrow{k_{11}} \operatorname{HO}_2^-$ | k ₁₁ |
| (12) | $\mathrm{HO}_2^- + \mathrm{H}^+ \xrightarrow{k_{12}} \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$ | <i>k</i> ₁₂ |

Figura 4.27. Mecanismo de reacciones de la fotocatálisis de DCA (Zalazar y col., 2005)

Algunos autores sugieren la formación de fosgeno, si bien esta especie es altamente reactiva y descompone de forma inmediata en presencia de agua.

Zalazar y colaboradores (2005) proponen un mecanismo de reacciones como el mostrado en la figura 4.27 (*Zalazar y col.,* 2005).

$$\begin{array}{c} CH_{3} CO_{2}^{-} \xrightarrow{+h^{+}} CH_{3}^{\bullet} \xrightarrow{+O_{2}} CH_{3}O_{2}^{\bullet} \xrightarrow{+(b)} \xrightarrow{+(b)} \xrightarrow{+O_{1}} CH_{3}OOH_{CH_{3}OOCH_{3}} \\ +OH^{\bullet} \xrightarrow{-H_{2}O} \xrightarrow{+(b)} \xrightarrow{+($$



Estos autores sugieren el ataque directo de los huecos fotogenerados con el DCA adsorbido en el dióxido de titanio.

Sin embargo, la naturaleza exacta de la especie oxidante es todavía materia de discusión. Así por ejemplo, para el ión acetato (figura 4.28) se proponen dos caminos diferentes de oxidación dependiendo del pH y el punto de carga cero del fotocatalizador (*Schumann y Sonntag, 1984; Schumann y col., 1985.; Carraway y col., 1994*).

En el presente trabajo de investigación se ha adoptado un modelo general simplificado de fotocatálisis adaptado de Almquist y Biswas (*Almquist y Biswas, 2001*). Este modelo se basa en las siguientes premisas:

*La concentración de oxígeno disuelto es constante en el medio de reacción. Esto se justifica por la continua alimentación de oxígeno gas al medio y el régimen de mezcla perfecta que se consigue con la agitación magnética (*Turchi y Ollis, 1990*).

*La oxidación de los contaminantes orgánicos se realiza a través de la reacción con los radicales hidroxilo en la superficie del fotocatalizador. La superficie del dióxido de titanio adsorbe agua de manera más efectiva que los compuesto orgánicos, por tanto es más probable la reacción hueco-agua que la reacción hueco-compuesto orgánico. En cualquier

caso, la naturaleza de la especie oxidante no afecta a la cinética del proceso puesto que la concentración de agua adsorbida se supone constante y su reacción con los huecos fotogenerados instantánea, por lo que no constituye una etapa limitante en el mecanismo.

*Se asume estado cuasiestacionario para las especies activas tales como los electrones, huecos fotogenerados y radicales.

*Se alcanza equilibrio dinámico de adsorción de especies sobre la superficie del catalizador. No se presentan limitaciones de transferencia de masa.

El mecanismo de reacciones propuesto es el siguiente:

Semiconductor
$$+h\nu \rightarrow e_{BC}^{-}+h_{BV}^{+}$$
 $k_1 \times OVRPA$ (4.29)

$$e_{BC}^{-}+h_{BV}^{+} \rightarrow Heat$$
 k₂ (4.30)

$$H_2O_{ads} + h_{BV}^+ \rightarrow OH_{ads}^o + H^+ \qquad k_4 \qquad (4.32a)$$

$$DCA_{ads} + OH_{ads}^{o} \rightarrow 2CO_{2} + 2HCl$$
 k₅ (4.33)

$$\operatorname{Cl}_{\operatorname{ads}}^{\circ} + \operatorname{OH}_{\operatorname{ads}}^{\circ} \to \operatorname{Cl}^{\circ} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \qquad k_{6}$$

$$(4.34)$$

$$TiO_2 + O_2 \rightarrow O_{2_ads} \qquad \qquad k_{O_2} \qquad (4.35)$$

$$TiO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_{ads} \qquad K_{H_2O}$$

$$(4.36)$$

$$TiO_2 + DCA \rightleftharpoons DCA_{ads}$$
 K_{DCA} (4.37)

De acuerdo al mecanismo de reacciones anterior:

$$-\frac{dC_{DCA}}{dt} = k_5 K_{DCA} C_{DCA} C_{OH^{\circ}ads}$$
(4.38)

Donde k_5 es la constante de reacción de los radicales con el dicloroacetato y K_{DCA} es la constante de reparto o equilibrio entre dicloroacetato adsorbido y en solución.

Para el caso de la concentración de estado estacionario de los electrones:

$$\frac{dC_{e_{BC^{-}}}}{dt} = k_1 \times OVRPA - k_2 C_{e_{BC^{-}}} C_{h_{BV^{+}}} - k_3 C_{e_{BC^{-}}} C_{O_{2_ads}}$$
(4.39)

Despejando:

$$C_{e_{BC-}} = \frac{k_1 \times OVRPA}{k_2 C_{h_{BV+}} + k_3 K_{O_2} C_{O_2}} = \frac{k_1 \times OVRPA}{k_2 C_{h_{BV^+}} + k_{O_2}}$$
(4.40)

OVRPA es la velocidad volumétrica global de absorción de fotones (*overall volumetric rate of photon absorption*) que es función principalmente de la geometría del reactor, concentración de fotocatalizador, naturaleza del mismo y fuente de radiación (Einstein m⁻³ s⁻¹), K_{O_2} es la constante de reparto o equilibrio entre el oxígeno adsorbido y en solución. k_{O_2} se define como:

$$k_{O_2} = k_3 K_{O_2} C_{O_2} \tag{4.41}$$

La concentración de huecos fotogenerados será:

$$\frac{dC_{h_{BV^{+}}}}{dt} = k_1 \times OVRPA - k_2 C_{e_{BC^{-}}} C_{h_{BV^{+}}} - k_4 C_{H_2O_{ads}} C_{h_{BV^{+}}} \approx 0$$
(4.42)

$$C_{h_{BV^{+}}} = \frac{k_1 \times OVRPA}{k_2 C_{e_{BC^{-}}} + k_4 K_{H_2O} C_{H_2O}} = \frac{k_1 \times OVRPA}{k_2 C_{e_{BC^{-}}} + k_{H_2O}}$$
(4.42)

En 4.42 se ha definido

$$k_{H_{2}O} = k_4 K_{H_{2}O} C_{H_{2}O}$$
(4.43)

Finalmente, la concentración de radicales hidroxilo se calcula:

$$\frac{dC_{OH^{\circ}_{ads}}}{dt} = k_4 C_{H_2O_{ads}} C_{h_{BV^+}} - k_5 K_{DCA} C_{DCA} C_{OH^{\circ}_{ads}} - k_6 K_{CI} C_{CI^-} C_{OH^{\circ}_{ads}}$$
(4.44)

155

$$C_{OH_{ads}} = \frac{k_4 K_{H_2O} C_{H_2O} C_{h_{BV^+}}}{k_5 K_{DCA} C_{DCA} + k_6 K_{Cl} C_{Cl^-}} = \frac{k_{H_2O} C_{h_{BV^+}}}{k_5 K_{DCA} C_{DCA} + k_6 K_{Cl} C_{Cl^-}}$$
(4.45)

Del mecanismo anterior se obtiene finalmente una expresión para el cálculo de la concentración de huecos:

$$\left[C_{h_{BV^{+}}}\right]^{2} + \frac{k_{O_{2}}}{k_{2}} \left[C_{h_{BV^{+}}}\right] - \frac{k_{O_{2}} \times k_{1} \times OVRPA}{k_{2}k_{H_{2}O}} = 0$$
(4.46)

Que finalmente conduce a la expresión 4.47 para la eliminación de DCA:

$$\begin{bmatrix} C_{h_{BV^{+}}} \end{bmatrix} = \frac{-\frac{k_{O_{2}}}{k_{2}} + \sqrt{\left[\frac{k_{O_{2}}}{k_{2}}\right]^{2} + 4\frac{k_{O_{2}} \times k_{1} \times OVRPA}{k_{2}k_{H_{2}O}}}{2}$$
(4.47)

$$\left[C_{h_{BV^{+}}}\right] = \frac{k_{O_{2}}}{2k_{2}} \left[-1 + \sqrt{1 + 4\frac{k_{2} \times k_{1} \times OVRPA}{k_{O_{2}}k_{H_{2}O}}}\right]$$
(4.48)

$$-\frac{dC_{DCA}}{dt} = k_5 K_{DCA} C_{DCA} \frac{k_{H_2O}}{2k_2} \left[-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k_2 \times k_1 \times OVRPA}{k_{O_2} k_{H_2O}}} \right]}{k_5 K_{DCA} C_{DCA} + k_6 K_{CI} C_{CI^-}}$$
(4.49)

Dado que tanto DCA como Cl⁻ se adsorben en cantidades despreciables en comparación a las concentraciones encontradas en disolución, se puede suponer que

$$C_{CT} = 2 \left(C_{DCA_0} - C_{DCA} \right) \tag{4.50}$$

$$-\frac{dC_{DCA}}{dt} = k_5 K_{DCA} C_{DCA} \frac{k_{H_2O}}{2k_2} \left[-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k_2 \times k_1 \times OVRPA}{k_{O_2} k_{H_2O}}} \right] (4.51)$$

$$\frac{dC_{DCA}}{dt} = \frac{k_{5}K_{DCA}C_{DCA}}{2k_{6}K_{Cl}C_{DCA_{0}}} \frac{k_{H_{2}O}\frac{k_{O_{2}}}{2k_{2}} \left[-1 + \sqrt{1 + 4\frac{k_{2} \times k_{1} \times OVRPA}{k_{O_{2}}k_{H_{2}O}}} \right]}{1 + \frac{(k_{5}K_{DCA} - 2k_{6}K_{Cl})}{2k_{6}K_{Cl}C_{DCA_{0}}} C_{DCA}} = \frac{\frac{k_{5}K_{DCA}C_{DCA}}{2k_{6}K_{Cl}C_{DCA_{0}}} k_{H_{2}O}\frac{k_{O_{2}}}{2k_{2}} C_{DCA} \left[-1 + \sqrt{1 + 4\frac{k_{2} \times k_{1} \times OVRPA}{k_{O_{2}}k_{H_{2}O}}} \right]}{1 + \frac{(k_{5}K_{DCA} - 2k_{6}K_{Cl})}{2k_{6}K_{Cl}C_{DCA_{0}}} C_{DCA}}$$
(4.52)

Y finalmente:

$$-\frac{dC_{DCA}}{dt} = \frac{\alpha \times \frac{C_{DCA}}{C_{DCA_0}} \left[-1 + \sqrt{1 + \beta \times OVRPA} \right]}{1 + \gamma \times \frac{C_{DCA}}{C_{DCA_0}}}$$
(4.53)

$$\alpha = \frac{k_5 k_{DCA} k_{H_2O}}{2 k_6 k_{Cl}} \frac{k_{O_2}}{2 k_2}$$

$$\beta = 4 \frac{k_2 k_1}{k_{O_2} k_{H_2O}}$$
(4.54)

$$\gamma = \frac{\left(k_{5}k_{DCA} - 2k_{6}k_{CI}\right)}{2k_{6}k_{CI}}$$
$$-\frac{d\overline{C}_{DCA}}{dt} = \frac{\alpha \times \overline{C}_{DCA}\left[-1 + \sqrt{1 + \beta \times OVRPA}\right]}{C_{DCA_{0}}\left(1 + \gamma \times \overline{C}_{DCA}\right)}$$
(4.55)

$$\overline{C}_{DCA} = \frac{C_{DCA}}{C_{DCA_0}}$$
(4.56)

156

Investigaciones recientes han mostrado que las condiciones de proceso, el tipo de reactor y la escala de operación, para un sistema específico de reacción y catalizador utilizado, afectan a los rendimientos de degradación global. En trabajos previos se evaluó el efecto de la concentración inicial para geometrías definidas, mostrando que la eficiencia fotónica es baja para bajas concentraciones debido a los efectos de recombinación de los pares electrón/hueco fotogeneradas (*Mueses y Machuca-Martínez, 2012*), así pues, con objeto de contemplar el efecto de la concentración inicial de sustrato en la eficiencia fotónica así como en el proceso de adsorción, se generalizó el modelo obtenido mediante el exponente "n" añadido a C_{DCAo} que contemplaría efectos no reflejados en el mecanismo de reacciones propuesto y que tampoco son tenidos en cuenta en el cálculo teórico del OVRPA.

$$-\frac{d\overline{C}_{DCA}}{dt} = \frac{\alpha \times \overline{C}_{DCA} \left[-1 + \sqrt{1 + \beta \times OVRPA}\right]}{C_{DCA}^{n} \left(1 + \gamma \times \overline{C}_{DCA}\right)}$$
(4.57)

Las constantes α , β y γ son parámetros ajustables. A priori, se puede realizar una estimación grosera de los mismos teniendo en cuenta las constantes cinéticas y de equilibrio que entran a formar parte de los mismos. En el caso del parámetro alfa:

$$\alpha = \frac{k_5 k_{DCA} k_{H_2O}}{2 k_6 k_{Cl}} \frac{k_{O_2}}{2 k_2}$$
(4.58)

k₅ es la constante de reacción de los radicales hidroxilo superficiales con el DCA adsorbido. Se puede suponer sin cometer demasiado error un valor similar al dado para esta misma reacción en disolución acuosa y que varía de 3.9 x 10⁹ M⁻¹s⁻¹ (*Zhai y col., 2010*) para el DCA y 7.8 x 10⁷ M⁻¹s⁻¹ para el acetato (*Hilgendorff, M., 1996*). El valor de la constante de equilibrio del DCA sobre la superficie del TiO₂ se ha tomado del orden dado por Bahnemann y colaboradores (*1997*), así se ha supuesto K_{DCA} = 0.01 y K_{H2O} = k₄K_{H2O}C_{H2O} se compone a su vez de 3 constantes: k₄, que es la formación de radicales por reacción del agua adsorbida con los huecos y que se supone muy rápida k₄≅ 10⁷-10⁹ M⁻¹s⁻¹, la constante de reparto de agua que se ha supuesto similar a la del oxígeno,K_{H2O} = K_{eq.H2O} × C_{Sites} = 10⁴ x 10⁻³ = 10 (*Feitz y Waite, 2003*) y la concentración de agua (55.5 M). Incluidas en las constantes de reparto se encuentra la concentración de sitios libres de adsorción (10-15 sitios por nm², es decir valores típicos en el entorno de 10⁻³ mol L⁻¹). k_{O2} = k₃k_{O2}C_{O2} se define con el valor de k₃ = 7.6 x 10⁷ M⁻¹s⁻¹ para el acetato (*Bahnemann y col., 1997*), K_{O2} = 10 (*Feitz y Waite, 2003*) y $C_{0_2} \cong 1.5 \ge 10^{-3} \text{ M}$. k₆ tiene un valor de 4.3 $\ge 10^{9} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ mientras que k₂ es 4.6 $\ge 10^{23} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$. El valor de k_{Cl} se desconoce, si bien se supone una menor afinidad por la adsorción que el DCA (K_{Cl} << 0.01).

Teniendo en cuenta la información anterior, y asumiendo el porcentaje de error en lo que respecta sobre todo a los procesos de adsorción, el valor de α debiera estar en un orden de magnitud en el entorno de 10⁻⁸ - 10⁻⁹ utilizando como unidades mol, L y s.

El valor de beta no puede ser estimado a priori puesto que se desconoce el valor de k_1 , que en este caso es un parámetro cinético que tendría en cuenta principalmente factores como el rendimiento cuántico.

$$\beta = 4 \frac{k_2 k_1}{k_{O_2} k_{H_2O}}$$
(4.59)

No obstante, considerando la magnitud de las constantes que intervienen, del OVRPA ($\cong 5 \times 10^{-3}$ einstein L⁻¹ s⁻¹) y de los rendimientos cuánticos típicos de la literatura, k($\cong 10^{-2}$ - 10^{-3}), el producto beta x OVRPA debiera estar en el intervalo 10^2 - 10^4 . En el caso del parámetro

$$\gamma = \frac{\left(\mathbf{k}_{5}\mathbf{k}_{\mathrm{DCA}} - 2\mathbf{k}_{6}\mathbf{k}_{\mathrm{CI}}\right)}{2\mathbf{k}_{6}\mathbf{k}_{\mathrm{CI}}} \tag{4.60}$$

Resulta difícil hacer una estimación tanto del numerador como del denominador, por lo que el proceso de optimización de esta constante se supeditará a la optimización de los otros dos. De igual forma el exponente n se supone que debe tomar valores entre 0 y 1.

Con objeto de validar el modelo se realizaron 2 series experimentales variando tanto la concentración inicial de DCA como de catalizador. En el primer caso el parámetro ajustable que controlaría la influencia de DCA_o es el exponente n obtenido de forma experimental, mientras que para experimentos con diferente concentración de dióxido de titanio (manteniendo constantes el resto de variables de operación), el valor teórico de OVRPA debiera coincidir con la tendencia de curvas de eliminación de DCA obtenidas.

La ecuación diferencial 4.57 fue resuelta mediante el método numérico de Euler con paso 1.0 minutos siguiendo la fórmula recurrente:

$$\overline{C}_{DCA}^{t+1} = \overline{C}_{DCA}^{t} - \left[\frac{\alpha \times \overline{C}_{DCA}^{t} \left[-1 + \sqrt{1 + \beta \times OVRPA}\right]}{C_{DCA_{0}}^{n} \left(1 + \gamma \times \overline{C}_{DCA}^{t}\right)}\right] \Delta t$$
(4.61)

Las figuras 4.29 a 4.33 muestran los resultados teóricos y experimentales para la serie de reacciones variando la concentración inicial de DCA y manteniendo el resto de parámetros constantes.



Figura 4.29. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 100$ ppm; $C_{DCA_0} = 5$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.30. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 100$ ppm; $C_{DCA_0} = 20$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.31. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 100$ ppm; $C_{DCA_0} = 30$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.32. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 100$ ppm; $C_{DCA_0} = 50$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.33. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 100$ ppm; $C_{DCA_0} = 70$ ppm. (líneas: resultados teóricos).

Las figuras 4.29 a 4.33 muestran una concordancia bastante aceptable entre los perfiles teóricos de concentración tanto de DCA como de generación de cloruros en el medio. Los valores optimizados de los parámetros ajustables que minimizaron los errores absolutos de las diferencias entre valores calculados y experimentales fueron:

 $\alpha = 3.67 \ge 10^{-7} \text{ M min}^{-1}.$ $\beta \ge \text{OVRPA} = 4 \ge 10^2 \text{ (adimensional)}$ $\gamma = 0.1 \text{ (adimensional)}$ n=1

Como se observa, las estimaciones iniciales no difieren en demasía de los valores obtenidos por optimización, validando hasta cierto grado el significado físico de las constantes utilizadas en el modelo. El modelo adoptado no pretende ser fiel reflejo del mecanismo real, tarea que a priori resultaría prácticamente imposible, limitándose a realizar el trabajo que se requiere de cualquier simulación, esto es la modelización aceptable del proceso bajo diferentes condiciones de operación sin perder de vista los fundamentos teóricos que conlleva.

A continuación se estudió la influencia de la concentración de catalizador que básicamente afecta a la LVRPA y como consecuencia a la OVRPA. En este caso se desprecian otros factores que también se asocian a la concentración de catalizador como por ejemplo la formación de aglomerados que a su vez influye en el área específica.

La simulación de esta serie experimental se realizó manteniendo constantes los valores de alfa, gamma y n. Las figuras 4.34 a 4.38 muestran los resultados experimentales y los perfiles teóricos calculados mediante el modelo en estudio.



Figura 4.34. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 10$ ppm; $C_{DCA_0} = 38$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.35. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 20$ ppm; $C_{DCA_0} = 38$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.36. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 40$ ppm; $C_{DCA_0} = 33$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.37. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 50$ ppm; $C_{DCA_0} = 33$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.38. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 60$ ppm; $C_{DCA_0} = 33$ ppm. (líneas: resultados teóricos).



Figura 4.39. Evolución de la concentración normalizada de DCA y formación de cloruros en experimentos de fotocatálisis. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{TiO_2} = 80$ ppm; $C_{DCA_0} = 33$ ppm. (líneas: resultados teóricos).

Como se observa de las figuras 4.34 a 4.39, conforme aumenta la concentración de fotocatalizador también lo hace la velocidad de degradación de DCA hasta llegar a un máximo a partir del cual (en torno a las 80-100 ppm) no se consiguen mayores rendimientos de eliminación. Esto fue constatado de forma experimental aumentando de manera notable las cantidades de TiO_2 utilizadas, obteniendo para esta serie experimental velocidades de eliminación muy similares tal como lo muestra la figura 4.40.



Figura 4.40. Evolución de la concentración normalizada de DCA. Condiciones experimentales: pH = 3.2, V = 1.0 L, $T = 20 \, {}^{\circ}C$, $C_{DCA_0} = 30 \text{ ppm. } C_{TiO_2}$ (g L⁻¹): •, 0.1; •, 0.2; •, 0.7; •, 1.5; \circ , 2.0; \Box , 3.0; \varDelta , 4.0; ∇ , 5.0.

Los valores de β x OVRPA utilizados en las simulaciones anteriores son las mostradas en la tabla 4.8.

| C _{TiO2} (ppm) | β x OVRPA | Porcentaje del máximo valor | | |
|-------------------------|-----------|--------------------------------|--|--|
| 10 | 16 | 3.4 | | |
| 20 | 70 | 14.7 | | |
| 40 | 100 | 21.0 | | |
| 50 | 125 | 26.3 | | |
| 60 | 300 | 63.2 | | |
| 80 | 475 | 100 | | |
| >100 | 450 | 94.7 | | |

Tabla 4.8. Valores optimizados de $\beta \propto OVRPA$ en función de la concentración de TiO₂.

La figura 4.41 muestra la representación de los datos anteriores donde se observa una tendencia exponencial del OVRPA que es la que normalmente se utiliza de forma empírica en los modelos que toman en cuenta la RTE para modelar los procesos fotocatalíticos.

A modo de ejemplo se comparan las gráficas de OVRPA obtenidas por Valades Pelayo y col (2014) mediante simulación Monte Carlo de un reactor anular y los valores obtenidos en este estudio tanto de forma experimental como teórica:



Figura 4.41. Evolución del parámetro OVRPA normalizado al máximo valor en función de la concentración de catalizador. •, valores experimentales; -----, valores teóricos según simulación MC.

4.3. Fotolisis de hidrocarburos aromáticos polinucleares.

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares considerados en el presente estudio fueron sometidos a un proceso de fotolisis previo en ausencia de catalizador para comprobar la extensión, si la hubiera de la fotodescomposición directa. Debido a la particular estructura de los PAHs, estos tienden a absorber radiación tanto en la región ultravioleta C, como en las regiones B y A e incluso el visible. Así por ejemplo se encuentran en bibliografía valores del coeficiente de extinción molar del orden de 8400 (357 nm) y 7770 (355 nm) para el caso del fluoranteno y antraceno respectivamente, (*Darryl y col., 1996*).

La figura 4.42. muestra la evolución de cada compuesto utilizado en este estudio en experimentos individualizados de fotolisis simple. Estas figuras muestran una fotoreactividad moderada de estos compuestos en presencia de radiación a 365 nm. Así, se observan conversiones del 44%, 19%, 28%, y 20% correspondientes a acenafteno, fenantreno, fluoranteno y antraceno tras dos horas de reacción. El mecanismo de fotodegradación de PAHs no ha sido verificado con seguridad. Algunos autores proponen un papel decisivo jugado por la transferencia de energía desde el estado triplete del sistema aromático hasta una molécula de oxígeno generando un oxígeno singlete de acuerdo al mecanismo (*Zander, 1983*):

PAH (ground)
$$\rightarrow$$
 ¹PAH* (singlet excited) (4.62)

¹PAH* (singlet excited)
$$\rightarrow$$
 ³PAH* (triplet excited) (4.63)

³PAH* (triplet excited) + ³O₂
$$\rightarrow$$
 ¹PAH + ¹O₂* (4.64)

$$^{1}O_{2}^{*} + ^{1}PAH \rightarrow$$
 quinones, ketones, peroxides... (4.65)

La posibilidad de la aparición de peróxidos orgánicos durante el proceso también se ha puesto de manifiesto en algunos trabajos tal como se recoge en el esquema siguiente tomado de Kochani y Maguire (1994). Otros autores, sin embargo sugieren la no intervención del oxígeno en la fotolisis de PAH (Zepp y Schlotzhauer, 1979).

La fotoactividad de PAHs fue evaluada mediante la determinación tanto del coeficiente de extinción molar (ϵ) como del rendimiento cuántico (ϕ) en experimentos individuales de fotolisis.



Esquema 4.1. Mecanismo de fotooxidación de PAHs. Influencia de oxígeno y especies radicálicas.

La tabla 4.9 muestra los resultados de los coeficientes de absortividad molar obtenidos a 365 nm.

Tabla 4.9. Coeficientes de extinción molar de PAHs a 365 nm.

| Compuesto | Coeficiente ε_{365} (M ⁻¹ cm ⁻¹) | $\epsilon_{254}(M^{-1} \text{ cm}^{-1})^{1,*}$ |
|-------------|---|--|
| Acenafteno | 389±15 | 1330 |
| Fenantreno | 7142±124 | 40500 |
| Fluoranteno | 4311±84 | 311 |
| Antraceno | 1284±38 | 1070 |

1 (Wols y Hofman-Caris, 2012).

No se han encontrado referencias bibliográficas de absorción de luz de los PAHs en estudio para radiación de 365 nm, sorprende sin embargo el mayor coeficiente de extinción molar del fluoranteno a 365 nm en comparación al referenciado para 254 nm.

En el caso del cálculo del coeficiente de extinción molar este parámetro fue calculado mediante la aplicación de la ecuación 4.39 que es válida para valores de conversión bajos donde la radiación es predominantemente absorbida por los PAH de partida (*Rivas y col., 2010*). En este supuesto y bajo la premisa de luz monocromática a 365 nm:

$$C_{i_0} - C_i(t) - \frac{1}{\xi} \ln \left[\frac{1 - \exp\left(-\xi \times C_{i_0}\right)}{1 - \exp\left(-\xi \times C_i(t)\right)} \right] = -\varphi_i \times I_0 \times t \quad \xi = 2.303 L_{\varepsilon_i}$$
(4.66)



Figura4.42. Fotolisis de PAHs. Determinación del rendimiento cuántico.

En la expresión (4.66), C_i es la concentración del compuesto i, ε es el coeficiente de absorción molar de la especie i, L es el camino de radiación, ϕ_i el rendimiento cuántico e I_o la radiación incidente por unidad de volumen. La tabla 4.10 muestra los resultados obtenidos con excepción del antraceno debido a la dispersión de los datos. El valor reflejado ha sido tomado de bibliografía a 366 nm.

| РАН | φ (mol Einstein ⁻¹) | $\varepsilon \propto \phi(L \text{ cm}^{-1} \text{ Einstein}^{-1})$ |
|------------------------|---------------------------------|---|
| Acenafteno | 6.6±0.2 x 10 ⁻³ | 2.57 |
| Fenantreno | 4.1±0.5 x10 ⁻⁵ | 0.30 |
| Fluoranteno | 5.7±0.7x 10 ⁻⁴ | 2.45 |
| Antraceno ^a | $3.0 \ge 10^{-3}$ | 3.85 |

Tabla 4.10. Rendimiento cuántico de PAHs a 365 nm.

^a Tomado de Chen y colaboradores (Chen y col., 2000).

No existen demasiadas referencias bibliográficas que recojan el valor de rendimiento cuántico de PAHs a 365 nm. En la tabla 4.11 que se muestra, tomado de Chen y colaboradores (2000), se aprecia una gran discordancia con relación al valor de φ para el fenantreno si bien se obtiene un dato similar en el caso del fluoranteno cuando se hace una media de longitudes de onda 313-366 nm. En este punto hay que añadir que los datos tabulados no deben compararse de forma directa con los valores reportados en este estudio puesto que el rendimiento cuántico del fenantreno fue calculado en una mezcla metanol – agua no reportando la influencia del alcohol en dicha determinación (el metanol podría actuar como inhibidor de radicales libres).

| N _o PAHs | | γ(mol Einstein ⁻¹) | Model(1) | | | Model(2) | | |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------|-----------------|----------------------|-----------|-----------------|
| | | (obs) ^a | γ(Pred) ³ | Diff | SE ^k | γ(Pred) ^γ | Diff | SE ^k |
| 1 | Naphtalene | 0,015 ^{bc} | 0,012 | 0,080 | 0,152 | 0,012 | 0,098 | 0,126 |
| 2 | 1- Methylnaphtalene | 0,018 ^{bc} | 0,0 08 | 0,340 | 0,140 | 0,013 | 0,156 | 0,130 |
| 3 | 1-Methylnaphtalene | 0,0053 ^{bc} | 0,0111 | -0,320 | 0,141 | 0,0119 | -0,353 | 0,126 |
| 4 | Phenanthrene | 0,010 ^{bch} | 0,005 | 0,301 | 0,093 | 0,06 | 0,219 | 0,083 |
| 5 | Anthracene | 0,003 ^{bd} | 0,005 | -0,200 | 0,093 | 0,004 | -0,116 | 0,079 |
| 6 | 9-Methylanthracene | 0,0075 ^{bd} | 0,0044 | 0,229 | 0,100 | 0,0037 | 0,311 | 0,080 |
| 7 | 9,10- Dimethylanthracene | 0,004 ^{bd} | 0,008 | -0,277 | 0,148 | 0,003 | 0,119 | 0,088 |
| 8 | Pyrene | 0,0021° | 0,0022 | -0,021 | 0,090 | 0,0032 | -0,180 | 0,085 |
| 9 | Fluoranthene | 0,00012 ^{bc} | 0,00016 | -0,137 | 0,245 | 0,00356 | -1,473 | 0,081 |
| | | 0,000002 ^{bd} | | 0,221 | | | | |
| 10 | Chrysene | 0,003 ^{bch} | 0,002 | 0,993 | 0,099 | 0,03 | 0,001 | 0,092 |
| 11 | Naphthacene | 0,013 ^{bfh} | 0,001 | 0,275 | 0,147 | 0,002 | 0,923 | 0,134 |
| 12 | Benz(a)anthracene | 0,0033 ^g | 0,0018 | 0,029 | 0,114 | 0,0023 | 0,159 | 0,104 |
| 13 | Benz(a)pyrene | 0,00089 ^g | 0,00083 | | 0,159 | 0,00139 | -0,194 | 0,144 |
| 14 | Diphenyl | | 0,00857 | | 0,124 | 0,00914 | | 0,106 |
| 15 | 1- Methylphenanthrene | | 0,00243 | | 0,101 | 0,00665 | | 0,087 |
| 16 | 2- Methylphenanthrene | | 0,00364 | | 0,092 | 0,00614 | | 0,084 |
| 17 | 3- Methylphenanthrene | | 0.00375 | | 0,087 | 0,00573 | · · · · · | 0,081 |
| 18 | 9-Phenylanthracene | | 0,000834 | | 0,149 | 0,00166 | | 0,129 |
| 19 | Perylene | | 0,000986 | | 0,165 | 0,00129 | | 0,150 |
| 20 | Dibenz(a)anthracene | | 0,000597 | | 0,166 | 0,00134 | | 0,147 |

Tabla 4.11. Rendimientos cuánticos de PAHs (Chen y col. 2000).

^aObs, Observed values.

^b Zepp and Schlotzhaues (1979).

^c Deteermined at a wavelength of 313 nm.

^d Determined at a wavelength of 366 nm.

^e The average value of 313 nm and 366 nm.

^f Determined at wavelength of 436 nm.

^g Smith et al. 1973.

^h The molar absorptivities of these PAHs were obtained in 50% water-methanol.

 i The γ values predicted by the models.

ⁱ Diff, $\log \gamma$ (observed)- $\log \gamma$ (predicted).

 k The standar error (SE) values for the predicted $\log\gamma$ values.

La fotoactividad de los PAHs se evalúa mediante el producto del coeficiente de extinción molar y el rendimiento cuántico que expresa verdaderamente la capacidad de una sustancia de ser transformada en una reacción de fotolisis. Los datos muestran una fotoactividad similar de acenafteno, antraceno y fluoranteno, siendo el compuesto más recalcitrante el fenantreno. En el trabajo de Chen y colaboradores (*2001*) se comparan los valores de vida media de diversos PAH bajo fotolisis con luz solar. En este trabajo se reporta una vida media de antraceno de 0.75 horas en comparación a 8.4 horas correspondientes al fenantreno, o lo que es lo mismo una fotoreactividad del primero 11 veces superior del primero con respecto al segundo, valor similar al obtenido en este estudio de 12.8. Sin embargo, este mismo estudio sugiere una reactividad para el fluoranteno muy inferior al dato obtenido en la presente memoria reportando un valor de 21 h para la vida media de este hidrocarburo.

El proceso de fotolisis está influido por numerosas variables, entre otras por la presencia de otros compuestos en el medio de reacción que pudieran inhibir o promover la presencia de especies fotoactivas. Así pues, es de esperar que la presencia simultánea de PAHs en solución pudiera dar lugar a comportamientos diferentes a los observados en experimentos de fotolisis individuales.

La figura 4.43 muestra los resultados de conversión obtenidos al cabo de 90 minutos de fotolisis de una mezcla conteniendo acenafteno, fenantreno, fluoranteno y antraceno.

173

En líneas generales se observa una disminución de la conversión de los hidrocarburos con respecto a los correspondientes experimentos individuales lo cual resulta lógico al aparecer la competencia por la radiación incidente.

En cualquier caso se comprueba que la fotolisis a 365 nm no parece ser una opción adecuada para el tratamiento de esta familia de compuestos y que por tanto se requieren tecnologías más avanzadas para su correcta eliminación tanto en tiempo como en extensión. El siguiente sistema que se ha utilizado en la presente tesis doctoral es la fotocatálisis en presencia de diversos sólidos que actúan como semicondutores y que por tanto son capaces de acelerar la degradación de compuestos mediante la generación de pares hueco-electrón.



Figura 4.43. Fotolisis de PAH. Experimentos de fotolisis simultánea de PAHs.
4.4. Fotocatálisis de hidrocarburo aromáticos polinucleares.

4.4.1. Fotocatálisis de PAHs individuales.

En primera instancia se desarrollaron experimentos de fotocatálisis de hidrocarburos en disoluciones individuales de los mismos. Para ello se utilizó un fotocatalizador sintetizado en el laboratorio y denominado BiOI/TiO₂/0.5 cuya síntesis está descrita en la sección experimental. Por razones comparativas se realizaron experimentos similares en presencia del ampliamente conocido P-25 de Degussa.

La figura 4.44 muestra los resultados de fotocatálisis de acenafteno así como la isoterma de adsorción determinada sobre BiOI/TiO2/0.5. A la vista de los resultados de la isoterma se observa un perfil S4 con una zona cóncava inicial y dos escalones. Las isotermas tipo S son normalmente debidas a la existencia de fuerzas atractivas soluto-soluto que conllevan una adsorción cooperativa o bien a la inhibición de la misma por reacciones competitivas en disolución (ej, existencia de agentes complejantes en adsorción de metales). En el caso que ocupa, parece ser la primera razón la responsable de este perfil S4 (*Hinz, 2001*).

Un tipo de isoterma que puede describir este perfil S4 es la propuesta a continuación que es una ecuación resultante de la combinación de la ecuación general de Langmuir Freundlich y de la función racional de adsorción en dos sitios de Langmuir:

$$q = Q_{max} \left[\frac{K_{d_1} C_e^{b_1}}{1 + K_{d_1} C_e^{b_1}} + \frac{K_{d_2} C_e^{b_2}}{1 + K_{d_2} C_e^{b_2}} \right]$$
(4.67)

Donde q es la concentración en equilibrio de PAH en el sólido (mg g⁻¹), y C_e la concentración de equilibrio en agua (mg L⁻¹). El resto de parámetros son constantes del modelo de isoterma. En cualquier caso, el estudio de las isotermas queda fuera del alcance de esta tesis y es por ello que no se ha profundizado en la modelización de las mismas.



De la figura 4.43 se observa como el proceso de fotocatálisis mejora de manera notable la conversión de acenafteno en comparación a la fotolisis simple, alcanzando conversiones prácticamente del 100% en 90 ó 200 minutos dependiendo del catalizador utilizado. En este sentido es de destacar la mayor fotoactividad del catalizador comercial P-25 en comparación a los resultados obtenidos con el sólido sintetizado en laboratorio. No obstante lo anterior, habría que añadir que el fotocatalizador BiOI/TiO₂/0.5 presenta unas mejores características de sedimentación y separación que el P-25 lo cual es de suma importancia a la hora del escalado y una potencial aplicación a nivel piloto-industrial.



Figura 4.44. Fotocatálisis de acenafteno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{Acenafteno} = 2.4 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. $BiOI/TiO_2/0.5$, \bullet P-25.

En la figura 4.45 se muestran los resultados obtenidos para la fotocatálisis de fenantreno así como su isoterma de adsorción sobre el catalizador de laboratorio.



Figura 4.45. Fotocatálisis de fenantreno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{Fenantreno} = 0.5 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. $BiOI/TiO_2/0.5$, \bullet P-25.

A la vista de los resultados se confirma la baja afinidad del catalizador en la adsorción de PAHs, debido esencialmente a la ausencia de microporos y por tanto baja área superficial. De nuevo se obtiene una isoterma tipo S y una vez más, el catalizador P-25 presenta una actividad muy superior al BiOI/TiO₂/0.5. En este último caso, la fotocatálisis es incapaz incluso de eliminar el hidrocarburo, acumulándose en el medio de reacción para una conversión aproximada del 50%. Por el contrario, el dióxido de titanio Degussa P-25 elimina el fenantreno presente en disolución en algo más de una hora de exposición.



Figura 4.46. Fotocatálisis de fluoranteno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{Fluoranteno} = 0.1 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. $BiOI/TiO_2/0.5$, \bullet P-25.

Ambos catalizadores mostraron una actividad similar a la hora de degradar el fluoranteno (figura 4.46), necesitando algo más de 100 minutos para degradar 0.1 ppm de este compuesto, mientras que en el caso del antraceno fue precisamente el catalizador BiOI/TiO₂/0.5 el que presentó una eficacia mayor que la Degussa P-25 (figura 4.47). En referencia a la eliminación de antraceno es necesario destacar el hecho de que es el único de los 4 PAHs estudiados que presenta un perfil de adsorción diferente, en concreto un tipo H4 con perfil convexo para valores bajos de concentración de equilibrio. Así mismo, no debe pasarse por alto el grado de adsorción de este compuesto sobre el catalizador antes de iniciarse la fotocatálisis que alcanza valores en el entorno del 40-50 %. En los experimentos en presencia de Degussa P-25 se observa una inhibición del proceso de degradación tras la

primera hora de fotocatálisis, algo similar a lo acontecido para el fenantreno cuando fue el $BiOI/TiO_2/0.5$ el catalizador empleado.



Figura 4.47. Fotocatálisis de antraceno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{Fluoranteno} = 0.025 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. $BiOI/TiO_2/0.5$, \bullet P-25.

Al igual que el proceso de fotolisis simple, la presencia de diferentes compuestos de forma simultánea puede conllevar una inhibición o aceleración en la degradación de los compuestos individuales. Así pues, se realizaron una serie de experimentos de fotocatalisis de los 4 PAHs de forma simultánea en presencia de diversos catalizadores donde además se varió la relación de síntesis Bi:Ti.

4.4.2. Fotocatálisis de PAHs de forma simultánea.

En la figura 4.48 se muestran los resultados de fotocatálisis simultánea correspondientes a los perfiles de concentración normalizada de acenafteno. Los resultados obtenidos confirman la superior actividad del catalizador comercial con respecto al resto de fotocatalizadores testados. No obstante lo anterior, dos de los sólidos sintetizados en el laboratorio presentaron una actividad similar al P-25 al cabo de 90 minutos, en concreto el fotocatalizador con mayor proporción de Bi con respecto al Ti y el de menor relación. El

oxiyoduro de bismuto al igual que el $BiOI/TiO_2/0.5$ se mostraron ineficaces a la hora de eliminar el acenafteno del medio de reacción.



Figura 4.48. Fotocatálisis de PAHs. Evolución de la concentración normalizada de acenafteno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/b$, $C_{Acenafteno} = 2.4 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. • P25, • BiOI puro, VBiOI/TiO₂/0.25, • BiOI/TiO₂/0.75, • BiOI/TiO₂/0.5.

Si se comparan los resultados de degradación de acenafteno en presencia y ausencia del resto de PAH se comprueba como la influencia de los otros tres hidrocarburos es mínima cuando el proceso fotolítico se hace en presencia de Degussa P-25.

En el caso del fenantreno (figura 4.49) los resultados son similares a los anteriormente comentados en el sentido de la mayor actividad del catalizador P-25, si bien, se observa un periodo de estancamiento o inhibición del proceso a partir de la hora de reacción con una conversión máxima de aproximadamente un 80%. De entre los restantes catalizadores usados el que condujo a los mejores resultados en términos de conversión del hidrocarburo fue el sintetizado con menor relación Bi:Ti aunque la conversión se mantuvo en el entorno del 35%, un valor demasiado bajo como para considerar este sólido un catalizador aceptable y con potencial de uso.

Un comportamiento opuesto al observado hasta ahora se encontró al analizar los perfiles de degradación de fluoranteno (figura 4.50). En el caso particular de este hidrocarburo el dióxido de titanio puro P-25 mostró un periodo de inducción inicial de aproximadamente una hora que produjo un retraso en su conversión al compararlo con los resultados obtenidos para el resto de catalizadores usados. El catalizador BiOI/TiO₂/0.75 fue capaz de eliminar el Fluoranteno de la disolución en tan solo 30 minutos, disminuyendo la actividad conforme lo hace la relación Bi:Ti del catalizador. Es de destacar la elevada actividad del BiOI si bien esta viene precedida de un alto porcentaje de adsorción entorno al 50%.



Figura 4.49. Fotocatálisis de PAHs. Evolución de la concentración normalizada de fenantreno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{\text{Fenantreno}} = 1.1 \text{ ppm}$, $C_{Cat} = 0.5 \text{ g} L^{-1}$. • P25, • BiOI puro, \forall BiOI/TiO₂/0.25, • BiOI/TiO₂/0.75, \blacktriangle BiOI/TiO₂/0.5.



Figura 4.50. Fotocatálisis de PAHs. Evolución de la concentración normalizada de fluoranteno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/b$, $C_{Fluoranteno} = 0.18 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. • P25, • BiOI puro, \forall BiOI/TiO₂/0.25, • BiOI/TiO₂/0.75, \blacktriangle BiOI/TiO₂/0.5.

Por último se analiza el comportamiento del antraceno en presencia de los catalizadores en estudio.



Figura 4.51. Fotocatálisis de PAHs. Evolución de la concentración normalizada de antraceno. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{Antraceno} = 0.03 ppm$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. • P25, • BiOI puro, VBiOI/TiO₂/0.25, • BiOI/TiO₂/0.75, ▲ BiOI/TiO₂/0.5.

De nuevo, de forma similar a como ocurriera en los experimentos individuales, el antraceno se caracteriza por ser adsorbido de manera ostensible en los casos de BiOI puro y del catalizador con mayor contenido en Bi, lo que conlleva una eliminación total de este compuesto de la matriz acuosa en menos de 40 minutos. Se observa un periodo de inducción al utilizar el dióxido de titanio P-25 para alcanzar una conversión final de aproximadamente 80% al cabo de hora y media de tratamiento.

A la vista de los resultados descritos anteriormente se concluye que no existe una tendencia clara en cuanto a la efectividad de los diferentes catalizadores usados en este estudio. Así pues, parece que el dióxido de titanio puro P-25 presenta una elevada actividad a la hora de eliminar el acenafteno y el fenantreno del medio mientras que fluoranteno y antraceno son eliminados de manera más efectiva en presencia de BiOI puro que de TiO₂. Basándose en estos hechos se decidió finalmente sintetizar un nuevo catalizador que fuera una mezcla física de ambos catalizadores y que se denominó BiOI/TiO₂/1:1 indicando los dos últimos dígitos cantidades en peso iguales de ambos compuestos.



Figura 4.52. Fotocatálisis de PAHs. V = 1L, $Q_{02} = 30 L/h$, $C_{Cat} = 0.5 g L^{-1}$. \circ P25, Δ BiOI, \bullet BiOI/TiO₂/1:1 (valores medios de experimentos por triplicado representados por x).

La figura 4.52 muestra los resultados obtenidos en la fotocatálisis heterogénea de los 4 PAHs tratados de forma simultánea. Como regla general, con la excepción del fluoranteno, el nuevo catalizador testado no mejora los resultados obtenidos hasta ahora. Es más, en los casos de fenantreno y antraceno se obtienen conversiones más bajas con respecto a la fotoactividad del P-25.

En base a los pobres resultados obtenidos se decidió cambiar la estrategia de tratamiento añadiendo un promotor de radicales al medio de reacción. En este caso se decidió utilizar monopersulfato potásico como fuente de radicales. Además, esta molécula por sí sola también puede actuar como oxidante de forma similar a como lo hace el peróxido de hidrógeno. Para ello, en primer lugar, dada la falta de información en bibliografía de la fotodescomposición catalítica de monopersulfato (OXONE) en presencia de luz a 365 nm, se realizó un estudio previo de este sistema.

4.5. Fotocatalisis de OXONE® en presencia de radiación de 365 nm.

El empleo de radiación en la descomposición de OXONE ha sido recogido en varios artículos científicos a lo largo de estos últimos años. No obstante lo anterior, la mayor parte de trabajos han sido realizados en presencia de radiación ultravioleta C, principalmete radiación de 254 nm emitida por lámparas de mercurio de baja presión, (*Anipsitakis y Dionysion, 2004; Yang y col., 2010; Guan y col., 2011*). En estas condiciones el monopersulfato potásico (OXONE) muestra un rendimiento cuántico superior a la unidad debido al desarrollo de reacciones radicálicas que provocan la descomposición de más de una molécula de monopersulfato por fotón absorbido, (*Rivas y col., 2010*).

No se encuentran en bibliografía datos sobre la posible descomposición de OXONE en presencia de longitudes de onda menos energéticas. Así pues, se realizó un primer experimento de fotolisis en ausencia de fotocatalizadores para comprobar si el OXONE podía ser descompuesto bien por la luz negra utilizada en este estudio, bien por el calor generado por las lámparas situadas alrededor del reactor. En este experimento se comprobó como la concentración de monopersulfato permaneció prácticamente constante durante todo el periodo de reacción lo que confirma por un lado que el calor desprendido por las lámparas no es suficiente para inducir la descomposición térmica del OXONE, y por otro, que la luz negra no es absorbida por este promotor de radicales. Este último hecho fue confirmado mediante un barrido efectuado en el rango 200-800 nm donde se constata como a partir de 300 nm el HSO₅⁻ no presenta absorción de luz apreciable (figura 4.53)



Figura 4.53. Espectro de absorción de radiación de monopersulfato potásico.

La fotocatálisis es un proceso por el cual un fotocatalizador absorbe radiación generando especies capaces de oxidar/reducir la materia orgánica e inorgánica presente en el medio de reacción. La adición de promotores de radicales en general mejora el proceso ya que estos absorben radiación incrementando la cantidad de radicales disponibles para los procesos de transformación de contaminantes. Así mismo reducen el porcentaje de recombinación e⁻hole⁺ que conlleva a una ineficiente absorción de luz.

En este proyecto se decidió por tanto realizar un estudio del comportamiento de uno de estos promotores (OXONE) en los procesos fotocatalíticos con objeto de poder ser utilizado en la eliminación de microcontaminantes acuosos, en concreto los PAHs. Para ello se han llevado a cabo varias series experimentales estudiando la influencia de los principales parámetros de operación.

4.5.1 Influencia de la cantidad de dióxido de titanio en la descomposición de Oxone®.

En esta serie experimental se varió la cantidad de fotocatalizador en el rango de 0.05 - 1.00 g L⁻¹, manteniendo el resto de variables de operación constantes. En la figura 4.54 se muestran los resultados obtenidos.



Figura 4.54. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 3.1, $C_{OXONE} = 1.8 \times 10^{-3}$ M, C_{TiO2} (g L⁻¹): •, 0.05; •, 0.1; \bigstar , 0.2; \blacktriangledown , 0.3: 0, 0.5; \Box , 0.7; \varDelta , 0.9; ∇ , 1.0.

Tal como se aprecia en la figura, la concentración de fotocatalizador ejerció un efecto positivo en la velocidad de descomposición de OXONE incrementando la conversión final tras 120 min de reacción desde aproximadamente un 40% para el experimento realizado con 0.05 g L⁻¹ de titanio hasta un valor por encima del 90% para los experimentos realizados con concentraciones superiores a 0.5 g L⁻¹. El efecto de la concentración de fotocatalizador se hace más patente cuando se ensayan bajas concentraciones del mismo, en el rango 0.05-0.3 g L⁻¹. Por el contrario, la serie de experimentos realizados con concentraciones superiores a 0.5 g L⁻¹ apenas produjo diferencias significativas entre los distintos ensayos. Este comportamiento es típico de los sistemas fotocatalíticos donde la velocidad de reacción de los compuestos presentes en el medio aumenta conforme lo hace la concentración de fotocatalizador hasta alcanzar un óptimo a partir del cual dicha velocidad se mantiene prácticamente constante, llegando incluso a reducirse si hay un exceso de fotocatalizador. En este último caso, un exceso de fotocatalizador provoca un mayor "scattering" de la radiación incidente (efecto escudo), disminuvendo por tanto la cantidad de luz disponible para el proceso fotolítico, (Carp y col., 2004) Herrmann (2010) resume el efecto de los 5 parámetros más influyentes en la fotocatálisis heterogénea tal como se aprecia en la figura 4.55.



Figura 4.55. Efecto de variables de operación en fotocatálisis heterogénea (Herrmann, 2010)

En la subfigura 4.55. A se observa la curva típica de velocidad de fotodescomposición (r) en función de la cantidad de fotocatalizador utilizado (m). El óptimo en concentración de fotocatalizador varía desde valores tan bajos como 0.01 g L^{-1} hasta valores por encima de los 5 g L⁻¹, dependiendo de las características del fotorreactor, tipo de reacción llevada a cabo y especialmente de la intensidad de radiación incidente, cuanto mayor es esta última, mayor es la cantidad de catalizador óptima.

En este estudio, la concentración óptima de dióxido de titanio se sitúa en las proximidades de 0.5 g L^{-1} . La presencia de un aceptor de electrones en este caso aumenta la dosis de catalizador óptima encontrada en los estudios teóricos obtenidos por MC.

4.5.2. Influencia de la concentración inicial de OXONE®.

En una segunda serie experimental se ensayó el efecto de la concentración inicial de monopersulfato en el intervalo $2 \ge 10^{-4} - 2 \ge 10^{-3}$ M.

La figura 4.56 muestra los resultados obtenidos.



Figura 4.56. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración inicial de monopersulfato. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 3.1, $C_{TiO2} = 1.0$ g L⁻¹, C_{OXONE} (M): •, 2×10^{-4} ; •, 10^{-3} ; •, 2×10^{-3} .

Tal como se observa de la figura 4.56, en el rango de concentraciones ensayado en este estudio la conversión de OXONE® depende de su concentración inicial, disminuyendo dicha conversión a medida que la cantidad inicial de promotor se aumenta.

Diversos estudios bibliográficos aplican una expresión tipo Langmuir a la cinética de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas.

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \frac{\mathbf{KC}}{1 + \mathbf{KC}} \tag{4.68}$$

Así, dependiendo de la concentración inicial se llegan a obtener pseudocinéticas de primer orden si la concentración de compuesto es muy baja (1>>KC) o bien pseudocinéticas de orden cero si la concentración es muy alta (KC>>1).

En el caso particular mostrado en la figura 4.30 no es aplicable ninguno de los dos extremos. Así, no se obedece una cinética de orden cero puesto que los puntos experimentales no se alinean alrededor de líneas rectas ni tampoco se sigue una cinética de orden uno puesto que las curvas experimentales de concentración normalizada no se superponen como es lo esperado para este tipo de cinéticas.

Con objeto de realizar un estudio semicuantitativo del proceso se ha adoptado una cinética simplificada de orden desconocido y se han aplicado el método diferencial e integral para obtener dichos órdenes:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{HSO}_{5}^{-}}}{\mathrm{d}t} = \mathrm{k}C^{\alpha}_{\mathrm{HSO}_{5}^{-}}C^{\beta}_{\mathrm{TiO}_{2}}C^{\gamma}_{\mathrm{H}^{+}} \tag{4.69}$$

En el caso específico de mantener constantes las concentraciones de catalizador y protones en la serie experimental, así como la intensidad de radiación incidente, para dicha serie se cumple:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{HSO}_{5}^{-}}}{\mathrm{d}t} = \left[\mathrm{k}C_{\mathrm{TiO}_{2}}^{\beta}C_{\mathrm{H}^{+}}^{\gamma}\right]C_{\mathrm{HSO}_{5}^{-}}^{\alpha} = \mathrm{K}_{\beta\gamma}C_{\mathrm{HSO}_{5}^{-}}^{\alpha} \tag{4.70}$$

Y tomando logaritmos:

$$\ln\left(\frac{dC_{HSO_{5}}}{dt}\right) = \ln\left(K_{\beta\gamma}\right) + \alpha \ln C_{HSO_{5}}$$
(4.71)

También integrando 4.70:

$$C_{HSO_{5}}^{1-\alpha} - C_{HSO_{5}^{0}}^{1-\alpha} = (\alpha - 1)K_{\beta_{\gamma}}t$$
(4.72)

Para usar el método diferencial, la concentración de monopersulfato fue ajustada a una expresión matemática y posteriormente diferenciada para obtener la velocidad de reacción. La representación lineal correspondiente a la ecuación 4.71 se muestra a continuación:



Figura 4.57. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración de inicial de monopersulfato. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}C$, pH = 3.1, $C_{TiO2} = 1.0 \text{ g L}^{-1}$.

El ajuste lineal de la figura 4.57 dio como resultado un orden de reacción de 0.64 ($\mathbb{R}^2 = 0.95$) correspondiente a la concentración de monopersulfato. La ordenada en el origen fue de -10.4, dando lugar a un valor de $\mathbf{K}_{\beta\gamma}$ de $3.0 \times 10^{-5} \,\mathrm{M}^{0.36} \,\mathrm{s}^{-1}$, si bien, este parámetro debe ser tomado con cautela por la fuerte variación de la ordenada en el origen con pequeños cambios en la pendiente. La obtención de parámetros cinéticos debe realizarse siempre que se pueda mediante pendientes en lugar de ordenadas en el origen.

El orden de reacción encontrado se sitúa entre los límites de 0 y 1 que muchos autores proponen tras aplicar una cinética tipo Langmuir.

El método integral de análisis cinético fue llevado a cabo mediante el uso del optimizador de EXCEL: Solver. Para ello, se hizo una estimación inicial de los parámetros α y $K_{\beta\gamma}$ minimizándose posteriormente la expresión:

$$F_{MIN} = abs \left[C_{HSO_{5}}^{1-\alpha} - C_{HSO_{5}^{0}}^{1-\alpha} - (\alpha - 1)K_{\beta_{\gamma}}t \right]$$
(4.73)
191

Mediante el método integral de análisis cinético se obtuvieron resultados similares con un orden de reacción de 0.62.

Una vez obtenido el orden de reacción con respecto al OXONE®, se puede ahora realizar un estudio similar para obtener el orden de reacción con respecto al fotocatalizador. Así, partiendo de la ecuación integrada 4.72 y tomando un valor de α fijo (0.62) se puede calcular el valor de β mediante:

$$\ln\left(K_{\beta\gamma}\right) = \beta \ln C_{\text{TiO}_2} + \ln[kC_{H^+}^{\gamma}]$$
(4.74)

En la figura 4.58 se muestra la representación lineal correspondiente a la ecuación 4.72.



Figura 4.58. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 3.1, $C_{OXONE} = 10^{-3}$ M, C_{TiO2} (g L⁻¹): •, 0.05; •, 0.1; \blacktriangle , 0.2; \lor , 0.3: o, 0.5; \Box , 0.7; \varDelta , 0.9; \lor , 1.0.

En la tabla 4.12 se muestran los resultados obtenidos para la serie experimental en que se varió la concentración de dióxido de titanio.

| C _{TiO2} (g L ⁻¹) | -Pendiente (x10 ⁵) | K _{βγ} | \mathbf{R}^2 |
|--|--------------------------------|-----------------|----------------|
| 0.05 | 3.61 | 9.50 | 0.99 |
| 0.1 | 4.82 | 12.68 | 0.99 |
| 0.2 | 6.79 | 17.87 | 0.98 |
| 0.3 | 9.27 | 24.39 | 0.97 |
| 0.5 | 11.5 | 30.26 | 0.99 |
| 0.7 | 12.5 | 32.89 | 0.99 |
| 0.9 | 13.8 | 36.32 | 0.99 |
| 1.0 | 14.7 | 38.68 | 0.99 |

Tabla 4.12. Valores de $K_{\beta\gamma}$ para experimentos llevados a cabo a diferente concentración de fotocatalizador.

En la figura 4.59 se muestra la representación lineal de la ecuación 4.74.

El ajuste por mínimos cuadrados de la representación lineal condujo a un valor del orden de reacción para la concentración de titanio de $\beta = 0.48$ con un $R^2 > 0.99$.

El orden de reacción calculado anteriormente debe ser considerado en las condiciones de operación específicas aplicadas en este estudio. Podría esperarse que concentraciones superiores den lugar a órdenes de reacción inferiores e incluso negativos debido al efecto escudo anteriormente citado.

La dependencia de la eficacia de reacción con respecto a la concentración de fotocatalizador se analiza de forma teórica en el modelo de radiación expuesto anteriormente. La influencia del catalizador es función de la geometría del reactor, el tipo de reacción llevada a cabo como por ejemplo la presencia de radicales libres, el papel jugado por el oxígeno disuelto, etc.



Figura 4.59. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 3.1, $C_{OXONE} = 10^{-3}$ M

4.5.3. Influencia del pH inicial.

El efecto del pH en las reacciones donde participa el OXONE® es significativo. Este parámetro influye en las propiedades superficiales del dióxido de titanio y por tanto en la adsorción de compuestos sobre su superficie. Así mismo influye en la disociación de especies orgánicas e inorgánicas lo que a su vez repercute de nuevo en el proceso de adsorción y en la reactividad. También en la literatura especializada se propone la reacción de los radicales sulfato con iones hidroxilo para generar radicales hidroxilo como la causante de una mayor eficacia del pH alcalino en la eficacia del sistema UV/OXONE®. Si bien, este último punto parece poco probable dada la similitud en reactividad de ambas especies.

En esta tesis se ha llevado a cabo una serie experimental donde se ha ajustado el pH inicial de fotocatálisis sin añadir tampones al medio, es decir, permitiendo la libre evolución del pH de reacción a lo largo de la misma.

Se han ensayado valores de pH en el rango 3.2 -12.0, manteniendo el resto de variables de operación constantes. Los resultados se muestran en la figurar 4.60.



Figura 4.60. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia del pH inicial de reacción. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, $C_{OXONE} = 10^{-3}$ M, $C_{TiO2} 1.0$ g L⁻¹, pH: •, 3.10; •, 4.25; \blacktriangle , 6.85; \blacktriangledown , 9.28, \blacklozenge , 11.95

La figura 4.60 muestra como el pH de reacción apenas tiene influencia sobre la cinética de descomposición de OXONE® exceptuando el experimento realizado a pH próximo a 12.

Tal como se apuntaba anteriormente, el pH de reacción resulta un parámetro crucial en reacciones donde participa el monopersulfato potásico, obteniéndose valores de eficacia superiores conforme las condiciones del medio son más básicas (*Rivas y col., 2012*).

En este estudio la tendencia parece ser la misma, sin embargo no se aprecian diferencias en la serie experimental realizada entre pH 3.1 y pH 9.3. Esto es debido a que no se utilizaron tampones de pH en los diferentes ensayos, lo que trajo como consecuencia que el valor de este parámetro descendiese de manera inmediata en los primeros 5 minutos de reacción hasta valores de 3.1-3.3, es decir que las reacciones de descomposición de OXONE® se llevaron a cabo a pH próximo a tres en la mayor parte del tiempo. Sólo el experimento

ajustado inicialmente a pH 12 mantuvo este valor a lo largo de todo el periodo de reacción. En este punto hay que significar que dada la segunda constante de disociación del ácido de Caro, el monopersulfato se encuentra en la forma $SO_5^=$ para pH>11, en estas condiciones la descomposición espontánea hasta peróxido de hidrógeno puede producirse de forma significativa (*Furman y col., 2010*).

Para estudiar el verdadero efecto del pH de reacción se debería mantener el valor del mismo mediante ajuste continuo con NaOH o bien mediante el uso de tampones inorgánicos, si bien, en este último caso la presencia de estas sustancias podría alterar el proceso de descomposición de OXONE® al interactuar con los radicales libres generados (por ejemplo, los fosfatos o carbonatos pueden reaccionar con los radicales libres hidroxilo o sulfato).

4.5.4. Influencia de inhibidores de radicales.

En esta tesis se han utilizado tres inhibidores de radicales, dos de tipo orgánico y uno de naturaleza inorgánica.

Terc-butanol es un alcohol terciario (t-BuOH) que se utiliza normalmente en experimentos de inhibición de radicales hidroxilo. Las constantes de reacción de t-BuOH con los radicales hidroxilo y sulfato son $6x10^8$ y $4x10^5$ M⁻¹ s⁻¹, respectivamente. El metanol también se utiliza con asiduidad por su capacidad de atrapar radicales libres, en este caso las constantes toman valores de $9.7x10^8$ y $3.2x10^6$ M⁻¹ s⁻¹ para las reacciones antes mencionadas.

Por último, los carbonatos también reaccionan con ambos radicales con constantes de reacción parecidas, $8.5 \text{ y } 9.1 \text{x} 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ correspondientes a la reacción con los radicales hidroxilo y sulfato, respectivamente.

La figura 4.61 muestra los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.



Figura 4.61. Descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la adición de inbibidores de radicales. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}C$, pH = 3.1, $C_{OXONE} = 3.2 \times 10^{4} \text{ M}$, $C_{TFO2} = 1.0 \text{ g L}^{-1.0}$, experimentos desarrollados a pH inferior a 12; \Box , experimento desarrollado a pH 12; \blacktriangle , t-BuOH 0.01 M; \bigtriangledown , metanol 0.01 M; \blacklozenge , HCO5⁻ 0.01 M (pH = 10.6).

Tal como se aprecia en la figura, la presencia de inhibidores de radicales orgánicos apenas tiene influencia en la velocidad de desaparición de OXONE® lo que sugiere que el proceso de descomposición pudiera ser una reacción llevada a cabo principalmente en la superficie del fotocatalizador.

Por otro lado, el experimento realizado en presencia de carbonatos conllevó una subida del pH de reacción hasta 10.6, valor que se mantuvo durante todo el proceso. Como consecuencia de ello, la curva de desaparición de OXONE® fue similar a la obtenida en ausencia de carbonatos pero realizada a pH constante de 12. Así pues, parece ser que la presencia de carbonatos tampoco influye en la cinética de descomposición de OXONE® si esta es llevada a cabo en las mismas condiciones de pH.

197

4.5.5. Propuesta de un mecanismo simple de reacciones.

Los resultados experimentales obtenidos indican que el proceso de fotocatálisis de OXONE® es principalmente un fenómeno superficial que pudiera obedecer una cinética de tipo Langmuir. Así mismo, experimentos realizados con diferente concentración de catalizador apuntan a un orden de reacción 0.5 con respecto al sólido. Basándose en estos hechos se propone el siguiente mecanismo de reacciones que podrían explicar los resultados empíricos:

$$\operatorname{TiO}_{2} \xrightarrow{h_{0}} e^{-} + h^{+} \qquad r_{g}$$

$$(4.75)$$

 $e^{-}+h^{+}\longrightarrow$ heat k_{T} (4.76)

$$e^{-}+O_2 \longrightarrow O_2^{o-}$$
 k_{trapping} (4.77)

$$h^+ + H_2O \longrightarrow HO^{\circ}(ads) k_{hole}$$
 (4.78)

$$HO^{\circ}(ads) + HSO_{5}^{-}(ads) \longrightarrow SO_{4}^{\circ-}(ads)? \qquad k_{decomp} \qquad (4.79)$$

La ecuación 4.75 representa la generación (r_g) de electrones y huecos positivos. Esta generación es dependiente de la intensidad de la radiación empleada, longitud de onda, características del reactor, concentración de fotocatalizador, etc. En este proyecto se ha adoptado una expresión como la propuesta por Marugán y colaboradores para reactores en slurry (*Marugán y col., 2011*):

$$r_{g} = \frac{\varphi OVRPA}{S_{TiO_2}C_{TiO_2}} = \frac{\zeta}{C_{TiO_2}}$$
(4.80)

Donde φ es el rendimiento cuántico, OVRPA es la velocidad volumétrica de absorción de fotones (*overall volumetric rate of photon absorption*) y S_{TiO2} y C_{TiO2} la superficie específica y concentración de dióxido de titanio respectivamente. Los tres primeros parámetros pueden unificarse en una constante ζ .

Aplicando la hipótesis de estado estacionario a electrones y huecos:

$$C_{e^{-}} = \frac{r_g}{K_T C_h + k_{trapping} C_{O_2}}$$
(4.81)

$$C_{h^{+}} = \frac{r_{g}}{k_{T}C_{e^{-}} + k_{hole}C_{H_{2}O}}$$
(4.82)

Sustituyendo 4.81 en 4.82:

$$C_{h^+} = \frac{r_g}{k_T \frac{r_g}{k_T C_{h^+} + k_{trapping} C_{O_2}} + k_{hole} C_{H_2O}}$$
(4.83)

Reordenando:

$$C_{h^{+}} = \frac{k_{trapping}C_{O_2}}{2k_T} \left[-1\sqrt{1 + \frac{4k_Tr_g}{k_{trapping}k_{hole}C_{H_2O}C_{O_2}}} \right]$$
(4.84)

Unificando constantes:

$$C_{h^+} = k \left[-1 + \sqrt{1 + \frac{\lambda}{C_{\text{TiO}_2}}} \right]$$
(4.85)

.

Donde:

$$\frac{k_{trapping}C_{O_2}}{2k_T} = k$$

$$\lambda = \frac{4k_T\zeta}{k_{trapping}k_{hole}C_{H_2O}C_{O_2}}$$
(4.86)

Por otro lado, la adsorción de monopersulfato potásico se produce siguiendo el equilibrio:

$$K_{ads} = \frac{C_{HSO_{5}(ads)}}{C_{HSO_{5}}C_{TIO_{2}}^{vacantes}}$$
(4.87)

El número total de sitios de adsorción en el dióxido de titanio es proporcional a su concentración y se distribuye entre sitios vacantes y no vacantes:

$$\theta \times C_{\text{TiO}_2} = C_{\text{HSO}_5^-(\text{ads})} + C_{\text{TiO}_2}^{\text{vacantes}}$$
(4.88)

Despejando de 4.87 y sustituyendo en 4.88:

199

$$\theta \times C_{\text{TiO}_2} = C_{\text{HSO}_5^-(\text{ads})} + \frac{C_{\text{HSO}_5^-(\text{ads})}}{C_{\text{HSO}_5^-}K_{\text{ads}}}$$
(4.89)

$$C_{\text{HSO}_{5}^{-}(\text{ads})} = \theta \times C_{\text{TiO}_{2}} \frac{C_{\text{HSO}_{5}^{-}} K_{\text{ads}}}{1 + C_{\text{HSO}_{5}^{-}} K_{\text{ads}}}$$
(4.90)

Finalmente,

$$-\frac{d_{C_{HSO_{5}^{-}}}}{dt} = k_{decomp}C_{HSO_{5}^{-}(ads)}C_{HO} = k_{decomp}\theta \times C_{TiO_{2}}\frac{C_{HSO_{5}^{-}K_{ads}}}{1+C_{HSO_{5}^{-}K_{ads}}} \times k_{hole}C_{h}+C_{H_{2}O}$$

$$(4.91)$$

$$-\frac{d_{C_{HSO_{5}^{-}}}}{dt} = k_{decomp}\theta \times C_{TiO_{2}}\frac{C_{HSO_{5}^{-}}K_{ads}}{1+C_{HSO_{5}^{-}}K_{ads}} \times k_{hole} \times k_{C_{H_{2}O}}\left[-1 + \sqrt{1 + \frac{\lambda}{C_{TiO_{2}}}}\right]$$

$$(4.92)$$

En el caso límite en el que se use una intensidad de radiación elevada, como podría suponerse, en esta tesis, donde se han utilizado 4 lámparas de luz negra, se puede hacer la siguiente simplificación:

$$\sqrt{\frac{\lambda}{C_{\text{TiO}_2}}} \gg 1 \tag{4.93}$$

Simplificando:

$$-\frac{dC_{HSO_{5}^{-}}}{dt} = k_{obs} C_{TiO_{2}}^{0.5} \frac{C_{HSO_{5}^{-}}K_{ads}}{1 + C_{HSO_{5}^{-}}K_{ads}}$$
(4.94)

La ecuación 4.94 muestra un orden de reacción 0.5 con respecto a la concentración de catalizador, coincidente con el valor de 0.48 encontrado de forma experimental. Además, el orden de reacción con respecto al monopersulfato se encuentra entre 0 y 1 dependiendo de las condiciones de operación, también coincidente con los hechos experimentales.

Un proceso de optimización llevado a cabo mediante los experimentos realizados con una concentración de TiO₂ de 1.0 g L⁻¹ variando la concentración inicial de monopersulfato permite obtener una aproximación numérica de los valores de k_{obs} y K_{ads} . El proceso se lleva a cabo utilizando el addin de EXCEL "Solver" que minimiza las diferencias cuadradas entre valores experimentales y calculados a partir de la ecuación 4.94 variando los parámetros desconocidos k_{obs} y K_{ads} . Obviamente el valor de los parámetro cinéticos debe tomarse con precaución puesto que derivan de un simple ajuste matemático, el cual a su vez depende de las estimaciones iniciales de partida.

La figura 4.62 muestra la evolución teórica de la concentración normalizada de monopersulfato potásico en función de la concentración inicial del mismo. Los valores de k_{obs} y K_{ads} utilizados para la simulación fueron $9x10^{-5}$ molL^{-0.5}g^{-0.5}min⁻¹ y 375 M⁻¹, respectivamente.



Figura 4.62. Simulación numérica de la descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración inicial de monopersulfato. Condiciones de la simulación: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 3.1, $C_{TiO2} = 1.0$ g L⁻¹, $k_{obs} = 9 \times 10^{-5}$ molL^{-0.5}g^{-0.5}min⁻¹, y K_{ads} = 375 M⁻¹. (Figura derecha = perfiles teóricos específicos (línea discontinua) para las reacciones mostradas en la figura 5.56).

En la representación de la parte derecha de la figura 4.62 se muestra el perfil teórico de la concentración remanente normalizada de monopersulfato potásico en función del tiempo para los datos experimentales recogidos en la figura 4.56. Tal como se observa el

mecanismo propuesto representa de forma aceptable los datos empíricos obtenidos en este trabajo de investigación. En la figura izquierda se muestra la influencia teórica de la concentración inicial del OXONE®.

En la figura 4.63 se muestran los perfiles teóricos obtenidos para diferentes concentraciones de dióxido de titanio manteniendo constantes el resto de parámetros de operación. En la representación adyacente se comparan los resultados específicos recogidos en la figura 4.54 para concentraciones crecientes de dióxido de titanio desde 0.05 hasta 0.7 g L⁻¹. De nuevo se observa como el mecanismo de reacciones propuesto simula de forma aceptable los datos experimentales obtenidos bajo diferentes condiciones de operación.



Figura 4.63 Simulación numérica de la descomposición fotocatalítica de OXONE® en presencia de luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones de la simulación: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 3.1, $C_{OXONE} = 1.8 \times 10^{-3}$ M, $k_{obs} = 9 \times 10^{-5}$ molL^{-0.5}g^{0.5}min⁻¹ y K_{ads} = 375 M⁻¹. (Figura derecha = perfiles teóricos específicos (línea discontinua) para las reacciones mostradas en la figura 5.13).

Una vez estudiada la descomposición de OXONE mediante fotocatálisis en presencia de P-25, es necesario comprobar si dicha descomposición conduce a especies reactivas capaces de degradar la materia orgánica presente en una matriz acuosa, en concreto si el sistema OXONE/UVA/TiO₂ es capaz de eliminar los PAHs considerados en este estudio. Se realizó un estudio más exhaustivo tomando el acenafteno como compuesto modelo.

4.6. Fotocatalisis de PAHs en presencia de OXONE®.

4.6.1. Fotocatálisis de PAHs individuales en presencia de OXONE®.

Experimentos previos

Con objeto de discernir la contribución de los diferentes caminos de eliminación de acenafteno mediante el proceso de fotocatálisis en presencia de monopersufato potásico, se decidió completar una serie de tres experimentos que incluyeran la influencia del burbujeo de oxígeno (oxidación directa y/o *stripping*), la capacidad oxidante del OXONE® por sí solo y finalmente también la capacidad oxidativa de esta sustancia en presencia de radiación UVA.

La figura 4.64 muestra los resultados obtenidos en esta serie experimental. Tal como se observa, se obtuvo cierta eliminación de acenafteno mediante el simple burbujeo de oxígeno al medio de reacción. En concreto se llegó a aproximadamente un 10% de eliminación de acenafteno al cabo de dos horas de experimentación. Así la EPA define el acenafteno como semivolátil con una constante de Henry adimensional de 6.3 x 10⁻³, (*Mackay y col., 1979*). Se descartó la oxidación directa por oxígeno al no detectar ningún pico adicional en los diferentes cromatogramas registrados a lo largo del experimento.

La velocidad de volatilización depende tanto de la constante de Henry como del caudal de gas de arrastre (en este caso oxígeno), y suele ser representado mediante una cinética de primer orden (*Beltrán y col., 1995*). Dicha cinética viene representada por la ecuación 4.95:

$$-\frac{dC_{Acenafteno}}{dt} = k_v C_{Acenafteno}$$
(4.95)

Una vez integrada la ecuación 4.95 con las condiciones iniciales del experimento:

$$\ln \frac{C_{\text{Acenafteno}_{o}}}{C_{\text{Acenafteno}}} = -k_{v} \times t$$
(4.96)

Donde el subíndice "o" indica concentración inicial, k_v es el coeficiente de volatilización y t es el tiempo del proceso. La figura 4.65 muestra dicha representación donde se obtuvo un valor de $k_v = 1.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, valor similar al obtenido por Beltrán y col. (1995c) en la volatilización de tricloroetileno si bien las condiciones del ensayo eran distintas y por tanto no pueden compararse ambos compuestos en términos de volatilidad. No se realizaron más ensayos de volatilidad puesto que el resto de experimentos de este trabajo fueron realizados con un caudal de oxígeno constante e igual a 30 L h⁻¹.



Figura 4.64. Evolución de la concentración normalizada de acenaſteno en experimentos control. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenaſteno_0} = 4.0$ ppm, pH = 6.0. Símbolos: •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de O_2 ; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de $O_2 + 10^4$ M de OXONE®; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de $O_2 + 10^4$ M de OX

El siguiente experimento control se realizó en presencia de OXONE®. El monopersulfato potásico puede actuar como oxidante por sí solo sin necesidad de activación mediante radiación, calor o catalizadores. Así, Rivas y col (2012) en ausencia de Co(II) como catalizador observaron la eliminación de antipirina, doxicilina, y ketorolac con tiempos de vida media inferiores a 35, 15 y 110 minutos tras inyectar 1.0 mil min⁻¹ durante 90 minutos de una solución 0.12 M de OXONE®.



Figura 4.65. Comprobación de cinéticas de pseudoprimer orden en experimentos control. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Accenafteno} = 4.0 \text{ ppm}$, pH = 6.0. Símbolos: •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de O_2 ; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de $O_2 + 10^4 \text{ M}$ de OXONE®; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de $O_2 + 10^4 \text{ M}$ de OXONE®; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de $O_2 + 10^4 \text{ M}$ de OXONE®; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de O2 + 10⁴ M de OXONE®; •, Burbujeo de 30 L h⁻¹ de O2 + 10

Tal como se desprende de la figura 4.64, el experimento control en presencia de OXONE® condujo a una eliminación parcial de acenafteno algo superior al experimento de volatilización en ausencia del oxidante. Estos hechos experimentales sugieren cierta actividad del monopersulfato como oxidante. La reacción del acenafteno con el monopersulfato es más que probable que siga una cinética de orden dos:

$$-\frac{dC_{\text{Acenafteno}}}{dt} = k_{\text{OXONE}} C_{\text{Acenafteno}} C_{\text{HSO}_{5}}$$
(4.97)

En el caso particular del experimento reflejado en la figura 4.64, la concentración de monopersulfato es 10 veces superior a la de acenafteno (2x10⁻⁴ M frente a 2.6x10⁻⁵ M), por tanto puede suponerse sin temor a cometer un error excesivo que la concentración de monopersulfato permanece prácticamente constante con lo que la expresión 4.97 puede reducirse a una cinética de pseudoprimer orden:

$$-\frac{dC_{\text{Acenafteno}}}{dt} = k_{\text{OXONE}} C_{\text{Acenafteno}}$$
(4.98)

 $\dot{\mathbf{k}}_{\text{OXONE}} = \mathbf{k}_{\text{OXONE}} \mathbf{C}_{\text{HSO}_5}$ (4.99)

Dónde:

Así pues, teniendo en cuenta las dos contribuciones en la eliminación de acenafteno la cinética global de eliminación de acenafteno sería:

$$-\frac{dC_{\text{Acenafteno}}}{dt} = k_{\text{OXONE}} C_{\text{Acenafteno}} + k_v C_{\text{Acenafteno}}$$
(4.100)

Sacando factor común:

$$-\frac{dC_{\text{Acenafteno}}}{dt} = \left(k_{\text{OXONE}} + k_{v}\right)C_{\text{Acenafteno}} = k_{\text{VO}}C_{\text{Acenafteno}}$$
(4.101)

En este caso k_{vo} recoge los efectos de la volatilización y la presencia de OXONE®. De nuevo integrando 4.101 con las condiciones iniciales de operación:

$$\ln \frac{C_{\text{Acenafteno}_{o}}}{C_{\text{Acenafteno}}} = -k_{\text{vO}} \times t$$
(4.102)

El ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales mostrados en la figura 4.64 dio como resultado un valor de la constante de pseudoprimer orden $k_{OV} = 4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ que daría como resultado k'_{OXONE} = 2.9 x 10⁻⁵ s⁻¹ y teniendo en cuenta la concentración de monopersulfato de 2 x 10⁻⁴ M resultaría en un valor de la constante de oxidación de segundo orden de 0.145 M⁻¹s⁻¹.

Finalmente se completó un experimento en presencia de OXONE® y radiación. Tal como se observa en la figura 4.64 de nuevo se observó una mejora en el proceso de eliminación de acenafteno. Las posibles causas pueden ser dos, por un lado es posible que el monopersulfato absorba radiación ultravioleta activando la molécula que posteriormente daría lugar a radicales fuertemente oxidantes del tipo hidroxilo o sulfato. La reacción de iniciación sería:

$$HOOSO_{3}^{-} \xrightarrow{h\nu} \begin{cases} OH^{-} + SO_{4}^{\circ-} \\ OH^{\circ} + SO_{4}^{2-} \\ H^{+} + SO_{5}^{\circ-} \end{cases}$$
(4.103)

Por otro lado como ya se ha comprobado en esta memoria de tesis, el acenafteno absorbe directamente radiación UVA y es fotolizado sin la intervención del OXONE®.

De las 2 posibles explicaciones dadas anteriormente se descarta la activación del monopersulfato por radiación de 365 nm puesto que el coeficiente de extinción molar del monopersulfato a esta longitud de onda es prácticamente cero tal como se puso de manifiesto en la sección anterior

La velocidad de fotolisis del acenafteno puede ser representada mediante una ecuación de tipo empírico derivada de la ley de Lambert Beer:

$$-\frac{dC_{Acenafteno}}{dt} = j \frac{\varepsilon_A C_{Acenafteno}}{\sum_i \varepsilon_i C_i} I_o \left[1 - \exp(-2.303L\sum_i \varepsilon_i C_i) \right]$$
(4.104)

Estando esta expresión generalizada para cualquier especie presente en el medio que absorba radiación a la longitud de onda de la radiación incidente (subíndice i), ϕ y ε_A son el rendimiento cuántico y el coeficiente de extinción molar de acenafteno, respectivamente; I_o es la intensidad de la radiación incidente y L el paso efectivo de radiación a través del reactor. En las condiciones aplicadas en este experimento, el término exponencial es de similar magnitud a la unidad y por tanto la integración analítica de 4.104 no es tarea sencilla. Así pues, con objeto de hacer una comparativa sobre la contribución de cada sistema se ajustó la curva de eliminación por fotolisis a una cinética de primer orden quedando finalmente la eliminación de acenafteno:

$$-\frac{dC_{\text{Acenafteno}}}{dt} = k_{\text{OXONE}} C_{\text{Acenafteno}} + k_{v} C_{\text{Acenafteno}} + k_{\text{Fotolisis}} C_{\text{Acenafteno}}$$
(4.105)

Sacando factor común:

$$-\frac{dC_{\text{Acenafteno}}}{dt} = \left(k_{\text{OXONE}} + k_{v} + k_{\text{Fotolisis}}\right)C_{\text{Acenafteno}} = k_{\text{VOF}}C_{\text{Acenafteno}}$$
(4.106)

En este caso k_{VOF} recoge los efectos de la volatilización, la presencia de OXONE® y la fotolisis. Integrando 4.106:

$$\ln \frac{C_{\text{Acenafteno}_{o}}}{C_{\text{Acenafteno}}} = -k_{\text{VOF}} \times t$$
(4.107)

207

Los datos representados en la figura 4.64 una vez realizada la regresión lineal dio como resultado $k_{VOF} = 7.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, atribuyéndose a la fotolisis por tanto una constante de primer orden de 3.4 x 10⁻⁵ s⁻¹, lo que quiere decir una eliminación aproximada del 20% por volatilización, 36% por oxidación con OXONE® y 44% por fotolisis.

A continuación se propuso la adición de dióxido de titanio al sistema de radiación más OXONE® para ver si el proceso de eliminación de acenafteno podía ser mejorado.

Eliminación de acenafteno mediante UVA/TiO₂/OXONE®.

La fotocatálisis es un proceso por el cual un fotocatalizador absorbe radiación generando especies capaces de oxidar/reducir la materia orgánica e inorgánica presente en el medio de reacción. La adición de promotores de radicales en general mejora el proceso ya que estos absorben radiación incrementando la cantidad de radicales disponibles (en superficie o seno de reacción) para los procesos de transformación de contaminantes. Así mismo reducen el porcentaje de recombinación e⁻-hole⁺ que conlleva a una ineficiente absorción de luz. Así pues se realizó un estudio de tres de las principales variables de operación que pudieran influir de manera más significativa en el proceso.

4.6.1.1. Influencia de la concentración de fotocatalizador inicial.

Como se comentara previamente, Herrmann (*Herrmann J.M. 2010*) resume el efecto de los 5 parámetros más influyentes en la fotocatálisis heterogénea tal como se aprecia en la figura 4.55 y entre los que se encuentra la concentración de catalizador.

En el presente proyecto de investigación se realizó una serie experimental manteniendo la concentración de OXONE® en un valor prefijado y variando la cantidad de fotocatalizador añadida al medio de reacción en el rango $2x10^{-4} - 1.0$ g L⁻¹.

La figura 4.66 muestra los resultados obtenidos.



Figura 4.66. Fotocatalisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Influencia de la concentración de dióxido de titanio. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_0} = 4.0$ ppm, pH = 6.0, $C_{OXONE®} = 5$ 10^{-5} M, C_{TiO_2} (g L⁻¹): •, 2×10^{-4} ; •, 6×10^{-4} ; •, 1.2×10^{-3} ; •, 4.9×10^{-3} ; •, 9.7×10^{-3} ; •, 0.1; \Box , 0.5; Δ , 1.0.

Tal como se aprecia en la figura 4.66 la concentración de fotocatalizador ejerció un efecto moderadamente positivo en el rango de concentraciones desde $2x10^{-4}$ a $4.9x10^{-3}$ g L⁻¹, a partir de esta última concentración un aumento de la cantidad de dióxido de titanio añadida al fotorreactor no se tradujo en un incremento en la velocidad de eliminación de acenafteno. Como se comentaba anteriormente, este comportamiento es típico de los sistemas fotocatalíticos donde suele obtenerse un óptimo en fotocatalizador que depende fundamentalmente de las características geométricas de la instalación experimental, tipo de reacción y de la intensidad de radiación emitida. Al aumentar la cantidad de fotocatalizador lo hace la velocidad de generación del par electrón-hueco y por tanto la descomposición de OXONE®. Al llegar al óptimo de concentración de adióxido de titanio, un incremento posterior de concentración no implica la mayor formación de radicales debido a diferentes causas entre las que cabría citar, un exceso de sitios activos con respecto a la cantidad de fotones adsorbidos, una disminución del área superficial del fotocatalizador debido a efectos de aglomeración de partículas y también un efecto "escudo" que impediría el paso de luz a zonas interiores del reactor (*shielding effect*).

Una representación de la velocidad inicial de desaparición de acenafteno frente a la cantidad de catalizador (figura 4.67) muestra la tendencia comentada anteriormente y que se asemeja a la figura 4.55 (A) dada por Herrmann (*2010*).

Aunque no se ha observado en este estudio, un exceso de dióxido de titanio podría incluso dar lugar a una disminución en la velocidad de degradación de acenafteno debido a las causas anteriormente comentadas. Este tipo de comportamiento puede encontrarse en el trabajo de Selma y col. (*Selma y col., 2011*) en la eliminación de un colorante mediante un sistema similar al utilizado en este estudio (ver figura 4.68)


Figura 4.67. Fotocatalisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Influencia de la concentración de dióxido de titanio en la velocidad inicial de desaparición de acenafteno. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_n} = 4.0$ ppm, pH = 6.0., C_{OXONE} ® = 10^4 M.



211

4.6.1.2. Influencia de la concentración inicial de OXONE®.

El OXONE® en este sistema actúa como generador de radicales libres de tipo hidroxilo o sulfato que son los encargados de oxidar el acenafteno posteriormente. En principio, un aumento en la cantidad de monopersulfato añadida al reactor debiera dar lugar a un aumento de la generación de radicales y por ende una mayor velocidad de eliminación de acenafteno, sin embargo, un exceso de monopersulfato puede actuar simultáneamente como inhibidor del proceso compitiendo con el acenafteno a la hora de reaccionar con los radicales.

$$HSO_{5}^{-} + OH^{\circ} \text{ or } SO_{4}^{\circ-} \rightarrow SO_{5}^{\circ-} + H^{+} + OH^{-} \text{ or } SO_{4}^{2-}$$

$$(4.108)$$

La figura 4.69 muestra los resultados obtenidos en la eliminación fotocatalítica de acenafteno en presencia de diferentes cantidades de monopersulfato para una cantidad fija de catalizador. Con objeto de observar con mayor claridad el efecto de esta variable se decidió trabajar con una concentración baja de dióxido de titanio para ralentizar la velocidad de eliminación de acenafteno.



Figura 4.69. Fotocatálisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Influencia de la concentración inicial de OXONE®. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_0} = 4.0 \text{ ppm}$, pH = 6.0, $C_{TrO_2} = 5 \times 10^4 \text{ g L}^1$, $C_{Monopersulfato}$ (M): •, 1.0×10^{-7} ; •, 1.0×10^{-6} ; \blacktriangle , 1.0×10^{-5} ; \triangledown , 5.0×10^{-5} ; \circ , 8.0×10^{-5} ; \Box , 1.0×10^{-4} ; \bigtriangleup , 1.0×10^{-3} .

A la vista de los resultados mostrados en la figura 4.69 se observan varios aspectos que merecen ser destacados. Por un lado resulta cuando menos sorprendente la capacidad del OXONE® para activar la oxidación de acenafteno en concentraciones tan bajas como 10⁻⁷ M, si bien habría que considerar la posible eliminación del acenafteno mediante fotocatálisis simple, experimento que no ha sido realizado, aunque la concentración de fotocatalizador (5 x 10⁻⁴ g L⁻¹) es demasiado baja para que este proceso transcurra con cierta velocidad. En principio la cantidad de radicales tipo hidroxilo o sulfato generados a partir de esta concentración de OXONE® es sensiblemente más baja que la concentración de partida de acenafteno. Estos hechos sugieren la presencia de otros mecanismos paralelos de eliminación de acenafteno que probablemente impliquen la acción de radicales orgánicos de tipo peroxídico o la fotocatálisis directa de acenafteno. Se observa asimismo un efecto moderadamente positivo de la concentración de partida de monopersulfato obteniéndose un óptimo en el entorno de 10⁻⁴ M, un incremento posterior hasta 10⁻³ M trajo como consecuencia una disminución en la velocidad de desaparición de acenafteno debido probablemente al efecto inhibidor de radicales por exceso de oxidante.



Un efecto similar fue también reportado por Selma y col.(2011) tal como se aprecia en la figura 4.70 para la eliminación de Red 180.

Figura 4.70. Fotocatálisis de Red 180 en presencia de OXONE®. Influencia de la concentración de OXONE® en la constante de pseudoprimer orden (adaptado de Kuriechen y col. 2011).

En el proceso, la concentración de monopersulfato disminuye de forma continua en aquellos experimentos con concentraciones iniciales relativamente bajas. En la figura 4.71 se ha representado la evolución del monopersulfato potásico en función del tiempo para los experimentos con 10^{-4} y 10^{-3} M en OXONE.



Figura 4.71. Fotocatalisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Influencia de la concentración inicial de OXONE®. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno} = 4.0$ ppm, pH = 6.0, $C_{TrO_2} = 5 \times 10^4$ g L⁻¹, $C_{OXONE®}$ (M) : •, 5.0 x 10^{-5} ; \blacktriangle , 1.0 x 10^{-3} . Los símbolos huecos representan la conversión de acenafteno.

4.6.1.3. Cinética simplificada del sistema.

Sin abordar de manera exhaustiva el mecanismo de eliminación de acenafteno por medio de la fotocatálisis en presencia de monopersulfato, se puede proponer una expresión simple que pueda modelar los datos experimentales obtenidos.

Asumiendo que la concentración de OXONE® es proporcional a la generación de radicales, y que el experimento realizado con una concentración de 10⁻⁷ M de OXONE®

realmente corresponde a la fotocatálisis de acenafteno, la eliminación global del acenafteno sería:

$$-\frac{dC_{Acenafteno}}{dt} =$$

$$1.6x10^{-5}C_{Acenafteno} + 0.145xC_{Acenafteno}C_{HSO_5-} + 3.4x10^{-5}C_{Acenafteno} +$$

$$+k_{Fotocat}\frac{KC_{Acenafteno}}{1+KC_{Acenafteno}} + k_rC_{Acenafteno}C_{HSO_5-}$$

$$(4.109)$$

Donde el penúltimo término representaría la cinética típica de Langmuir Hinselwood de procesos fotocatalíticos y k_r en el último término consideraría la eliminación de acenafteno por medio de radicales libres generados a partir de la descomposición de OXONE®. Obviamente, k_r no es una verdadera constante cinética puesto que depende de variables como la capacidad inhibidora del propio OXONE®, presencia de otras sustancias en el medio de reacción, etc. No obstante lo anterior puede servir como parámetro indicador de la eficacia del sistema en unas condiciones de operación específicas. Dada la concentración extremadamente baja de fotocatalizador utilizada en los experimentos que se simulan, el término debido a la fotocatalis ha sido despreciado, llegando finalmente a:

$$-\frac{dC_{Acenafteno}}{dt} =$$

$$1.6x10^{-5}C_{Acenafteno} + 0.145xC_{Acenafteno}C_{HSO_5-} + 3.4x10^{-5}C_{Acenafteno} +$$

$$+k_rC_{Acenafteno}C_{HSO_5-}$$
(4.110)

Teniendo en cuenta los perfiles experimentales de degradación de OXONE® se puede optimizar el valor de la constante desconocida. Para ello se ajustan en primer lugar las concentraciones de monopersulfato a una expresión matemática de tipo Langmuir Hinselwood que posteriormente será utilizada en la integración numérica de la expresión 4.110.

Las figuras 4.72 y 4.73 muestran los perfiles de monopersulfato y acenafteno calculados de forma teórica y experimental.



Figura 4.72. Fotocatalisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_0} = 4.0$ ppm, pH = 6.0, $C_{TiO_2} = 5 \times 10^4$ g L⁻¹, $C_{OXONE®} = 5.0 \times 10^{-5}$ M. Perfiles experimentales (símbolos) y teóricos (líneas discontinuas) de acenafteno y monopersulfato.



Figura 4.73. Fotocatalisis de acenafteno en presencia de OXONE®.. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_0} = 4.0$ ppm, pH = 6.0, $C_{TiO_2} = 5 \times 10^4$ g L⁻¹, $C_{OXONE®} = 1.0 \times 10^{-3}$ M. Perfiles experimentales (símbolos) y teóricos (líneas discontinuas) de acenafteno y monopersulfato.

Los perfiles anteriores fueron obtenidos tras minimizar las diferencias entre los puntos experimentales y las curvas teóricas dando como resultado un valor de k_r de 10 M⁻¹min⁻¹ para el experimento con menor cantidad de monopersulfato (10⁻⁴ M) y de tan solo 0.2 M⁻¹min⁻¹ para el experimento en exceso de monopersulfato (1.75x10⁻³ M) que confirmaría el carácter inhibidor de este exceso de oxidante.

4.6.1.4. Influencia del pH de reacción.

En una serie final se ha analizado la influencia que el pH inicial de reacción podría tener en el proceso de eliminación de acenafteno. Para ello se han llevado a cabo experimentos mediante ajuste inicial de pH sin uso de tampones que pudieran interferir en las etapas comunes de adsorción o incluso mediante *scavenging* de radicales.

En la figura 4.74 se muestran los resultados obtenidos donde se observa un ligero efecto negativo conforme el pH inicial de reacción es ajustado a valores cada vez más básicos.

No obstante lo anterior, la no utilización de tampones que controlen el pH hace que este parámetro disminuya hasta valores ácidos conforme avanza la reacción, por lo que la diferencia entre los diferentes experimentos se produce en los primeros instantes de reacción.

El papel jugado por el pH de reacción puede influir en la reacción tanto de forma positiva como negativa. Por un lado, un pH básico aumenta la velocidad de descomposición de monopersulfato cuando este es activado por Co(II) o bien por UVC (*Guan y col., 2011*). Por otro lado en los procesos donde interviene un fotocatalizador la etapa de adsorción resulta en la mayoría de los casos clave en la velocidad de reacción, siendo esta etapa de adsorción favorecida a pHs ácidos.



Figura 4.74. Fotocatálisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Influencia del pH inicial. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_0} = 4.0 \text{ ppm}$, $C_{TiO_2} = 5 \times 10^4 \text{ g L}^{-1}$, $C_{OXONE®}$ (M) = 5.0 $\times 10^{-5}$. pH : •, 5; •, 7; •, 9.

En la figura 4.75 se muestran los perfiles de descomposición de monopersulfato. De esta figura no se aprecian diferencias significativas en la degradación del oxidante lo cual era de esperar puesto que el pH de reacción se unificó en los primeros minutos de reacción. Para poder constatar el verdadero efecto del pH este debiera haberse mantenido constante mediante la adición continua de una base fuerte que impidiera la bajada de este parámetro a valores ácidos desde prácticamente el principio de reacción.



Figura 4.75. Fotocatálisis de acenafteno en presencia de OXONE®. Influencia del pH inicial. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20 °C, $C_{Acenafteno_0} = 4.0 \text{ ppm}$, $C_{TiO_2} = 5 \times 10^4 \text{ g L}^{-1}$, $C_{OXONE®}$ (M) = 5.0 × 10⁻⁵. pH : •, 5; •, 7; •, 9.

4.6.1.5 Eliminación de otros PAHs.

En el caso del fenantreno, este compuesto se adsorbe en menor extensión que lo hace el acenafteno y por tanto es de esperar un efecto más positivo de la cantidad de dióxido de titanio que conllevaría una mayor descomposición de OXONE®. La figura 4.76 muestra los resultados obtenidos. En la figura se observa efectivamente un incremento en la eficacia del proceso al aumentar la concentración de fotocatalizador desde 0.05 g L⁻¹ hasta 0.5 g L⁻¹, si bien para las concentraciones más elevadas la influencia es prácticamente despreciable tal como ocurriera con el acenafteno. Es también destacable el efecto oxidante del OXONE® por sí solo que junto al posible *stripping* llegan a un 40% de eliminación de fotocatálisis mejora los resultados observados en el sistema sin promotor. Así, el fenantreno se elimina en aproximadamente 30 minutos en comparación a los 60 minutos requeridos en ausencia de OXONE®.



Figura 4.76. Oxidación fotocatalítica de fenantreno en presencia de OXONE® y luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 5, $C_{OXONE} = 1.8 \times 10^{-4}$ M, $C_{Fenant} = 0.15$ ppm, \bullet , Oxone solo; C_{TiO2} (g L¹): \blacksquare , 0.0; \blacktriangle , 0.05; \blacktriangledown , 0.1; \diamond , 0.2; \sqcup , 0.5; ∇ , 1.0.



Figura 4.77. Oxidación fotocatalítica de fluoranteno en presencia de OXONE® y luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 5, $C_{OXONE} = 1.8 \times 10^{-4}$ M, $C_{Filuoranteno} = 0.01$ ppm, \bullet , Oxone solo; C_{TFO2} (g L⁻¹): \bullet , 0.0; \bigtriangledown , 0.1; \diamond , 0.2; r, 0.5; ∇ , 1.0.

Resultados similares son obtenidos en los casos de fluoranteno y antraceno, donde también la concentración de dióxido de titanio ejerce un efecto positivo hasta llegar a un óptimo a partir del cual las diferencias son menos significativas (figuras 4.77 y 4.78). De nuevo la presencia de OXONE® mejora el proceso fotocatalítico en comparación al proceso sin promotor.



Figura 4.78. Oxidación fotocatalítica de antraceno en presencia de OXONE® y luz negra. Influencia de la concentración de TiO₂ (Degussa P-25). Condiciones experimentales: V = 1.0 L, $T = 20^{\circ}$ C, pH = 5, $C_{OXONE} = 1.8 \times 10^{-4}$ M, $C_{Antraceno} = 0.01$ ppm, \bullet , Oxone solo; C_{TiO2} (g L⁻¹): \blacksquare , 0.0; \bigtriangledown , 0.1; \varDelta , 0.5; \bigtriangledown , 1.0.

4.6.2. Fotocatálisis de PAHs en mezcla en presencia de OXONE®.

Se realizó por último una serie experimental donde se trataron los cuatro compuestos en mezcla.



Figura 4.79. Oxidación fotocatalítica de PAHs en presencia de OXONE® y luz negra. Condiciones experimentales: V = 1.0 L, T = 20°C, pH = 5, C_{OXONE} = 1.8x10⁴ M, C_{TiO2}= 0.05 g L⁻¹, ●, Acenafteno; ■, Fenantreno; ▲, Fluoranteno; ▼, Antraceno.

La figura 4.79 muestra los resultados obtenidos en esta serie experimental donde se observa un efecto positivo de la mezcla con especial relevancia en el caso del acenafteno. La generación de radicales orgánicos y sensitizadores de la fotocatálisis podría ser la razón de este efecto positivo que normalmente no se observa.



CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES.

El desarrollo de este trabajo de tesis ha conducido a las siguientes conclusiones:

I método estocástico Monte Carlo (MC) es válido para el modelado de sistemas fotoreactivos de geometría complicada. Resolver de forma analítica la ecuación de transferencia de radiación en este tipo de geometrías se hace prácticamente imposible.

b- Desde un punto de vista teórico-práctico, las simulaciones mediante MC deberían hacerse con un número de fotones generados similar a los emitidos por la fuente de radiación, sin embargo, adoptar esta medida elevaría de forma inaceptable el tiempo de computación. Un estudio estadístico sobre la convergencia de los resultados que llega a un compromiso entre validez del método estocástico y tiempo de computación aconseja la generación de 10⁶ fotones en cada simulación.

✤- La configuración asimétrica de las lámparas con respecto al reactor, así como la mayor longitud de estas con respecto a la altura de la mezcla reaccionante conlleva a tomar la hipótesis de que parte de los fotones que escapan hacia el límite superior o inferior de la mezcla reaccionante son recibidos por la generación de otros en las partes de las lámparas que se encuentran fuera de los límites del espacio de reacción. Esto queda simulado con la aceptación de una frontera ficticia reflectante en los límites superior e inferior de la solución. El grado de reflexión de estas fronteras se sitúa de forma óptima en el 100% para la frontera superior y en el intervalo 15-25 % para la inferior.

✤- La pared lateral cilíndrica que contiene las lámparas y rodea al reactor fue cubierta con una lámina de aluminio, se considera la absorción de fotones por parte de esta pared inferior al 0.5%. Asímismo el vidrio pyrex absorbe el 6% de los fotones que lo atraviesan.

Les factor de anisotropía g que aparece en la función de fase de Henyey-Greenstein toma valores óptimos en el intervalo 0.8-0.9 sugiriendo una tendencia de los fotones a seguir la trayectoria de incidencia cuando son reflejados.

En las condiciones óptimas de simulación se observa un comportamiento exponencial en cuanto al valor de OVRPA en función de la cantidad de fotocatalizador utilizada, alcanzándose el valor de estado estacionario en el entorno de 0.1-0.2 g L⁻¹ de TiO₂.

I ácido dicloroacético (DCA), por sus propiedades fotolíticas es una buena opción a la hora de validar los resultados obtenidos en la simulación con Monte Carlo.

Se propone un mecanismo de reacciones que simule la fotocatálisis del DCA bajo diferentes condiciones de concentración inicial tanto de DCA como de fotocatalizador.

Il mecanismo propuesto confirma el óptimo en la concentración de dióxido de titanio en el entorno de 0.1 g L⁻¹, manteniéndose la eficacia del proceso constante a partir de este valor.

S- En la segunda parte de este trabajo se inició el estudio de eliminación de algunos hidrocarburos aromáticos polinucleares modelo (PAHs) en matrices acuosas mediante procesos basados en el uso de luz negra. La fotolisis simple de acenafteno, fenantreno, fluoranteno y antraceno revela una fotoactividad baja de este tipo de compuestos, resultando el fenantreno el compuesto más recalcitrante.

I a fotocatálisis de los PAHs mejora sustancialmente los resultados obtenidos. Los fotocatalizadores utilizados fueron el dióxido de titanio comercial P-25 y varios sólidos preparados en laboratorio basados en oxiyoduro de bismuto. El comportamiento frente a ambos fotocatalizadores fue desigual dependiendo del PAH objeto de estudio. En ningún caso, sin embargo se alcanzó una eficacia de eliminación de PAHs en disolución aceptable como para contemplar el posible escalado del proceso.

✤- Con objeto de mejorar el rendimiento de depuración se decidió añadir un promotor de radicales al medio de reacción fotocatalítico. Se utilizó el OXONE® como generador de radicales sulfato/hidroxilo. Este compuesto no absorbe radiación a 365 nm sin embargo descompone de manera efectiva en presencia de dióxido de titanio. Diversos estudios cinéticos sugieren el desarrollo de una reacción superficial con un orden de reacción global con respecto al catalizador de 0.5 en las condiciones utilizadas en este trabajo. Se propone un mecanismo de reacciones que simula de manera efectiva el proceso.

I a fotocatálisis de PAHs en presencia de OXONE® se estudia en un primer momento aplicando este proceso a la eliminación de acenafteno. Estudios preliminares revelan cierta eliminación de este compuesto por *stripping*, fotolisis directa y oxidación directa con OXONE®.

226

✤- La aplicación de la fotocatálisis en presencia de OXONE® conduce a una rápida eliminación de acenafteno con conversiones superiores al 90% en menos de 30 minutos dependiendo de las condiciones de operación. En este sistema se observa un óptimo en la dosis de catalizador por debajo del predicho en la simulación MC. La presencia del promotor, generación de intermedios de reacción, etc indudablemente afectan a la eficacia del proceso.

₺- El sistema TiO₂/UVA/OXONE® es capaz asimismo de eliminar el resto de PAHs de manera efectiva consiguiéndose conversiones superiores al 90% en aproximadamente 20 min para el caso de fenantreno y fluoranteno y 40 min para el antraceno.

È- El tratamiento conjunto de los 4 PAHs da lugar a conversiones en el entorno del 70% en 20 minutos de reacción.

227



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA.

Almquist CB, Biswas P. A mechanistic approach to modeling the effect of disolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, pp 3421-3430.

An YJ, Carraway ER. PAH degradation by UV/H2O2 in perfluorinated surfactant solutions. *Water Res.* 2002, **36**, pp 309–314.

Anipsitakis GP, Dionysiou DD. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Appl. Catal. B: Environ.* 2004, **54**, pp 155-163.

Anipsitakis GP, Stathatos E, Dionysiu D. Heterogeneous activation of oxone using Co_3O_4 . *J. Phys. Chem. B.* 2005, **109**, pp 13052-13055.

Ashokkumar M, Lee J, Kentish S, Grieser F. Bubbles in an acoustic field: an overview. *Ultrason. Sonochem.* 2007, **14**, pp 470-475.

Baeza C, Knappe DRU. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H2O2 advanced oxidation processes. *Wat. Res.* 2011, **45**, pp 4531-4543.

Bahnemann, Detlef DW, Hilgendorff M, Rudiger M. Charge Carrier Dynamics at TiO2 Particles: Reactivity of Free and Trapped Holes, J. Phys. Chem. B. 1997, 101, pp 4265-4275.

Bai L, Wu Z, Tang S, Li M, Xie P, Wang S. Study on the phase function in Monte Carlo transmission characteristics of poly-disperses aerosols. *Opt. Engi.* 2011, **50**, pp 016002:1-016002:8

Ball DL, Edwards JO. The catalysis of the decomposition of Caro's acid. J. Phys. Chem. 1958, 62, pp 343-345.

Ball DL, Edwards JO. The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid I. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, pp 1125-1129.

Bandala ER, Peláez MA, Dionysiou DD, Garcia J, Macía D. Degradation of 2,4dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *J. Photochem. Photobiol.*, A. 2007, **186 (2-3)**, pp. 357-363. Beltrán FJ, Ovejero G, Encinar JM, Rivas J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 1. Ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995a, **34**, pp 1596-606.

Beltrán FJ, Ovejero G, García-Araya JF, Rivas J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res. 1995b*, **34**, 1607-15.

Beltrán FJ, Gonzalez M, Rivas FJ, Jaramillo J. Application of photochemical reactor models to UV irradiation of trichloroethylene in water. *Chemosphere*. 1995c, **31**, pp 2873-2885.

Beltrán FJ, Ovejero G, Rivas FJ. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996a, **35**, pp 883-890.

Beltrán FJ, Ovejero G, Rivas FJ. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water.4. Ozone combined with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996b, 35, pp 891-898.

Bennett JE, Gilbert BC, Stell JK. Mechanisms of peroxide decomposition. EPR studies of the one electron oxidation of the peroxymonosulphate anion and the reactions of SO_5^{o-} . *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1991, **2**, pp 1105-1110.

Bertilsson S, Widenfalk A. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth — influence of water chemistry. *Hydrobiology* 2002, **469**, pp 23-32.

Bhatkhande DS, Pangarkar VG y Beenackers AA. Photocatalytic degradation for environmental applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001, **77**, pp 102-116.

Binzoni T, Leung TS, Gandijbakhche AH, Rufenacht D. The Use of the Henyey-Greenstein phase function in Monte Carlo simulation in biomedical optics. *Phys. Med. Biol.* 2003, **51**, pp 313-322.

Blanco Gálvez J, Malato Rodríguez S. Tecnología de la fotocatálisis solar. *Escobar Impresores*. El Ejido (Almería), 1996.

Brandi RJ, Citroni M A, Alfano O, Cassano AE. Absolute quantum yieldsnin photocatalytic slurry reactors. *Chem. Eng. Sci.* 2003, **58**, pp 979-985.

Cabrera MI, Alfano O, Cassano AE. Scattering Effects Produced by Inert Particles in Photochemical Reactors. 2. A Parametric Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, **34 (2)**, pp 500– 509.

Cai QY, Mo CH, Li YH, Zeng QY, Katsoyiannis A, Wu QT, Férard JF. Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere*. 2007, **68**, pp 159-168.

Carvalho MG, Farias T. Modelling of Heat Transfer in Radiating and Combusting Systems. *Trans. IChemE.* 1998, **76**, pp 175-184.

Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* 2004, **32**, pp 33-177.

Carraway ER. PAH degradation by UV/H_2O_2 in perfluorinated surfactant solutions. *Water* Res. 2002, **36**, pp 309-14.

Carraway E, Hoffman A, Hoffmann M. Photocatalytic oxidation of organics acids on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.*1994, 28, pp 786-793.

Cassano AE, OM Alfano. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today.* 2000, **58(2-3)**, pp 167-197.

Cassano AE, Martin CA, Brandi RJ, Alfano OM. Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, **34(7)**, pp 2155-2201.

Cassano AE, Alfano OM. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catal. Today.* 2000, **58(2-3)**, pp 167-197.

Changrani R, Raupp GB. Monte Carlo simulation of the radiation field in a reticulated foam photocatalytic reactor. *AIChE J.* 1999. **45(5)**, pp 1085-1094.

Chen Q, Ji F, Liu T, Guan W, Xu X. Synergistic effect of bifunctional Co-TiO₂ catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process. *J. Chem. Eng.* 2013, **229**, pp 57-65.

Chen J, Peijnenburg WJGM, Quan X, Yang F. Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons. *STOTEN*. 2000, **246**, pp 11-20.

BIBLIOGRAFÍA

Chen J, Peijnenburg WJGM, Quan X, Chen S, Martens D, Schramm KW, Kettrup A. Is it possible to develop a QSPR model for direct photolysis half-lives of PAHs under irradiation of sunlight? *Environ. Pollut.* 2001, **114**, Issue 1, pp 137–143.

Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res.* 2010, 44, pp 2997–3027.

Colmenares JC, Aramendia MA, Marinas A, Marinas JM, Urbano FJ. Synthesis, characterization and photocatalytic activityof different metal-doped titania systems. *Appl. Catal., A.* 2006, **306**, pp 120-127.

Comninellis C, Kapalka A, Malato S, Parsons SA, Poulios I, Mantzavinos D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol* 2008, **83**, pp 769–776.

Crittenden JC, Hu S, Hand DW, Green SA. A kinetic model for H_2O_2/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.* 1999, **33**, pp 2315–2328.

Dabestani R, Ivanov IN. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochem. Photobiol.* 1999, **70**, pp 10-34.

Da Rocha OR, Dantas RF, Bezerra MM, Lima MM, Lins V. Solar photo-Fenton treatment of petroleum extraction wastewater. *Desalin Water. Treat.* 2013, **51**, pp 5785-5791.

Dal Z, Gu M, Chen A, Gu H and Zhu Z. Modeling and experimental verification of radiative transfer of a flat-plate photoreactor with immobilized photocatalyst. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002, **77(10)**, pp 1127-1133.

David B. Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: monocomponent PAH solution. *Ultrason. Sonochem.* 2009, **16**, pp 260-265.

Darryl P, Arfsten DJ, Schaeffer DC, Mulveny. The Effects of Near Ultraviolet Radiation on the Toxic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Animals and Plants: A Review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1996, **33**, pp 1-24.

Dickhut RM, Canuel EA, Gustafson KE, Liu K, Arzayus KM, Walkner SE, Edgecombe G, Gaylor MO, McDonald EH. Automotive sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environ. Sci. Technol.* 2000, **34**, pp 4635-4640.

Esterkin CR, Negro AC, Alfano OM, Cassano AE. Radiation field inside a reactor of glassfiber meshes coated with TiO₂. *AIChE J.* 2002, **48**(4), pp 832-845.

Fasnacht MP, Blough NV. Aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, pp 4364-4369.

Fasnacht M, Blough N. Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution. *Aquat. Sci.* 2003, **6**, pp 352-358.

Feitz AJ, Waite TD. Kinetic modelling of TiO₂ catalyzed photodegradation of trace levels of microcystin-LR. *Env. Sci. Technol.* 2003, **37**, pp 561-568.

Fernandez J, Maruthamuthu PA, Kiwi J. Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal ions involving Fenton like chemistry under visible light. *J. Photochem. Photobiol.* A. 2004, **44(4)**, pp 161-185.

Fernandez J, Maruthamuthu PA, Kiwi J. Photobleaching and mineralization of Orange II by oxone and metal ions involving Fenton like chemistry under visible light. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2004, **164(2-3)**, pp 185-192.

Friedmann D, Mendive C, Bahnemann D. TiO2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Appl. Catal., B: Environ.* 2010, **99**, pp 398-406.

Fortnum DH, Battaglia CJ, Cohen SR, Edwards JOJ. The kinetics of the oxidation of halide ions by monosubstituted peroxides. J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, pp 778 – 782.

Furman OS, Teel AL; Watts RJ. Mechanism of base activation of persulfate. *Environ. Sci. Technol.* 2010, **44 (16)**, pp 6423-6428.

Guan YH, Ma J, Li XC, Fang JY, Chen LW. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/Peroxymonosulfate system. *Environ. Sci. Technol.* 2011, **45**, pp 9308-9314.

Guzman-Duque F, Pétrier C, Pulgarin C, Peñuela G, Torres-Palma RA. Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrason. Sonochem.* 2011, **18**, pp 440-446.

Herrmann JM. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal., B: Environ.* 2010, **99**, pp 461-468.

Hilgendorff M. Untersuchungen zur Bedeutung der Adsorption in der Photokatalyse. The Relevance of Adsorption for Photocatalysts: An Extended Experimental Study. *Ph.D. Thesis, Department of Chemistry, University of Hannover, Hannover, Germany*, 1996.

Hinz C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*. 2001, **99**, pp 225-243.

Homem V, Dias Z, Santos L, Alves A. Preliminary feasibility study of benzo(a) pyrene oxidative degradation by Fenton treatment. *J Environ Public Health* 2009, **2009**, pp 1-6.

Huang WL, Zhu Q. Structural and electronic properties of BiOX (X = F, Cl, Br, I) considering Bi 5f states. *Comput. Mater. Sci.* 2009, **46**, pp 1076-1084.

Imoberdorf GE, Alfano OM, Cassano AE, and Irazoqui HA. Monte Carlo model of UV-Radiation interaction with TiO₂-Coated spheres. *AIChE J.* 2007, **53(10)**, pp 2688-2703.

Jacobs LE, Weavers LK, Yu-Ping C. Direct and indirect photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in nitrate-rich surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 2008, **27**, pp 1643-1648.

Kalos MH, Whitlock PA. Monte Carlo Methods, Wiley-VCH Verlag, Weinheim. 2004, 1, pp 14-217.

Karvinen S, Lamminmäki RJ. Preparation and characterization of mesoporous visible-lightactive anatase. Solid State Sci. 2003, **5**, pp 1159-1166.

Kavitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*. 2004, *55*, pp 1235-1243.

Kennish MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Practical Handb. Estuarine and Marine Pollution.* 1997, pp 141-175.

Kim J, Edwards JO. A study of cobalt catalysis and copper modification in the coupled decompositions of hydrogen peroxide and peroxomonosulfate ion. *Inorg. Chim. Acta.* 1995, **235**, pp 9-13.

Kitano M, Matsuoka M, Ueshim M, Anpo M. Recent developments in titanium oxidebased photocatalysts. *Appl Catal., A.* 2007, **325(1)**, pp. 1–14. Kochany J, Maguire RJ. Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments. *STOTEN*. 1994, **144**, pp 17-31.

Kornmüller A, Cuno M, Wiesmann U. Selective ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions. *Water. Sci. Technol.* 1997, **35**, pp 57-64.

Kornmüller A, Wiesmann U. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/wateremulsions: mass transfer and reaction kinetics. *Water* Res. 2003, **37**, pp 1023-32.

Kot-Wasik A, Dabrowska D, Namiesnik J. Photodegradation and biodegradation study of benzo(a)pyrene in different liquid media. *J Photochem. Photobiol.* A. 2004, **168**, pp 109-115.

Kralik P, Kusic H, Koprinavac N, Bozic AL. Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H_2O_2 : the application of experimental design and kinetic modeling approach. *Chem. Eng. J.* 2010, **158**, pp 154-166.

Krishnakumar B, Selvam K, Velmurugan R, Swaminathan, M. Influence of operational parameters on photodegradation of Acid Black 1 with ZnO. *Desalin. Water Treat.* 2010, **24 (1-3)**, pp 132-139.

Krishnakumar B, Swaminathan M. Photodegradation of acid violet 7 with AgBr-ZnO under highly alkaline conditions. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2012, **99**, pp 160-165.

Kuriechen SK., Murugesan S. Carbon-doped titanium dioxide nanoparticles mediated photocatalytic degradation of Azo dyes under visible light. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2013, **224** (9), pp 1671-1675.

Kuriechen S, Murugesan SPR, Maruthamuthu P. Visible light assisted photocatalytic mineralization of Reactive Red 180 using colloidal TiO_2 and oxone, *Chem. Eng. J.* 2011, **174(2-39)**, pp 530-538.

Laughrey Z, Bear E, Jones R, Tarr MA. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrason. Sonochem.* 2001, **8**, pp 353-357.

Ledakowicz S, Miller J, Olejnik D. Oxidation of PAHs in water solutions by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. *Int. J. Photoenergy*. 1999, **1**, pp 55–60.

Legube B, Guyon S, Sugimitsu H, Dore M. Ozonation of some aromatic compounds in aqueous solution: styrene, benzaldehyde, naphthalene, diethylphthalate, ethyl and chloro benzenes. *Ozone Sci. Eng.* 1983, **5(3)**, pp 151-170.

Lehto KM, Vuorimaa E, Lemmetyinen H. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2000, **136**, pp 53-60.

Lesko T, Colussi AJ, Hoffmann MR. Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water. *Environ Sci. Technol.* 2006, **40**, pp 6818-6823.

Li W, Lu S, Qju Z, Lin K. Clofibric acid degradation in UV254/H₂O₂ process: effect of temperature. *J. Hazard Mater.* 2010, **176**, pp 1051-1057.

Litter M, Quici N. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent. Patent. Eng.* 2010, **4**, pp 217-241.

Li Puma GL, Khor J, Brucato A. Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 2004, **38**, pp 3737-3745.

Mack J, Bolton JR. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review. J. Photochem. Photobiol. A. 1999, **128**, pp 1-13.

Mackay D, Shiu WY, Ma KC. Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans. *Handh. Phys. Chem. properties environ. fate for organic chemicals.* Michigan, USA, 1992.

Mackay D, Shiu W.Y., Sutherland R.P. Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 1979, **13**, pp 333-337.

Madhavan J, Maruthamuthu P, Murugesan S, Anandan S. Kinetic studies on visible lightassisted degradation of acid red 88 in presence of metal-ion coupled oxone reagent. *Appl. Catal., B.* 2008, **83 (1-2)**, pp 8-14.

Madhavan J, Maruthamuthu P, Murugesan S, Ashokkumar M. Kinetics of degradation of acid red 88 in the presence of Co²⁺⁻ion/peroxomonosulphate reagent. *Appl. Catal., A.* 2009, **368 (1-2),** pp. 35-39.

Mahamuni NN, Adewuyi YG. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. *Ultrason. Sonochem.* 2010, **17**, pp 990-1003.

Maher WA, Aislabie J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in nearshore marine sediments of Australia. *STOTEN*. 1992, **112**, pp 143-164.

Makino K, Mossoba MM, Riesz P. Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms. *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, pp 1369-1377.

Malato S, Blanco J, Richter C, Braun B, Maldonado MI. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Appl. Catal.*, B. 1998, **17 (4)**, pp 347-356.

Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today.* 2009, **147**, pp 1-59.

Manariotis ID, Karapanagioti HK, Chrysikopoulos CV. Degradation of PAHs by high frequency ultrasound. *Wat. Res.* 2011, **45**, pp 2587-2594.

Matilainen A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2010, **80**, pp 351-365.

Martin CA, Baltanas MA, Cassano AE. Photocatalytic reactors II. Quantum efficiencies allowing for scattering effects. An experimental approximation. *J. Photochem. Photobiol., A.* 1996, **94**, pp 173-189.

Marugán J, Van Grieken R, Pablosa C, Satuf ML, Cassano AE, Orlando Alfano M, Rigorous kinetic modelling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2011, **102**, pp 404-416.

Marugán J, Van Greiken R, Alfano OA, Cassano AE. Optical and Physicochemical Properties of Silica-Supported TiO2. J. Photocatal. AIChE. 2006, **52**, pp 2832-3284.

McConkey BJ, Hewitt LM, Dixon DG, Greenberg BM. Natural sunlight induced photooxidation of naphthalene in aqueous solution. *Water Air Soil Pollut*. 2002, **136**, pp 347-359.

Miller JS, Olejnik D. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water solution. Ozone Sci. Eng. 2004, 26, pp 453-464.

Miller JS, Olejnik D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Wat. Res.* 2001, **35**, pp 233-243.

Moreira J. Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds in water: Irradiation and Kinetic Modeling, *Tesis doctoral, Universidad de Western Ontario*, Ontario. 2011.

Moreira J, Serrano B, Ortiz A, Lasa HD. Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO2 Slurry Reactor Using Monte Carlo Simulations and Macroscopic Balance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2010, **49**, pp 10524-10534.

Mueses MA, Machuca-Martínez F. Modelo Matemático para Estimación de Eficiencias Fotónicas No-Intrínsecas en Reacciones Fotocatalíticas Heterogéneas, Información tecnológica. 2012, **23(3)**, pp 43-50.

Nadarajah N, Van Hamme J, Pannu J, Singh A, Ward O. Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2002, **59**, pp 540-544.

Nakata K, Fujishima A. TiO2 photocatalysis: design and applications. *J. Photochem Photobiol. C.* 2012, **13**, pp 169-189.

Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard Mater.* 2003, **98**, pp 33-50.

Pareek VK, Adesina AA. Light Intesity Distribution in a Photocatalytic ReactornUsing Finite Volume. J. AIChE. 2004,50, pp 1273-1288.

Pareek VK, Cox S y Adesina AA. Light intensity Distribution in Photocatalytic Reactors Using Finite Volume Method. *Third International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries, CSIRO, Melbourne.* 2003, pp 229-234.

Pareek VK, Ching S, Tade M, Adesina AA. Light intensity distribution in heterogeneous photocatalytic reactors. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2008, **3**, pp 171-201.

Park JK, Hong SW, Chang WS. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ultrasonic irradiation. *Environ. Technol.* 2000, **21**, pp 1317-1323.

Pasquali M, Santarelli F, Porter JF, Yue PL. Radiative Transfer in Photocatalytic Systems. J. *AIChE*. 1996, **42**, pp 532-537.

Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J, Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B.* 2004, **47**, pp 219-256.

Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Techol.* 2006, **36**, pp 1-84.

Pramauro E, Prevot AB, Vincenti M, Gamberini R. Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO_2 dispersions: effect of nonionic surfactants. *Chemosphere*. 1998, **36**, pp 1523-42.

Psillakis E, Goula G, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *J. Hazard Mater.* 2004, **108**, pp 95-102.

Petrier C, Jiang Y, Lamy MF. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, pp 1316-1318.

Raja P, Bensimon M, Klehm U, Renken A, Kiwi J. Highly dispersed PTFE/Co3O4 flexible films as photocatalyst showing fast kinetic performance for the discoloration of azo-dyes under solar irradiation. *J. Photochem. Photobiol.*, *A*. 2007, **187 (2-3)**, pp 332-338.

Rajamanickam D, Dhatshanamurthi P, Shanthi M. Preparation and characterization of SeO₂/TiO₂ composite photocatalyst with excellent performance for sunset yellow azo dye degradation under natural sunlight illumination. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015, **138**, pp 489-498.

Raupp GB, Alexiadis A, Md. Hossain M, Changrani R. First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification. *Catal. Today.* 2001, **69(1-4)**, pp 41-49.

Renganathan R, Maruthamuthu P. Kinetics and mechanism of oxidation of aromatic aldehydes by peroxomonosulphate. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1986, **11**, pp 285-289.

BIBLIOGRAFÍA

Rivas FJ, Beltrán FJ, Acedo B. Chemical and photochemical degradation of acenaphthylene. Intermediate identification. *J. Hazard Mater.* 2000, **75**, pp 89-98.

Rivas FJ, Gimeno O, Borallho T. Aqueous pharmaceutical compounds removal by potassium monopersulfate. Uncatalyzed and catalyzed semicontinuous experiments. *Chem. Eng. J.* 2012, **192**, pp 326-333.

Rivas FJ, Gimeno O, Borralho T, Carbajo M. UV-C photolysis of endocrine disruptors. The influence of inorganic peroxides. *J. Hazard. Mat.* 2010, **174**, **(1-3)**, pp 393-397.

Romero RL, O.M. Alfano, A.E. Cassano. Efficiency Evaluation of Different TiO₂ Coatings on the Photocatalytic Inactivation of Airborne.*Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, **36(8)**, pp 3094-3109.

Romero RL, Alfano OM y Cassano AE. Radiation Field in an Annular, Slurry Photocatalytic Reactor. 2. Model and Experiments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, **42**, pp 2479-2488.

Rossetti GH, Albizzati ED, Alfano OM. Modeling and experimental verification of a flatplate solar photoreactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, **37(9)**, pp 3592-3601.

Saien J, Shahrezaei F. Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photocatalyst and UV light emission. *Int. J. Photoenergy*. 2012, **2012**, pp 1-5.

Salaices M. Photocatalysis in Slurry Reactors Radiation Transmission and Kinetic Modeling. *Tesis doctoral, Universidad de Western Ontario*, Ontario 2002.

Sanches S, Leitão C, Penetra A, Cardoso VV, Ferreira E, Benoliel MJ, Crespo MTB, Pereira VJ. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources. *J. Hazard Mater.* 2011, **192**, pp 1458-1465.

Satuf ML, Brandi RJ, Cassano AE, Alfano OM. Experimental Method to evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, pp 6643-6649.

Selma K, Sanches S, Leitao C, Penetra A, Cardoso VV, Ferreira E, Benoliel MJ, Crespo MTB, Pereira VJ. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources. J. Hazard. Mater. 2011, **192**, pp 1458-1465.

Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. *Appl Catal A*. 2010, **389**, pp 1-8.

Schumann H, Von Sonntag C. Metylperoxil radicals: a study on the -radiolysis of methanol in oxigenated aqueous solutions. *Naturforsc.* 1984, **39b**, pp 217-221.

Schumann M, Zegota H, von Sonntag, C. Acetate peroxil radicals, $\cdot O_2CH_2CO_2$: a study on the -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxigenated aqueous solutions. *Naturforsch.* 1985, **40b**, pp 215-221.

Sigman ME, Schuler PF, Ghosh MM, Dabestani RT. Mechanism of pyrene photochemical oxidation in aqueous and surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.* 1998, **32**, pp 3980-3985.

Sponza DT, Oztekin R. Effect of ultrasonic irradiation on the treatment of poly-aromatic substances (PAHs) from a petrochemical industry wastewater. *Ozone Sci. Eng.* 2011, **33**, pp 194-210.

Tang Y, Thorn RP, Mauldin RL, Wine PH. Kinetics and spectroscopy of the SO⁴ radical in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 1988, **44**, pp 243-258.

Toepfer B, Gora A, Li Puma G. Photocatalytic oxidation of multicomponent solutions of herbicides: Reaction kinetics analysis with explicit photon absorption effects. *Appl. Catal. B.* 2006. **68(3-4)**, pp 171-180.

Torres RA, Nieto JI, Combet E, Pétrier C, Pulgarin C. Influence of TiO_2 concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Appl. Catal. B.* 2008, **80**, pp 168-175.

Trapido M, Veressinina Y, Munter R. Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions — a kinetic study. *Environ. Technol.* 1995, **16**, pp 729-740.

Torres RA, Mosteo R, Pétrier C, Pulgarin C. Experimental design approach to the optimization of ultrasonic degradation of alachlor and enhancement of treated water biodegradability. *Ultrason. Sonochem.* 2009, **16**, pp 425-30.

Turchi CS, Ollis, DF. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.* 1990, **122**, pp 178-192.

BIBLIOGRAFÍA

Valades-Pelayo PJ, Moreira J, Serrano B, Lasa H. Boundary conditions and phase functions in a Photo-CREC Water-II reactor radiation field. *Chem. Eng. Sci.* 2014, **107**, pp 123-136.

Vela N, Martínez-Menchón M, Navarro G, Pérez-Lucas G, Navarro S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2012, **232**, pp 32-40.

Von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 2003, **37**, pp 1443-1467.

Walter TH, Ederer J, Forst C, Stieglitz L. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in oil contaminated systems, *Chemosphere*. 2000, **41**, pp 387-397.

Wang Y, Fengkal L, Zhulu L, Zheng X, Yubin T. Photolysis of anthracene and chrysene in aquatic systems. *Chemosphere*. 1999, **38**, pp 1273-1278.

Watanabe T, Nakajima A, Wang R, Minabe M, Koizumi S, Fujishima A, Hashimoto K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin. Solid.Films.* 1999, **351**, pp 260-263.

Wen S, Zhao J, Sheng G, Fu J, Peng P. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere* 2002, **46**, pp 871-877.

Wen S, Zhao J, Sheng G, Fu J, Peng P. Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere*. 2003, **50**, pp 111–119.

Wheat PE, Tumeo MA. Ultrasound induced aqueous polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Ultrason. Sonochem.* 1997, **4**, pp 55-59.

Will IBS, Moraes JEF, Teixeira ACC, Guardani R, Nascimento CA. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Sep. Purif. Technol.* 2004, **34**, pp 51-57.

Wols BA, Hofman-Caris CHM. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Wat. Res.* 2012, 46, pp 2815-2827.

BIBLIOGRAFÍA

Xia X, Hao R, Liang M, Zuo X, Nan J, Li L, Zhang W. One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional (3D) BiOI/BiOCl composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of bisphenol-A. *J. Hazard. Mat.* 2012, pp 122-130.

Xiao X, Zhang, WD. Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity. *J. Matter. Chem.* 2010, **28**, pp 5866-5870.

Xu T, Xiao XM, Liu HY. Advanced oxidation degradation of dichlorobenzene in water by the UV/H₂O₂ process. *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2005, **40**, pp 751-765.

Yang SY, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang WY, Shao XT, Niu R. Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater*, 2010, **179**, pp. 552-558.

Yip HY, Chiu SW, Yu JCM, Wong PK. Comparison of photocatalytic oxidation and ozonation in degrading of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Hum. Ecol. Risk. Assess.* 2006, **12**, pp 270-276.

Yermakov AN, Poskrebyshev GA, Stoliarov SI. Temperature dependence of the branching ratio of SO5- radicals self reaction in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, pp 3557-3560.

Yermakov AN, Zhitomirski BM, Poskrebyshev GA, Sozurakov DM. The branching ratio of SO₅⁻ radicals self reaction in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 1993, **97**, pp 107-112.

Yokota T, Cesur S, Suzuki H, Baba H y Takahata Y. Anisotropic Scattering Model for the Estimation of Light Absorption Rates in Photoreactor with Heterogeneous Medium. *J. Chem. Eng. Jpn.*1999, **32**, pp 314-321.

Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser river basin: a criticall appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 2002, **33**, pp 489-515.

Zalazar CS, Roberto LR, Martín CA, Cassano AE. Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid. *Chem. Engin. Sci.* 2005, **60**, pp 5240- 5254. Zander M. Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, in A. Bjorseth (Ed.). *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Marcel Dekker Inc., New York NY. 1983, **1**, pp 1-26.

Zepp RG, Schlotzhauer PF. Photoreactivity of se-lected aromatic hydrocarbons in water, in P.W. Jones and P. Leber (Eds.), Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI.* 1979, **2**, pp 141-158.

Zhai X, Chen Z, Zhao S, Wang H, Yang L. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. *J. Environ.Sci.* 2010, **22(10)**, pp 1527-1533.

Zhang Z, Anderson WA, Moo-Young M. Rigorous modeling of UV absorption by TiO2 films in a photocatalytic reactor. AIChE J. 2000, **46(7)**, pp 1461-1470.

Zhang Z, Edwards JO. Chain lengths in the decomposition of peroxomonosulfate catalyzed by cobalt and vanadium. Rate law for catalysis by vanadium. *Inorg. Chem.* 1992, **31**, pp 3514-3517.

Zhang Z, Edwards JO, Rieger PH. The decomposition of peroxomonosulfate induced by manganese(II) in acid solution. *Inorg. Chim. Acta.* 1994, **221**, pp 25-30.

Zhang S, Zhang W, Shen Y, Wang K, Hu L, Wang X. Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. *Atmos. Res.* 2008, **89**, pp 138-148.

Zhang X, Zhang L, Xie T, Wang D. Low-temperature synthesis and high visible lightinduced photocatalytic activity of BiOI/TiO₂ heterostructures. *J. Phys. Chem*.2009, **113**, pp 7371-7378.

Zhiyong Y, Bensimon M, Laub D, Mielczarski J, Kiwi JAccelerated photodegradation (minute range) of the commercial azo-dye Orange II mediated by Co₃O₄/Raschig rings in the presence of oxone. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, **272 (1-2**), pp 11-19

Zhiyong Y, Kiwi-Minsker L, Renken A, Kiwi J. Detoxification of diluted azo-dyes at biocompatible pH with the oxone/Co²⁺ reagent in dark and light processes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **252 (1-2)**, pp 113-119.

246
Zhou J, Zhang Y, Zhao XS y Ray AK. Photodegradation of Benzoic Acid over Metal-Doped TiO₂. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, **45**, pp 3503-3511.

http://www.epa.gov/reg3hwmd/bf-lr/regional/analytical/semi-volatile.htm;



ANEXOS

ANEXOS

7. ANEXOS.

PROGRAM MAIN INCLUDE 'mpif.h' С С PROGRAMA DE SIMULACION DEL REACTOR С С PROGRAMA DE SIMULACION POR MONTECARLO UN REACTOR FOTOCATALIZADO С ESTA VERSION DEL PROGRAMA ESTA PREPARADA PARA SER PARALELIZABLE С MEDIANTE EL SOFTWARE LIBRE MPI С (C) Bosoft С С DECLARACION DE VARIABLES С С VARIABLES REALES С REAL*8 R SIS, R INT, A REAC REAL*8 R LAMP, \overline{X} LAMP($\overline{4}$), Y LAMP(4), ANG LA(4) REAL*8 G, CONC, R_LAMB, S_LAMB, BETA, PI, INREF REAL*8 X_OLD, Y_OLD, Z_OLD, X_NEW, Y_NEW, Z_NEW, X_COR, Y_COR, Z_COR REAL*8 RO OLD, PHI OLD, THETA OLD, RO NEW, PHI NEW, THETA NEW REAL*8 PHI REF, THETA REF, PHI COR, ALFA, DELTA REAL*8 L, ACUM_L, L_COR, L_DIF, ANG, DIS, DISJ REAL*8 PRO_PYR, PRO_PAR, PRO_AB, PRO_SUP, PRO_INF REAL*8 AACUM_L, Z_PASOS, AZ_PASOS, AUXA, AUXB, AUXC REAL*8 R, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R_PYR, R_PAR, R_SUP, R_INF REAL*8 AA, BB, COOR OLD(3), COOR NEW(3), ROT(3,3) С REAL*8 CON_V(20) С REAL TINI, TFIN, ATFIN, TIEM1 С С VARIABLES ENTERAS С INTEGER status (MPI STATUS SIZE) INTEGER IERR, TOTALNODES, MYNODE С INTEGER N FOTON, N PASOS, NUM PYR, LVREA, N LAT, N SUP, N INF INTEGER N_INVIA, N_ABLAM, N_PARED, IT_ANG INTEGER NUMFOT, NREFLA, NREFSU, NREFIN, NLAREM INTEGER CONTROL, POS OLD, POS NEW, INVIA, PASO PYR INTEGER N LAMP, LAMP, NNN, I, VALINI, VALFIN, J, K INTEGER JN_FOTON, JLVREA, JNUM_PYR, JN_LAT, JN_INF, JN_SUP INTEGER JN_INVIA, JN_ABLAM, JN_PARED INTEGER IUNI, IPTRA, NUTRA, INUM, ICON, INUMA С INTEGER NHORA, NMIN С INTEGER NSEED(12) С С PARAMETROS VARIABLES С OPEN (20, FILE='datos') С LECTURA DEL NUMERO DE FOTONES A GENERAR READ (20,*) NUMFOT С LECTURA DE R LAMB READ (20,*) R LAMB С LECTURA DE S_LAMB С READ (20,*) S LAMB С С LECTURA DE LA PROBABILIDAD DE ABSORCION DEL PYREX (TANTO POR UNO) READ (20,*) PRO PYR С LECTURA DE LA PROBABILIDAD DE ABSORCION EN LA PARED (TANTO POR UNO) READ (20,*) PRO PAR LECTURA DE LA PROBABILIDAD DE REFLEXION EN LA PARED SUPERIOR С READ (20,*) PRO SUP

```
LECTURA DE LA PROBABILIDAD DE REFLEXION EN LA PARED INFERIOR
С
     READ (20,*) PRO INF
     LECTURA DEL PARAMETRO DE ANISOTROPIA (0 = ISOTROPO, 1 = MAXIMO)
C
     READ (20,*) G
C
     LECTURA DE ACTIVACION DE LA REFLEXION LATERAL
     READ (20,*) NREFLA
С
     LECTURA DE ACTIVACION DE LA REFLEXION SUPERIOR
     READ (20,*) NREFSU
С
     LECTURA DE ACTIVACION DE LA REFLEXION INFERIOR
     READ (20,*) NREFIN
С
     LECTURA DE ACTIVACION DE LA REEMISION O ABSORCION DE LA LAMPARA
     READ (20,*) NLAREM
С
     LECTURA DEL CODIGO PARA ALMACENAR UNA TRAYECTORIA Y NUMERO DE ELLA
     READ (20,*) IPTRA, NUTRA
     LECTURA DEL CODIGO PARA EL ANGULO DEL FOTON GENERADO EN LA LAMPARA
С
     READ (20,*) IT ANG
C
     LECTURA DEL NUMERO DE CONCENTRACIONES A CALCULAR
     READ (20,*) ICOMA
     LECTURA DEL NUMERO DE INTENTOS PARA CONCENTRACION
С
     READ (20,*) INUMA
С
     CLOSE (20)
С
С
     VALORES DE CONCENTRACION A CALCULAR
С
С
     OPEN (25)
          DO I=1,ICOMA
               READ(25,*) CON V(I)
          ENDDO
     CLOSE (25)
С
     С
С
     ZONA DE TRABAJO DEL PROGRAMA
     С
С
     _____
С
     INICIALIZACION DE LA PARALELIZACION
С
     _____
С
     CALL MPI INIT (IERR)
     CALL MPI_COMM_SIZE (MPI_COMM_WORLD, TOTALNODES, IERR)
     CALL MPI COMM RANK (MPI COMM WORLD, MYNODE, IERR)
С
С
     TOMA DE TIEMPO DE CPU
С
     CALL CPU TIME (TINI)
С
С
     _____
С
     SALIDA DE RESULTADOS DE CABECERA
С
                              С
     IF (MYNODE.EQ.0) THEN
С
С
     APERTURA DEL FICHERO DE SALIDA
С
     OPEN (50)
С
     PRINT *, 'CARACTERISTICAS DE LA SIMULACION:'
     PRINT '(A,F8.4) ','
                      - Parametro de anisotropia = ',
                    G
     PRINT '(A,F8.4) ','
                      - Valor de K lambda
                                            = ',
                    R_LAMB
                 ','
     PRINT '(A,F8.4)
                      - Valor de S lambda
                                            = ',
                    S LAMB
     PRINT *,' '
```

PRINT *,'-----' PRINT *,' ' PRINT '(A,F8.4)',' - Probabilidad de absorcion Pyrex = ', PRO PYR PRINT '(A,F8.4)',' - Probabilidad de absorcion Pared = ', PRO PAR PRINT '(A, F8.4)',' - Probabilidad Reflexion Superior = ', PRO SUP PRINT '(A,F8.4)',' - Probabilidad Reflexion Inferior = ', PRO INF PRINT *,' ' PRINT *,'---_____/ PRINT *,' ' PRINT '(A,I10)',' - Numero de fotones emitidos = ', NUMFOT PRINT *, ' ' PRINT '(A,I2)',' + Reflexion lateral (1 = SI) = ',NREFLA PRINT '(A,I2)',' + Reflexion superior (1 = SI) = ',NREFSU PRINT '(A,I2)',' + Reflexion inferior (1 = SI) = ', NREFIN PRINT '(A,I2)',' + Reemision lampara (1 = SI) = ',NLAREM PRINT '(A,I2)',' + Angulo lamp (0=PI, 1=3PI/2) = ',IT_ANG PRINT *,'-----' PRINT *, ' ' WRITE (50,1120) G WRITE (50,1125) PRO_PYR, PRO_PAR WRITE (50,1126) PRO SUP, PRO INF WRITE (50,1130) NUMFOT WRITE (50,1140) NREFLA WRITE (50,1140) NREFSU WRITE (50,1140) NREFIN WRITE (50,1140) NLAREM ENDIF CICLO PARA REALIZAR TODAS LAS POSIBLES CONCENTRACIONES DO ICON=1,8 CALL MPI BARRIER (MPI COMM WORLD, IERR) CONC=CON V(ICON) COEFICIENTES DE LONGITUD DE ONDA PROMEDIO (VALORES PARA DP-25, TABLA 12, PAG 67) R LAMB=0.3630D0 S LAMB=5.6364D0 CALCULO DEL COEFICIENTE DE EXTINCION DEL MEDIO (BETA) SE PROPONEN DOS FORMAS: 1.- SUMA DE R LAMB + S LAMB 2.- VALOR EXPERIMENTAL 57903.3 cm2 x g-1 --> 5.79033 m2 x g-1 ADEMAS HAY QUE MULTIPLICAR POR LA CONCENTRACION EN q x m-3, PARA OBTENER BETA EN UNIDADES DE DISTANCIA (EN NUESTO CASO CM) [EC. 48] COMO HABIA QUE MULTIPLICAR LA CONCENTRACION (EN g x dm-3) POR MIL PARA OBTENERLA EN g x m-3, LO QUE NOS DARIA BETA EN m-1. LUEGO DEBERIAMOS DIVIDIR POR 100 PARA PASAR m-1 A cm-1. AL FINAL NOS QUEDA UN FACTOR GLOBAL DE 10

С

С

C C

С

С

С

С

C C

С

C C

C C

C C

C C

С

C C

С

С

C C

С

C C

С

```
С
      CASO 1
С
      BETA=(0.3630D0+5.6364D0)*CONC*10.D0
С
С
      CASO 2
С
С
      BETA=(5.79033D0)*CONC*10.D0
С
С
      CABECERA DE LA SALIDA DE RESULTADOS
С
      IF (MYNODE.EQ.0) THEN
      WRITE (*,1020)
      WRITE (*,1030)
      WRITE (*,1110) CONC, BETA
      WRITE (*,1030)
      WRITE (*,1020)
      WRITE (*,1000)
      WRITE (*,1010)
      WRITE (*,1000)
С
      WRITE (50,1120) CONC
С
      ENDIF
С
С
      CICLO PARA REALIZAR N EXPERIMENTOS EN LAS MISMAS CONDICIONES
С
      DO INUM=1, INUMA
С
С
      CONSTANTES DEL PROGRAMA
С
      PI=3.141592654D0
С
С
      INDICE DE REFRACCION DEL AGUA
С
      INREF=1.333D0
С
С
      INICIALIZACION DE VARIABLES
С
      DO I=1,4
             X LAMP(I)=0.D0
             Y_LAMP(I)=0.D0
             ANG LA(I)=0.D0
      ENDDO
С
      N FOTON=0
      ACUM L=0.D0
      N_PASOS=0
      Z PASOS=0.D0
      NUM PYR=0
      LVREA=0
      N LAT=0
      N_SUP=0
      N_INF=0
N_INVIA=0
      N ABLAM=0
      N_PARED=0
С
      RO OLD=0.D0
      THETA OLD=0.D0
      PHI OLD=0.D0
      RO NEW=0.DO
      THETA NEW=0.D0
      PHI NEW=0.D0
С
      X OLD=0.D0
      Y<sup>OLD=0.D0</sup>
```

```
Z OLD=0.D0
      X NEW=0.D0
      Y NEW=0.D0
      Z NEW=0.D0
C
      DO I=1,3
      COOR OLD(I)=0.D0
      COOR NEW(I)=0.D0
             DO J=1,3
             ROT(I, J) = 0.D0
             ENDDO
      ENDDO
С
      DEFINICION DEL REACTOR SEGUN LOS PARAMETROS GEOMETRICOS
С
С
С
      A REAC --> ALTURA DEL REACTOR EN CM
С
      A REAC=12.7324D0
С
С
      R INT --> RADIO INTERNO DEL REACTOR EN CM
С
      R_INT=5.0D0
С
С
      R LAMP --> RADIO DE LA LAMPARA EN CM
С
      R LAMP=1.25D0
C
С
      R SIS -- > RADIO INTERIOR DEL SISTEMA COMPLETO (REACTOR MAS ESPACIO
С
                           EL ESPACIO DE LAS LAMPARAS) EN CM
      R SIS=15.5D0
С
      COORDENADAS X DEL CENTRO DE LAS 4 LAMPARAS
С
С
      X LAMP(1) = R SIS-R LAMP
      X LAMP(2)=0.D0
      X_LAMP(3) =-R_SIS+R_LAMP
      X LAMP(4) = 0.D0
С
      COORDENADAS Y DEL CENTRO DE LAS LAMPARAS
С
С
      Y_LAMP(1)=0.D0
      Y_LAMP(2)=R_SIS-R_LAMP
Y_LAMP(3)=0.D0
      Y_LAMP(4) =-R_SIS+R_LAMP
С
С
      VALORES DE ANGULO MINIMOS PARA LA EMISION DE LAS 4 LAMPARAS. SE
С
      VA A EMITIR CON UNA VENTANA DE AMPLITUD 180 ORIENTADOS HACIA EL
С
      CENTRO DEL REACTOR
С
      IF (IT ANG.EO.0) THEN
      ANG LA(1)=PI/2.D0
      ANG_LA(2)=PI
      ANG_LA(3)=3.D0*PI/2.D0
      ANG_LA(4)=0.D0
      ELSE
      ANG LA(1)=1.D0*PI/4.D0
      ANG_LA(2) = 3.D0*PI/4.D0
      ANG\_LA(3)=5.D0*PI/4.D0
      ANG LA(4) = 7.D0 * PI/4.D0
      ENDIF
С
      REPARTO DE LAS TRAYECTORIAS ENTRE LOS DISTINTOS PROCESADORES
С
С
      VALINI=NUMFOT*MYNODE/TOTALNODES+1
      VALFIN=NUMFOT* (MYNODE+1) /TOTALNODES
С
```

```
CALL MPI_BARRIER (MPI COMM WORLD, IERR)
С
С
      GENERADOR DE LA SEMILLA
С
      OPEN (89, FILE='/dev/urandom', ACCESS='stream', FORM='UNFORMATTED')
      READ (89) NSEED
      CLOSE (89)
С
      CALL RANDOM SEED ( PUT = NSEED )
      CALL RANDOM NUMBER (R)
С
С
      BLOQUE PARA PODER GUARDAR UNA TRAYECTORIA
С
      IF (IPTRA.EQ.1) THEN
            IUNI=MYNODE+30
            OPEN (IUNI)
            NUTRA=NUTRA+VALINI
      ENDIF
С
С
      С
      CICLO PARA CONTROL DEL NUMERO DE FOTONES
С
      С
      DO I=VALINI, VALFIN
С
С
      PARAMETRO DE CONTROL PARA SABER SI LA SIMULACION DE ESTE FOTON
С
      HA ACABADO SI VALE 0, SE MANTIENE, CUANDO CAMBIA POR CUALQUIER CAUSA,
С
      SE TERMINA
С
      CONTROL=0
С
С
      PARAMETRO PASA SABER LA ZONA DEL REACTOR EN LA QUE ESTA EL FOTON
С
            1 = ENTRE EL REACTOR Y LA CAMISA EXTERNA
С
            2 = EN EL REACTOR
С
            3 = EN UNA LAMPARA
С
            4 = EN EL EXTERIOR
С
      EN EL PRIMER PASO DE SIMULACION, ESTARA EN LA ZONA 1, SALE DE LAS
С
      LAMPARAS
С
      POS OLD=1
С
С
      GENERACION DE LA LAMPARA QUE EMITIRA EL FOTON
С
      CALL RANDOM_NUMBER (R)
С
      N LAMP=INT(R*4+1)
      IF(N LAMP.GE.5) N LAMP=4
С
      N FOTON=N FOTON+1
С
С
      CALCULO DE LA PROBABILIDAD DE ABSORCION. EC. 60
С
      PRO AB=0.3630D0/(0.3630D0+5.6364D0)
С
С
      GENERACION DE LA ALTURA Y LOS ANGULOS DE SALIDA DEL FOTON EN LA LAMPARA
С
      CALL RANDOM NUMBER (R1)
      CALL RANDOM NUMBER (R2)
      CALL RANDOM NUMBER (R3)
С
      CONVERSION A COORDENADAS CARTESIANAS
С
С
      Z ES LA ALTURA Y SE OBTIENE A PARTIR DE R1 Y LA LONGITUD DE LA LAMPARA.
С
      X E Y SE OBTIENEN DE LA POSICION DEL CENTRO DE LA LAMPARA Y LOS ANGULOS
С
      DE SALIDA SE OBTIENEN DE R2 (PHI) y R3 (THETA)
С
```

```
Z_OLD=R1*A_REAC
```

С IF (IT ANG.EQ.0) THEN ANG=PI*R2+ANG LA(N LAMP) ELSE ANG=(3.D0*PI/2.D0)*R2+ANG LA(N LAMP) ENDIF С IF (ANG.GE.2.D0*PI) ANG=ANG-2.D0*PI PHI OLD=ANG С THETA_OLD=DACOS(2.D0*R3-1.D0) С С CALCULO DE LAS POSICIONES CARTESIANAS X E Y С X OLD=R LAMP*DCOS(ANG)+X LAMP(N LAMP) Y OLD=R LAMP*DSIN (ANG) +Y LAMP (N LAMP) С С CICLO DE CONTROL DE LOS PASOS DEL FOTON A LO LARGO DE SU EXISTENCIA Y QUE PUEDE ACABAR CUANDO LO ABSORBE EL CATALIZADOR, LA PARED DE PYREX, С С LA LAMPARA, OUE SE SALGA С DO WHILE (CONTROL.EQ.0) С С DEBEMOS CONTROLAR LAR TRAYECTORIAS INVIABLES С EN CIERTAS CONDICIONES GENERA UN VALOR DE L EXTRAORDINARIAMENTE С GRANDE QUE COLOCA AL FOTON TAN FUERA DEL SISTEMA QUE HACE INVIABLE С TODO EL ALGORITMO С С GUARDADO DE TRAYECTORIA SI CORRESPONDE С IF (IPTRA.EQ.1.AND.I.EQ.NUTRA) WRITE (IUNI, '(1X, 15, 3(3X, F8.4))') I,X OLD,Y OLD,Z OLD С INVIA=0 С DIS=DSQRT(X OLD*X OLD+Y OLD*Y OLD) IF (DIS.GT.R SIS) INVIA=1 IF (Z_OLD.LT.O.DO) INVIA=1 IF (Z_OLD.GT.A_REAC) INVIA=1 С IF (INVIA.EQ.1) THEN CONTROL=1 N_INVIA=N_INVIA+1 ELSE С С GENERAMOS TRES NUMEROS ALEATORIOS PARA LA NUEVA ITERACION: С R3 PARA CALCULAR EL VALOR DE ALFA С R4 PARA CALCULAR EL VALOR DE DELTA С R5 PARA CALCULAR EL VALOR DE L С С GENERACION DEL LARGO DE PASO (EC. 57 O TAMBIEN EC. 58) С CALL RANDOM NUMBER (R3) CALL RANDOM NUMBER (R4) CALL RANDOM NUMBER (R5) С С L=-1.D0/BETA*DLOG(R5) L=-1.D0/BETA*DLOG(1.D0-R5) С L=1.D0/BETA*R5 IF (POS OLD.EQ.1) L=L*INREF С RO NEW=L С С ACUMULADORES С ACUM L=ACUM L+L

```
N PASOS=N PASOS+1
C
       IF (N PASOS.EQ.1000000) Z PASOS=Z PASOS+REAL(N PASOS)
      IF (N PASOS.EQ.10000000) N PASOS=0
С
      PARA ALFA DEBEMOS SEPARAR EN FUNCION DE QUE SEA ISOTROPICO O
С
С
      NO ISOTROPICO (G=0 o G<>0) [EC. 53]
С
       IF (G.EQ.0.D0) THEN
             ALFA=DACOS(2.D0*R3-1.D0)
      ELSE
             ALFA=(1.D0+G*G-((1.D0-G*G)/(1.D0-G+2.D0*G*R3))**2)
             ALFA=DACOS (ALFA/2.D0/G)
      ENDIF
С
С
      PARA DELTA, TODOS LOS ANGULOS SON POSIBLES
С
      DELTA=2.D0*PI*R4
С
С
      CALCULO DE LA NUEVA POSICION DEL FOTON
С
С
      CALCULO DE LOS INCREMENTOS DE X, Y, Z EN EL SISTEMA ROTADO
С
      COOR OLD(1)=L*DSIN(ALFA)*DCOS(DELTA)
      COOR OLD(2)=L*DSIN(ALFA)*DSIN(DELTA)
      COOR OLD(3)=L*DCOS(ALFA)
С
С
      CONSTRUIMOS LA MATRIZ DE TRASNFORMACION
С
      AA=-PI/2.D0+PHI OLD
      BB=-THETA OLD
С
      ROT(1, 1) = DCOS(AA)
      ROT (1, 2) = -DSIN(AA) * DCOS(BB)
      ROT(1,3) = DSIN(AA) * DSIN(BB)
С
      ROT(2, 1) = DSIN(AA)
      ROT (2, 2) = DCOS (AA) * DCOS (BB)
      ROT (2, 3) = -DCOS(AA) * DSIN(BB)
С
      ROT(3,1) = 0.D0
      ROT(3, 2) = DSIN(BB)
      ROT(3,3) = DCOS(BB)
С
С
      MULTIPLICAMOS LA MATRIZ ROT POR COOR OLD
С
      DO J=1,3
              COOR NEW(J)=0.D0
              DO K=1,3
                     COOR NEW(J) = COOR NEW(J) + ROT(J,K) * COOR OLD(K)
             ENDDO
      ENDDO
С
С
       INCREMENTAMOS LAS POSICIONES DE LA POSICION
С
      X NEW=X OLD+COOR NEW(1)
      Y_NEW=Y_OLD+COOR_NEW(2)
      Z_NEW=Z_OLD+COOR_NEW(3)
С
      CALCULAMOS LA RHO, THETA Y PHI DEL NUEVO PASO
С
С
      RO NEW=DSQRT(COOR NEW(1) *COOR NEW(1) +COOR NEW(2) *COOR NEW(2) +
     Ś
                     COOR NEW(3) * COOR NEW(3))
      THETA NEW=DACOS (COOR NEW (3) / RO NEW)
       PHI NEW=DATAN2 (COOR NEW(2), COOR NEW(1))
       IF (PHI NEW.LT.O.DO) PHI NEW=PHI NEW+2.DO*PI
```

```
С
С
      CALCULAMOS LA DISTANCIA ENTRE LOS DOS PUNTOS OLD Y NEW
С
С
      DIS=DSQRT((X OLD-X NEW)**2+(Y OLD-Y NEW)**2+(Z OLD-Z NEW)**2)
С
С
      POSICIONAMIENTO DEL FOTON EN LAS AREAS DEL SISTEMA:
С
             1.- EN EL ANILLO EXTERIOR AL REACTOR, DONDE LAS LAMPARAS
С
             2.- EN EL REACTOR
С
             3.- SOBRE CUALQUIER LAMPARA
             4.- FUERA DEL REACTOR
С
С
С
      DETERMINAMOS LA DISTANCIA DEL EJE CENTRAL DEL SISTEMA AL FOTON
С
      DIS=DSQRT(X NEW*X NEW+Y NEW*Y NEW)
С
С
      SI ES MAYOR QUE EL RADIO DEL REACTOR ESTA EN LA ZONA 1.
С
      SI ES MENOR ESTA EN EL REACTOR
С
      IF (DIS.GE.R INT) THEN
             POS NEW=1
      ELSE
             POS NEW=2
      ENDIF
С
С
      SI LA DISTANCIA ES MAYOR QUE EL RADIO DEL SISTEMA ESTA FUERA
С
С
      REFLEXION LATERAL DEL FOTON SI ES NECESARIO
С
      IF (DIS.GE.R SIS) THEN
С
С
      SE SEPARAN LAS CONDICIONES DE SE DEJA ESCAPAR O SE REFLEJA
С
             IF (NREFLA.EQ.0) THEN
                    POS NEW=4
                    CONTROL=1
                    N LAT=N LAT+1
С
             ELSE
С
С
      GENERAMOS UN NUMERO ALEATORIO PARA ESTUDIAR SI EL FOTON SE ABSORBE
С
      EN LA PARED LATERAL, SI LO ABSORBE, SE TERMINA LA TRAYECTORIA Y
С
      SE ALMACENA
С
             CALL RANDOM_NUMBER(R_PAR)
С
             IF (R PAR.LE.PRO PAR) THEN
                    POS NEW=4
                    CONTROL=1
                    N PARED=N PARED+1
             ELSE
С
С
      CALCULO DEL PUNTO EXACTO DE REFLEXION
С
             AUXA=DSIN (THETA NEW) *DSIN (THETA NEW)
             AUXB=2.D0*DSIN(THETA_NEW)*(X_OLD*DCOS(PHI_NEW)+
                     Y OLD*DSIN(PHI NEW))
     *
             AUXC=X OLD*X OLD+Y OLD Y OLD-R SIS*R SIS
С
С
      FRACCIONAMOS LA TRAYECTORIA ENTRE CORTE Y DIFERENCIA
С
             L COR=(-AUXB+DSQRT(AUXB*AUXB-4.D0*AUXA*AUXC))/2.D0/AUXA
             L DIF=L-L COR
С
С
      CALCULAMOS LA X E Y DEL PUNTO DE LLEGADA AL LIMITE
С
             X COR=X OLD+L COR*DSIN(THETA NEW)*DCOS(PHI NEW)
```

| _ | Y_COR=Y_OLD+L_COR*DSIN(THETA_NEW)*DSIN(PHI_NEW) |
|-------------|--|
| C C | CALCULAMOS EL ANGULO RESPECTO DEL PUNTO DE REFLEXION |
| C | PHI_COR=DATAN2(Y_COR,X_COR) IF (PHI_COR.LT.0.D0) PHI_COR=PHI_COR+2.D0*PI |
| C C | CALCULAMOS EL ANGULO DE REFLEXION RESPECTO DEL PUNTO DE CORTE |
| C | PHI_REF=PI+2.D0*PHI_COR-PHI_NEW PHI_NEW=PHI_REF |
| C C C | COORDENADAS X E Y DEL FOTON REFLEJADO, LA COORDENADA Z QUEDA TAL COMO ESTABA |
| C | X_NEW=X_COR+L_DIF*DSIN(THETA_NEW)*DCOS(PHI_REF) Y_NEW=Y_COR+L_DIF*DSIN(THETA_NEW)*DSIN(PHI_REF) |
| C C C | SEGURO QUE EL FOTON ESTARA EN LA ZONA 1 AL REFLEJARSE EN LA PARED LATERAL |
| С | POS_NEW=1 |
| С | ENDIF |
| С | ENDIF |
| С | ENDIF |
| C C | REFLEXION HORIZONTAL DEL FOTON SI ES NECESARIO (ABAJO) |
| C | IF (Z_NEW.LE.O.DO.AND.POS_NEW.NE.4) THEN |
| C | IF (NREFIN.EQ.0) THEN IF (POS_NEW.NE.4) N_INF=N_INF+1 POS_NEW=4 CONTROL=1 |
| C | ELSE |
| C C C | GENERAMOS UN NUMERO AL AZAR PARA VER SI HACE REFLEXION O SE ESCAPA |
| C | CALL RANDOM_NUMBER (R_INF) |
| c | IF (R_INF.GT.PRO_INF) THEN |
| C | IF (POS_NEW.NE.4) N_INF=N_INF+1 POS_NEW=4 CONTROL=1 |
| С | ELSE |
| C C | CALCULO DEL PUNTO EXACTO DE REFLEXION |
| 0 | L_COR=(0.D0-Z_OLD)/DCOS(THETA_NEW) L_DIF=L-L_COR |
| C | CALCULAMOS LA Z DEL PUNTO DE REFLEXION |
| C | Z_COR=Z_OLD+L_COR*DCOS (THETA_NEW) |
| C | NUEVO ANGULO DE REFLEXION |
| | THETA_REF=PI-THETA_NEW |
| С | THEIV NEW-THEIV VEL |

```
С
      COORDENADA Z DEL FOTON REFLEJADO, LA X E Y QUEDAN IGUAL
С
                           Z NEW=Z COR+L DIF*DCOS(THETA REF)
С
                    ENDIF
С
             ENDIF
С
      ENDIF
С
С
      REFLEXION HORIZONTAL DEL FOTON SI ES NECESARIO (ARRIBA)
С
      IF (Z NEW.GE.A REAC.AND.POS NEW.NE.4) THEN
С
             IF (NREFSU.EQ.0) THEN
                    IF (POS NEW.NE.4) N SUP=N SUP+1
                    POS NEW=4
                    CONTROL=1
             ELSE
С
      GENERAMOS UN NUMERO AL AZAR PARA VER SI HACE REFLEXION
С
С
      O SE ESCAPA
С
                    CALL RANDOM_NUMBER (R_SUP)
С
                    IF (R SUP.GT.PRO SUP) THEN
С
                           IF (POS NEW.NE.4) N_SUP=N_SUP+1
                           POS NEW=4
                           CONTROL=1
С
                    ELSE
С
С
      CALCULO DEL PUNTO EXACTO DE REFLEXION
С
                           L COR=(A REAC-Z OLD)/DCOS(THETA NEW)
                           L DIF=L-L COR
С
С
      CALCULAMOS LA Z DEL PUNTO DE REFLEXION
С
                           Z_COR=Z_OLD+L_COR*DCOS(THETA_NEW)
С
С
      NUEVO ANGULO DE REFLEXION
С
                           THETA REF=PI-THETA NEW
                           THETA NEW=THETA REF
С
      COORDENADA Z DEL FOTON REFLEJADO, LA X E Y QUEDAN IGUAL
С
С
                           Z NEW=Z COR+L DIF*DCOS(THETA REF)
С
                    ENDIF
С
             ENDIF
С
      ENDIF
С
С
      ELIMINAMOS LOS QUE SE HAN SALIDO DEL REACTOR
С
      IF (POS NEW.NE.4) THEN
С
      COMPROBACION SI ENTRE LA POSICION VIEJA Y NUEVA EL FOTON
С
С
      HA ATRAVESADO LA PARED DEL REACTOR DE PYREX
      PARA ELLO SE COMPRUEBA SI ENTRE LOS PUNTEROS DE POS OLD Y
С
С
      POS NEW HAY UN CAMBIO DE 1 A 2 o DE 2 A 1. EN ESOS CASOS
С
      SE HA ATRAVESADO EL PYREX Y HAY QUE VER SI EL FOTON SE
```

| С | ABSORBE POR EL CRISTAL |
|-------------|--|
| C | PASO_PYR=0 |
| С | IF (POS_OLD.EQ.1.AND.POS_NEW.EQ.2) PASO_PYR=1 IF (POS_OLD.EQ.2.AND.POS_NEW.EQ.1) PASO_PYR=1 |
| C C | SI PASO PYR ES IGUAL A 1, SE HA ATRAVESADO EL CRISTAL |
| С | - IF (PASO PYR.EO.1) THEN |
| C C | GENERAMOS UN NUMERO ALEATORIO PARA VER SI ES INFERIOR A LA PROBABILIDAD DE SER ABSORBIDO, SI ES ASI, EL FOTON DESAPARECE |
| С | CALL RANDOM NUMBER (R PYR) |
| С | IF (R_PYR.LE.PRO_PYR) THEN |
| C | NUM_PYR=NUM_PYR+1 |
| C | ENDIF ENDIF |
| | ELIMINAMOS AQUELLOS QUE SE HAN EXTINGUIDO ANTERIOMENTE SOLO PASAN AQUELLOS QUE CONTROL SIGUE SIENDO CERO, LOS ELIMINADOS LLEGAN CON CONTROL = 1 |
| C | IF (CONTROL.EQ.0) THEN |
| C C | AQUI SOLO LLEGARAN LOS QUE ESTAN EN LA ZONA 1, 2 O 3 (CAMARA EXTERNA, REACTOR O LAMPARA). RESOLVEMOS UNO A UNO |
| C C C | DETECCION SI ESTA EN ALGUNA DE LAS LAMPARAS |
| | LAMP=0 DO J=1,4 DISJ=DSQRT((X_NEW-X_LAMP(J))**2+(Y_NEW-Y_LAMP(J))**2) IF (DISJ.LE.R_LAMP) POS_NEW=3 IF (DISJ.LE.R_LAMP) LAMP=J ENDDO |
| C | CALCULO DE LOS QUE ESTAN EN CUALQUIER LAMPARA |
| C | IF (POS_NEW.EQ.3) THEN IF (NLAREM.EQ.0) THEN |
| C C C | FOTONES QUE SE ABSORBEN EN LA LAMPARA Y DESAPARECEN |
| C | CONTROL=1 N_ABLAM=N_ABLAM+1 |
| C | ELSE |
| C C C | FOTONES QUE SE REEMITEN EN LA SUPERFICIE DE LA LAMPARA |
| C C | GENERACION DEL ANGULO DE SALIDA DEL FOTON EN LA LAMPARA LA ALTURA LA MANTENEMOS EN EL VALOR QUE TENIA (Z_NEW=Z_NEW) |
| 0 | CALL RANDOM_NUMBER (R1) |
| | CONVERSION A COORDENADAS CARTESIANAS Z ES LA ALTURA Y SE OBTIENE A PARTIR DE R1 Y LA LONGITUD DE LA LAMPARA X E Y SE OBTIENE DE LA POSICION DEL CENTRO DE LA LAMPARA Y EL ANGULO DE SALIDA SE OBTIENE DE R2 |
| C | IF (IT_ANG.EQ.0) THEN |

262

| | ANG=PI*R1+ANG_LA(N_LAMP) ELSE ANG=(3.D0*PI/2.D0)*R1+ANG_LA(N_LAMP) ENDIE |
|-------------|---|
| С | ENDIF TE (ANC CE 2 D(ADI) ANC-ANC-2 D(ADI) |
| C | PHI_NEW=ANG |
| C | CALCULO DE LAS POSICIONES CARTESIANAS X E Y |
| C | X_NEW=R_LAMP*DCOS(ANG)+X_LAMP(LAMP) Y_NEW=R_LAMP*DSIN(ANG)+Y_LAMP(LAMP) |
| C | POS_NEW=1 |
| C | ENDIF ENDIF |
| C C | CALCULO DE LOS FOTONES LOS QUE ESTAN EN EL REACTOR |
| C | IF (POS_NEW.EQ.2) THEN |
| | GENERAMOS UN NUMERO ALEATORIO PARA DETERMINAR LA PROBABILIDAD DE SER ABSORBIDO |
| C | CALL RANDOM_NUMBER (R6) |
| | SI R6 ES MENOR QUE LA PROBABILIDAD DE SER ABSORBIDO PRO_AB EL FOTON ES ABSORBIDO POR EL CATALIZADOR |
| Ū | IF (R6.LE.PRO_AB) THEN CONTROL=1 LVREA=LVREA+1 ELSE |
| С | POS_OLD=POS_NEW |
| _ | X_OLD=X_NEW Y_OLD=Y_NEW Z_OLD=Z_NEW |
| С | RO_OLD=RO_NEW THETA_OLD=THETA_NEW PHI OLD=PHI NEW |
| | ENDIF ENDIF |
| С С С | CONSIDERAMOS AHORA LOS QUE ESTAN EN LA CAMARA EXTERNA DEL SISTEMA NO HAY QUE HACER NADA SOBRE ELLOS, SOLO PASAR A LA SIGUIENTE ITERACION |
| C | IF (POS_NEW.EQ.1) THEN POS_OLD=POS_NEW |
| С | X_OLD=X_NEW Y_OLD=Y_NEW Z_OLD=Z_NEW |
| С | RO OLD=RO NEW |
| | THETA_OLD=THETA_NEW PHI_OLD=PHI_NEW ENDIF |
| C C | FIN DEL IF DE CONTROL=0 |
| С | ENDIF |
| C C | FIN DEL IF POS_NEW<>4 |
| | |

| ENDIF |
|---|
| FIN DE INVIA=1 |
| ENDIF |
| FIN DEL CICLO DE CONTROL |
| ENDDO |
| ************************************** |
| ENDDO |
| GUARDADO TRAYECTORIA |
| IF (IPTRA.EQ.1) CLOSE (IUNI) |
| Z_PASOS=Z_PASOS+REAL(N_PASOS) |
| TOMA DE TIEMPO DE CPU FINAL |
| CALL CPU_TIME (TFIN) |
| TFIN=TFIN-TINI |
| |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 1, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (LVREA, 1, MPI_INT, 0, 2, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (NUM_PYR, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 4, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 5, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INVIA, 1, MPI_INT, 0, 8, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_ABLAM, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_PARED, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 1, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (LVREA, 1, MPI_INT, 0, 2, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (NUM_PYR, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 4, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INF, 1, MPI_INT, 0, 5, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INVIA, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_ABLAM, 1, MPI_INT, 0, 8, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_PARED, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (S_PASOS, 1, MPI_DOUBLE, 0, 11, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (Z_PASOS, 1, MPI_DOUBLE, 0, 12, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (ACUM_L, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (TFIN, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 1, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (LVREA, 1, MPI_INT, 0, 2, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (NUM_PYR, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 4, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INF, 1, MPI_INT, 0, 5, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INVIA, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_ABLAM, 1, MPI_INT, 0, 8, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_PARED, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (X_PARED, 1, MPI_INT, 0, 12, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (X_PARED, 1, MPI_DOUBLE, 0, 11, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (ACUM_L, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (TFIN, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 1, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (LVREA, 1, MPI_INT, 0, 2, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (NUM_PYR, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 4, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INF, 1, MPI_INT, 0, 5, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_ABLAM, 1, MPI_INT, 0, 8, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_PARED, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (Z_PASOS, 1, MPI_DOUBLE, 0, 11, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (ACUM_L, 1, MPI_DOUBLE, 0, 12, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (TFIN, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) ELSE ESTAMOS EN EL PROCESADOR 0 QUE DEBE RECIBIR LA INFORMACION DE LOS RESTANTES PROCESADORES I=1, TOTALNODES - 1 |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 1, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (LVREA, 1, MPI_INT, 0, 2, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (NUM_PYR, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 4, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 5, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_SUP, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_ABLAM, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_PARED, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (Z_PASOS, 1, MPI_DOUBLE, 0, 11, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (Z_PASOS, 1, MPI_DOUBLE, 0, 12, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (TFIN, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (TFIN, 1, MPI_SEND (TFIN, |
| CALL MPI_BARRIER (MPI_COMM_WORLD, IERR) IF (MYNODE .NE. 0) THEN ESTAMOS EN UN PROCESADOR DISTINTO DE CERO, DEBEMOS MANDAR LOS RESULTADOS OBTENIDOS CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 1, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_FOTON, 1, MPI_INT, 0, 2, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_TAT, 1, MPI_INT, 0, 3, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_LAT, 1, MPI_INT, 0, 4, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INF, 1, MPI_INT, 0, 5, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INF, 1, MPI_INT, 0, 6, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_INVIA, 1, MPI_INT, 0, 7, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_ABLAM, 1, MPI_INT, 0, 8, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (N_PARED, 1, MPI_INT, 0, 9, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (X_PASOS, 1, MPI_DOUBLE, 0, 11, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (ACUM_L, 1, MPI_DOUBLE, 0, 12, MPI_COMM_WORLD, IERR) CALL MPI_SEND (TFIN, 1, MPI_DOUBLE, 0, 13, MPI_COMM_WORLD, IERR) ELSE ESTAMOS EN EL PROCESADOR 0 QUE DEBE RECIBIR LA INFORMACION DE LOS RESTANTES PROCESADORES I=1, TOTALNODES - 1 TIEM1=TFIN DO I=1,(TOTALNODES-1) |

TERR) CALL MPI RECV (JLVREA, 1, MPI INT, I, 2, MPI COMM WORLD, status, TERR) CALL MPI RECV (JNUM PYR, 1, MPI INT, I, 3, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (JN LAT, 1, MPI INT, I, 4, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (JN INF, 1, MPI INT, I, 5, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (JN SUP, 1, MPI INT, I, 6, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (JN INVIA, 1, MPI INT, I, 7, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (JN ABLAM, 1, MPI INT, I, 8, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (JN PARED, 1, MPI INT, I, 9, MPI COMM WORLD, status, IERR) С CALL MPI RECV (AZ PASOS, 1, MPI DOUBLE, I, 11, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI_RECV (AACUM_L, 1, MPI DOUBLE, I, 12, MPI COMM WORLD, status, IERR) CALL MPI RECV (ATFIN, 1, MPI DOUBLE, I, 13, MPI COMM WORLD, status, IERR) С С ACUMULADORES DE TODOS LOS CONTADORES EN EL CONTADOR DEL NODO O N FOTON=N FOTON+JN FOTON LVREA=LVREA+JLVREA NUM PYR=NUM_PYR+JNUM_PYR N_LAT=N_LAT+JN_LAT N_INF=N_INF+JN_INF N SUP=N SUP+JN SUP N INVIA=N INVIA+JN INVIA N ABLAM=N ABLAM+JN ABLAM N PARED=N PARED+JN PARED С Z_PASOS=Z_PASOS+AZ_PASOS ACUM L=ACUM L+AACUM L TFIN=TFIN+ATFIN ENDDO С С С FIN DE LA ACUMULACION EN EL PROCESADOR 0 С _____ С NNN=NUM PYR+LVREA+N INVIA+N LAT+N INF+N SUP+N ABLAM+N PARED С С RESULTADOS FINALES С WRITE (*,1100) INUM, N_FOTON, LVREA, NUM_PYR, N PARED, N ABLAM, N LAT, \$ N INF, N SUP, N INVIA, NNN, Z PASOS, ACUM L, ACUM_L/Z_PASOS \$ С WRITE (50,1100) INUM,N FOTON,LVREA,NUM PYR,N PARED,N ABLAM,N LAT, N INF, N SUP, N INVIA, NNN, Z PASOS, ACUM L, Ś Ś ACUM_L/Z_PASOS С ENDIF С FIN DEL CICLO DE LAS N REPETICIONES С С ENDDO С IF (MYNODE.EQ.0) WRITE (*,1000)

С

С

```
С
С
      FIN DEL CICLO DE LAS N CONCENTRACIONES
С
      ENDDO
С
      CALCULO TIEMPO DE CALCULO
С
С
      IF (MYNODE.EQ.0) THEN
С
      NHORA=INT(TIEM1/3600.D0)
      TIEM1=TIEM1-REAL (NHORA*3600)
      NMIN=INT (TIEM1/60.D0)
      TIEM1=TIEM1-REAL(NMIN*60)
С
      PRINT *, ' '
     PRINT '(A, I4, A, I3, A, F6.2, A)', ' Tiempo REAL = ', NHORA,
                  ' horas, ',NMIN,' minutos, ',TIEM1,' segundos'
С
      NHORA=INT (TFIN/3600.D0)
      TFIN=TFIN-REAL (NHORA*3600)
      NMIN=INT (TFIN/60.D0)
      TFIN=TFIN-REAL(NMIN*60)
С
      PRINT *,' '
     PRINT '(A,I4,A,I3,A,F6.2,A)',' Tiempo CPU = ',NHORA,
                  ' horas, ',NMIN,' minutos, ',TFIN,' segundos'
      С
С
      CERRAMOS EL FICHERO DE SALIDA
С
      CLOSE (50)
С
     ENDIF
С
С
      _____
С
      FIN DE LA PARALELIZACION
С
      _____
С
      CALL MPI FINALIZE (IERR)
С
     FORMATOS DEL PROGRAMA
С
С
1000 FORMAT(1X,139('-'))
1010 FORMAT (2X, '#', 3X, 'Fotones', 5X, 'LVREA', 5X, 'Pyrex', 5X, 'Pared',
    $
               3X, 'Lampara', 3X, 'Lateral', 2X, 'Inferior', 2X, 'Superior',
               1X, 'Inviables', 1X, 'Comprueba', 7X, 'Pasos', 3X,
    Ś
    $
               'Distancia',4X,'D. Media')
1020 FORMAT (2X)
     FORMAT (2X, 55 ('='))
1030
1100 FORMAT (2X, I1, 10 (2X, I8), 3 (2X, E10.4))
1110 FORMAT(3X,'- Concentracion = ',F8.5,' mol/L - Beta = ',F8.5)
1120 FORMAT (2X, F6.3)
1125
     FORMAT (2X, 'Pro_Pyr ', F6.3, 3X, 'Pro_Par ', F6.3)
     FORMAT (2X, 'Pro_Sup ', F6.3, 3X, 'Pro_Inf ', F6.3)
1126
1130 FORMAT (2X, I8)
1140 FORMAT (2X, I2)
С
С
     FIN DEL PROGRAMA
С
      STOP
      END
```