

Análisis sistemático de una metodología para escalado de reactores fotoquímicos heterogéneos basado en métodos matemáticos

Yineth Paola Velásquez Figueroa

Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Escuela de Ciencias Básicas e Ingeniería, Cartagena, Colombia



Para citaciones: Y. Velásquez-Figueroa, "Análisis sistemático de una metodología para escalado de reactores fotoquímicos heterogéneos basado en métodos matemáticos", *Ing-NOVA*, vol. 2, no. 1, pp. 43-52, Ene. 2023.
<https://doi.org/10.32997/rin-2023-4262>

Recibido: 30 de noviembre de 2022

Revisado: 12 de diciembre de 2022

Aprobado: 9 de enero de 2023

Autor de correspondencia:

Yineth Paola Velásquez Figueroa

yineth.velasquez@unad.edu.co

Editor: Miguel Ángel Mueses. Universidad de Cartagena-Colombia.

Copyright: © 2023. Y. Velásquez-Figueroa. Este es una editorial de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/> la cual permite el uso sin restricciones, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre y cuando que el original, el autor y la fuente sean acreditados.



RESUMEN

Se presenta un análisis sistemático para una metodología de escalamiento de reactores fotocatalíticos heterogéneos basada en modelos matemáticos. Se desglosó y explicó de manera detallada las etapas para el adecuado modelado matemático, simulación y cambio de escala de reactores fotoquímicos que usan semiconductores y radiación solar natural para su operación. Se encontró que los fundamentos de esta estructura se soportan en cuatro componentes fundamentales de los procesos de fotodegradación heterogénea: el sistema reactivo, el semiconductor, la fuente de radiación, y la geometría o tipo de reactor, tanto para su formulación como para la solución. El acoplamiento lógico de estos elementos garantiza una adecuada estructuración de ecuaciones para transferir datos de escala laboratorio a aplicaciones de planta piloto e incluso comerciales.

Palabras clave: Dióxido de titanio; Fotocatálisis heterogénea solar; Modelado matemático; Tratamiento de aguas.

Systematic analysis of a methodology for scaling up heterogeneous photochemical reactors based on mathematical methods

ABSTRACT

A systematic analysis is presented for a heterogeneous photocatalytic reactor scale-up methodology based on mathematical models. The stages for the adequate mathematical modeling, simulation and scaling of photochemical reactors that use semiconductors and natural solar radiation for their operation were broken down and explained in detail. It was found that the foundations of this structure are supported by four fundamental components of heterogeneous photodegradation processes: the reactive system, the semiconductor, the radiation source, and the geometry or type of reactor, both for its formulation and for the solution. The logical coupling of these elements guarantees an adequate structuring of equations to transfer laboratory scale data to pilot plant and even commercial applications.

Keywords: Titanium dioxide; Heterogeneous solar photocatalysis; Mathematical modeling; Wastewater treatment.

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea es un proceso físico-químico que se basa en la absorción de energía radiante por la superficie de un sólido semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido y la solución tienen lugar reacciones de oxidación-reducción en función principalmente de radicales hidroxilo, para la degradación o destrucción de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [1].

Uno de los materiales más utilizados es el semiconductor de dióxido de titanio, TiO_2 , debido a su alta actividad fotoquímica, estabilidad, baja foto-corrosión, disponibilidad comercial y bajo costo. La activación (excitación) del semiconductor se presenta cuando los fotones provenientes de una fuente radiante impactan sobre la superficie del material con una energía superior a la energía de la banda prohibida, *E_{gap}* (para el caso del TiO_2 este valor debe ser mayor a 3.2 eV), haciendo que los electrones fotogenerados (e^-) presentes en la banda de valencia (BV) migren hacia la banda de conducción (BC) generando vacancias energéticas denominadas "huecos fotogenerados, h^+ ". Para el dióxido de titanio, la longitud de onda de la luz debe estar en el rango de 300-400 nm para que el fenómeno se efectúe. Los electrones fotogenerados se combinan con oxígeno adsorbido sobre la superficie generando radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que a su vez reaccionan con agua adsorbida o disociada presente en la región interfacial de la capa Helmholtz para producir radicales hidroxilo (OH^{\cdot}), causantes del ataque a las especies contaminantes orgánicas. Por su parte, los huecos fotogenerados, se combinan con agua adsorbida o disociada para generar más radicales hidroxilo [2].

Esta tecnología ha sido ampliamente aplicada en estudios a nivel laboratorio para evaluar la viabilidad de su uso en el tratamiento de aguas contaminadas, degradación de contaminantes orgánicos o emergentes, además de la evaluación de nuevos materiales; los resultados obtenidos muestran alta eficiencia en los procesos de tratamiento, razón por la cual, en los últimos años se han centrado los esfuerzos la transferencia de tecnología a otras escalas, incluso con el uso de radiación solar natural, por tanto el diseño de reactores fotoquímicos a gran escala ha tomado gran importancia para la denominada "fotocatalisis solar heterogénea" [3].

La fotocatalisis solar heterogénea se ha convertido en una alternativa viable y sostenible para la degradación de contaminantes presentes en fase acuosa, tratamiento de aguas contaminadas e incluso para la producción de hidrógeno verde, por el uso de energía renovable del sol en reactores fotoquímicos de bajo costo. Sin embargo, el escalamiento de este proceso desde los montajes de laboratorio, a equipos de planta piloto o plantas comerciales conlleva esfuerzos mayores en las componentes de captación de radiación solar, manejo hidrodinámico y operación a condiciones atmosféricas cambiantes [4].

A pesar de la importancia de este proceso, muy pocos investigadores han propuesto metodologías basadas en métodos matemáticos y heurísticos que garanticen el correcto escalamiento del proceso. En 2013, Mueses y colaboradores [5] propusieron una metodología para el escalamiento de reactores solares heterogéneos, la cual ha sido implementada en diferentes estudios e incluso en revisiones de

literatura, sin embargo, en ninguna de las publicaciones se explican de forma detallada los elementos y pasos que componen.

En este artículo se analiza de manera sistemática una metodología para el escalamiento de reactores fotocatalíticos heterogéneos aplicados en el tratamiento de aguas y degradación de contaminantes, basados en $\text{TiO}_2\text{-P25}$ y operados con radiación solar.

2. Metodología de escalado de reactores

En esta investigación se busca explicar con más detalle la metodología usada para modelado matemático de reactores fotocatalíticos heterogéneos, basada en la estructura propuesta por Mueses y colaboradores en 2013 [5], aunque ésta ha sido mejorada en los últimos años [6] la base de la misma es el artículo original de 2013.

La Figura 1 elaborada y traducida del artículo original, representa la metodología a analizar. Aunque éste diagrama aparece en varios artículos publicados por este investigador, en ninguna investigación se explica de manera detallada la forma de su implementación. Adicionalmente, aunque se haya modificado y/o mejorado parcialmente la estructura original, la base de la misma se mantiene.

A partir del análisis general se puede inferir diferentes fases para la estructuración del modelo de reactor, su solución, validación y su implementación en el escalamiento del proceso (análisis de sensibilidad). Para explicar en mayor detalle se establece la siguiente disgregación:

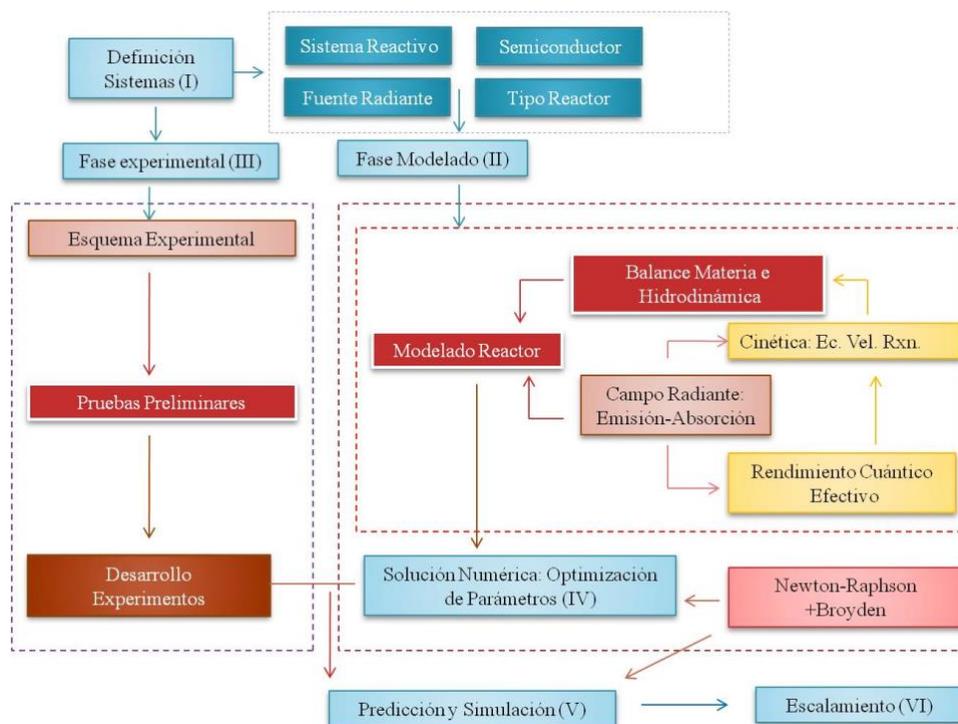


Figura 1. Metodología propuesta para modelado, simulación y escalamiento de reactores fotocatalíticos heterogéneos. Adaptada y traducida de [5].

Fase I: Definición del Sistema. En esta se pretende establecer los parámetros globales y condiciones iniciales para la definición del sistema y se basa en cuatro componentes, así [7]:

1. *Sistema reactivo*: definición del substrato a foto-degradar; naturaleza química, propiedades físicas, fisicoquímicas y ópticas, concentración inicial, turbidez, pH, temperatura. Adicionalmente obtener las propiedades del tipo de oxidante a emplear como oxígeno puro, peróxido de hidrógeno o aire atmosférico en caso de fotodegradación solar.
2. *Semiconductor*: tipo de catalizador a utilizar, especie, banda gap, espectro de absorción, propiedades ópticas (coeficientes volumétricos de absorción y scattering), superficie efectiva de activación, porosidad, densidad, tamaño de partícula.
3. *Fuente de radiación*: especificar el tipo de radiación (monocromática, policromática o solar); Para radiación solar: espectro y potencias de radiación, ubicación geográfica de la zona de incidencia, niveles de radiación solar total, relaciones de energía difusa a total, coeficiente de pérdidas por efectos de nubosidad, constante solar [8]. Para radiación artificial: tipo de lámpara, LEDs, número de lámparas o LEDs, espectro de longitudes de onda, potencia fotoquímica, longitud y área.
4. *Geometría del sistema*: establecer el tipo de reactor (CPC, tubular, placa plana, OMTP); parámetros de diseño como diámetro, longitud, área de absorción, área iluminada, impoluta de colectores (en caso de tenerlos), coeficiente de reflectancia, ángulo de inclinación (si lo tiene), espesor de pared, espesor óptico, tipo de material, material de tuberías, coeficiente de transmitancia, etc.

Fase II: Fase de estructuración del modelo. En esta etapa se formulan, seleccionan e implementan las ecuaciones para el reactor, basadas en:

1. *Balace de materia y ecuaciones hidrodinámicas del sistema*: balances del reactor en zona iluminada y en zona oscura, utilizando un enfoque de parámetros globales isotrópicos [7].
2. *Modelo de cinética de velocidad de reacción*: utilizando un modelo generalizado que permita describir la fotodegradación de compuestos orgánicos arbitrarios (componentes puros, mezclas y sistemas complejos) [9-12].
3. *Modelo de rendimiento cuántico*: un modelo independiente de los datos de velocidad de reacción global, dependiente solo de las propiedades del catalizador y la potencia de radiación el cual permite corregir los efectos de naturaleza no-intrínseca por condiciones de operación y geometría [5]. Este no necesariamente es obligatorio, depende de la ley cinética seleccionada.
4. *Modelos de campo radiante (emisión, absorción y scattering)*: Para la absorción y scattering una ecuación de transferencia radiativa [4, 10-13]. Para la emisión un modelo radiación solar basado en modelos atmosféricos [14, 15].

5. *Ecuaciones de propiedades físicas, fisicoquímicas y ópticas del sistema:* selección de ecuaciones para determinación de coeficientes de absorción y extinción; coeficientes de transmitancia, nubosidad, propiedades de catalizador y sistema reactivo como viscosidad, densidad, difusividad etc., [16].

Fase III: Componente Experimental. Aunque no forma parte del modelado matemático, esta fase es fundamental para la validación de los modelos de modo tal que se garantice una adecuada predicción y descripción de la naturaleza del fenómeno. Una componente experimental típica de procesos de fotocatalisis solar a escala piloto incluye [17-20]:

1. *Equipos de Análisis:* calibración de equipos de análisis para seguimiento de las variables del proceso como TOC, espectrofotómetro, pH-metro, oxímetro, ORP (potencial de oxido reducción), balanzas, filtros, centrífugas, electrodos de ion cloruro, radiómetro para medición de energía solar.
2. *Pruebas Preliminares:* operación general del reactor fotocatalítico heterogéneo con pruebas hidráulicas y ajuste de velocidades de flujo para garantizar turbulencia. Medición de radiación incidente y calidad del catalizador. Para el sistema reactivo: blancos de reacción (análisis del agua de proceso), fotólisis directa (sistema reactivo sometido a iluminación sin presencia de semiconductor), catálisis y adsorción molecular (sistema reactivo con catalizador sin presencia de radiación).
3. *Diseño experimental y procedimientos:* especificación de variables de perturbación y respuesta, intervalos de aplicación, esquema de experimentos, número de experimentos, condiciones de operación y descripción de la ejecución de las pruebas.
4. *Ejecución de los experimentos:* ejecución aleatoria de los experimentos y obtención de datos experimentales.

Fase IV: Solución numérica y optimización de Parámetros. Con el modelo matemático global del reactor y los datos experimentales asociados se requiere de un algoritmo robusto que permita obtener los valores más adecuados de los parámetros cinéticos del sistema [21-25]. El algoritmo de optimización más usado en este tipo de aplicaciones es el de mínimos cuadrados no lineal modificado con un parámetro de amortiguamiento tipo Broyden [4, 5, 7] que garantiza alta velocidad de convergencia. Los dos métodos combinados garantizan efectividad en la predicción de datos experimentales. Para su construcción y ejecución se requiere.

1. *Entrada de vectores de inicio, parada y datos experimentales:* vector valor inicial, condición de parada y condiciones de frontera de las ecuaciones, a partir de las variables y operación real de los sistemas de reacción.
2. *Formulación de la función residual:* formulación de la función generatriz a partir del modelo del reactor (balance de masa y modelo cinético).

3. *Deducción de las funciones de optimización:* por aplicación del método de mínimos cuadrados no lineales.
4. *Implementación de la subrutina de Newton-Raphson modificada con Broyden:* acoplamiento de los datos experimentales a las funciones de optimización y solución del sistema de ecuaciones no lineales.
5. *Reporte de parámetros cinéticos:* reporte de las constantes cinéticas para el sistema reactivo en una única geometría, pero extensibles a otras geometrías y escala.

Fase V: Predicción de datos cinéticos y simulación de fotodegradación [3, 5]. Con el modelo matemático global del reactor, los datos experimentales y los parámetros cinéticos obtenidos, se requiere de un algoritmo robusto que permita describir el comportamiento de la fotodegradación del sustrato tratado. Bajo el enfoque de parámetros globales isotrópicos y el concepto de radiación efectiva, el algoritmo de simulación está soportado solamente en un proceso iterativo para la solución global del modelo del reactor; por tanto, el método de Newton-Raphson con la modificación de Broyden se implementa, análogamente al algoritmo de optimización de parámetros. Para su construcción y ejecución se requiere.

1. *Definición de variables:* Datos de entrada generales: condiciones de operación, definición de propiedades de sistema reactivo, propiedades del semiconductor, parámetros de las ecuaciones de campo de radiación, parámetros de diseño del reactor, vector valor inicial, condición de parada y condiciones de frontera de las ecuaciones.
2. *Cuantificación de la energía incidente inicial:* utilizando el modelo de emisión de radiación solar.
3. *Acoplamiento de la técnica Ray-Tracing* [14, 15]: esto en el caso de sistemas CPC.
4. *Cálculo de la velocidad volumétrica de absorción de energía radiante:* por implementación del modelo de absorción-scattering.
5. *Determinación del rendimiento cuántico:* de ser necesario.
6. *Cálculo de la velocidad de reacción:* acoplando ecuaciones de modelos de cinética el rendimiento cuántico (dependiendo del modelo) y la solución del campo radiante.
7. *Predicción de la concentración de sustrato:* acoplando el modelo del reactor a la subrutina de Newton-Raphson modificado con el algoritmo de Broyden.
8. *Reporte de resultados:* reporte de perfiles de simulación del sistema y comparación con datos experimentales.

Fase VI: Escalamiento. Los modelos formulados tanto para cinética, rendimiento cuántico y campo radiante son válidos y aplicados en cualquier escala. Los efectos de corrección por geometría y

condiciones de operación están asociados al modelo del reactor por tanto este se convierte en una herramienta de escalamiento del sistema, dado que permite mantener constantes los valores de los parámetros cinéticos del modelo de velocidad de reacción, atribuyéndoles una naturaleza intrínseca [16, 26].

Bajo esta consideración, estas constantes cinéticas pueden extrapolarse para un mismo sistema reactivo en el rango de condiciones de operación, a cualquier escala y tipo de geometría.

Esta estructura global puede ser utilizada tanto en el algoritmo de optimización de parámetros como en el algoritmo de simulación dado que presentan una lógica común secuencial, así: definición de sistema reactivo, catalizador, fuente radiante, geometría; cálculo de radiación (Absorción y Emisión), rendimiento cuántico, evaluación cinética, evaluación hidrodinámica, solución numérica por Newton-Raphson Modificado y reporte de resultados. Esto garantiza simplicidad de manejo de ecuaciones y lógica sencilla en la ejecución de la metodología matemática y en la programación de los algoritmos [5].

3. Análisis sistemático

La metodología analizada se fundamenta en cuatro contribuciones fundamentales: *i)* un modelo generalizado para la descripción cinética de la fotodegradación heterogénea de sustancias orgánicas, *ii)* un modelo de rendimiento cuántico efectivo para corrección de la cinética por efectos de escala de proceso, condiciones experimentales y tipo de geometría, *iii)* un modelo de campo de radiación basado en el concepto de radiación efectiva [7] y *iv)* un algoritmo robusto, para ajuste de parámetros cinéticos y simulación de los procesos de fotodegradación, basado en métodos numéricos simples y con bajo tiempo computacional.

El estado del arte en modelado matemático y simulación de fotorreactores es avanzado, debido al incremento de las aplicaciones de la fotocatalisis en tratamiento y pretratamiento de aguas contaminadas (como aguas residuales industriales, fármacos, tintas, pesticidas, contaminantes de preocupación emergente, entre otras) y últimamente en producción de biocombustibles e hidrogeno [3]. Estos avances han sido desarrollados en diferentes escalas, ya sea a escala laboratorio utilizando radiación artificial y compuestos de naturaleza química simple (o mezclas sintéticas modelo) [9-20], y también a escala solar.

Los modelos estructurados a escala laboratorio son usualmente utilizados para estudiar aspectos fundamentales en mecanismos de reacción específicos y el efecto de la radiación a través de la velocidad volumétrica de absorción de fotones [4].

Por otra parte, la metodología analizada en esta investigación depende fuertemente del planteamiento de un mecanismo de reacción para el sustrato, de modo que la solución del mecanismo genere una ecuación de velocidad de reacción, la cual se valida con datos experimentales.

Los autores de estas propuestas consideran que las expresiones son intrínsecas o independiente de la geometría del reactor, por lo cual puede aplicarse a modelos matemáticos de reactores a diferentes

escalas; sin embargo, aunque las ecuaciones son generalizables sus parámetros requieren de datos experimentales para ajustarse a las nuevas condiciones de operación y escala del proceso.

Lo anterior se debe a que los parámetros cinéticos de las ecuaciones de velocidad de reacción son obtenidos por ajuste de datos experimentales por aplicación de regresión no lineal utilizando el algoritmo de optimización. Sin embargo, los valores de los parámetros son válidos solo para la geometría evaluada, pero no son extrapolables o aplicables a otras geometrías o a diferente escala.

A pesar de la excelente precisión en la descripción de procesos de fotodegradación, la rigurosidad matemática del enfoque y el alto costo computacional, no permiten extrapolar su ejecución inmediata a sistemas de aplicación piloto e industrial.

De otra parte, el creciente interés de la transferencia tecnológica de estudios experimentales de pequeña a gran escala (piloto e industrial) empleando radiación solar, implica el desarrollo de modelos que permitan descripciones adecuadas del campo radiante y de la cinética de fotodegradación de sustancias complejas, pero con tiempos computacionales bajos y soluciones matemáticas de fácil implementación. Investigaciones recientes a escala solar en tratamiento de contaminantes han mostrado metodologías de escalamiento plausibles que pueden extenderse a otro tipo de sustancias complejas. Estos enfoques se caracterizan por emplear ecuaciones empíricas para la descripción cinética y ecuaciones adimensionales de balances de materia, energía e hidrodinámica para el diseño y escalamiento de reactores.

El modelado matemático de reactores heterogéneos empleados en fotocatalisis implica la inclusión del campo radiante en la descripción del comportamiento físico de los sistemas de reacción. Este elemento adicional introduce mayor complejidad en la formulación y solución de los modelos, así como una fuerte funcionalidad a las expresiones cinéticas en las reacciones de fotodegradación. El uso del modelo de absorción-scattering denominado SFM (por sus siglas en inglés, *Six Flux Absorption-Scattering Model*); para la descripción del campo radiante es una de las herramientas más potentes de esta metodología [3-5, 8, 14, 15]. Éste goza de tiempos computacionales proporcionados y fácil implementación, por tanto, pueden ser aplicados a diferentes escalas.

4. Conclusiones

Se desglosó y analizó de manera detallada una estructura metodológica para el adecuado modelado matemático, simulación y escalamiento de reactores fotocatalíticos solares. La metodología se soporta en los cuatro componentes fundamentales de los procesos de fotodegradación heterogénea: sistema reactivo, semiconductor, fuente de radiación y geometría, tanto para su formulación como para la solución. Este acoplamiento de estos modelos y un algoritmo robusto de solución garantiza alta velocidad de convergencia y efectividad en la predicción de datos experimentales.

Agradecimientos

La autora agradece a la Universidad Nacional Abierta y a Distancia, UNAD, por el tiempo suministrado para esta publicación.

Referencias

- [1] O. Alfano, A. Cassano, "Photoreactor Modeling: Applications to Advanced Oxidation Processes," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 1-20, 2008.
- [2] O. Alfano, A. Cassano, "Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors," *Catal. Today*, vol. 58, pp. 167-197, 2000.
- [3] D. Wang, M. A. Mueses, J.A. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, I. Grčić, Rodrigo Peralta Muniz Moreira, G. Li Puma, "Engineering and engineering modeling perspectives on photocatalytic reactors for water treatment," *Water Res.*, vol. 202, 117421, Sep. 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117421>
- [4] M. A. Mueses, J.A. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, "Recent advances on modeling of solar heterogeneous photocatalytic reactors applied for degradation of pharmaceuticals and emerging organic contaminants in water," *Curr. Opin. Green Sustain*, vol. 30, 100486, Aug. 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100486>
- [5] M. A. Mueses, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, "Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors," *Chem. Eng. J.*, vol. 215-216, pp. 937-947, Jan. 2013, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.076>
- [6] G.M. Hincapié-Mejía, G. Peñuela, M.A. Mueses, "Evaluation of a helicoidal flux photoreactor applied in the dicloxacillin degradation by UV-C/H₂O₂ and UV-A/photo-Fenton including the effect of photon absorption," *Results Eng.*, vol. 15, 100519, Sep. 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100519>
- [7] F. Machuca-Martínez, J.A. Colina-Márquez, M.A. Mueses, "Determination of quantum yield in a heterogeneous photocatalytic system using a fitting-parameters model," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 42-48, 2008.
- [8] R. Acosta-Herazo, P. Valadés-Pelayo, M.A. Mueses, M.H. Pinzón-Cardenas, C. Arancibia-Bulnes, F. Machuca-Martínez, "An optical and energy absorption analysis of the solar compound parabolic collector photoreactor (CPCP): The impact of the radiation distribution on its optimization," *Chem. Eng. J.*, 395, 125065, Sep. 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125065>
- [9] C. Zalazar, R. Romero, C. Martin, A. Cassano, "Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, pp. 5240-5254, 2005.
- [10] M. Altamar-Licon, R. Merlano-Castilla, J. A. Colina-Márquez, "Comparison of the adjustment of mathematical models in the mineralization of commercial paracetamol in a solar photocatalytic reactor type CPC at pilot scale," *Ing-Nova.*, vol 1, no. 2, pp. 152-157, Jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.32997/rin-2022-3999>
- [11] M. Satuf, R. Brandi, A. Cassano, O. Alfano, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study," *Appl. Catal., B*, vol. 82, pp. 37-49, 2008.
- [12] J. Marugán, R. Van Grieken, A. Cassano, O. Alfano, "Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions," *Appl. Catal., B*, vol. 85, pp. 48-60, 2008.

- [13] M. Satuf, R. Brandi, A. Cassano, O. Alfano, "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol," *Catal. Today*, vol. 129, pp. 110-117, 2007.
- [14] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, "Radiation absorption and optimization of solar photocatalytic reactors for environmental applications," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, pp. 5112-5120, 2010.
- [15] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, "Photocatalytic mineralization of commercial herbicides in a pilot-scale solar CPC reactor: Photoreactor modeling and reaction kinetics constants independent of radiation field," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 8953-8960, 2009.
- [16] G. Camera-Roda, F. Santarelli, "A radiation approach to the design of Photocatalytic Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 7637-7644, 2007.
- [17] A. Yañez, M. Quiñonez, A. Ramírez, S. Gaona, "Diseño, construcción y puesta a prueba de un reactor fotocatalítico de radiación solar simulada," *Ing-Nova.*, vol. 1, no. 2, pp. 180-194, Jul. 2022. <https://doi.org/10.32997/rin-2022-4003>
- [18] C. Zalazar, M. Labas, C. Martin, R. Brandi, O. Alfano, A. Cassano, "The extended use of actinometry in the interpretation of photochemical reaction engineering data," *Chem. Eng. J.*, vol. 109, pp. 67-81, 2005.
- [19] D. Ballari, O. Alfano, A. Cassano, "Photocatalytic degradation of dichloroacetic acid: A kinetic study with a mechanistically based reaction model," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 1847-1858, 2009.
- [20] M. Satuf, R. Brandi, A. Cassano, O. Alfano, "Quantum efficiencies of 4-chlorophenol photocatalytic degradation and mineralization in a well-mixed slurry reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 43-51, 2007.
- [21] A. Brucato, A. Cassano, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, G. Vella, "Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model," *AIChE J.*, vol. 52, no. 11, pp. 3882-3890, 2006.
- [22] J. Duderstadt, R. Martin, *Transport theory*, New York, Wiley, 1979, pp. 421-442.
- [23] J. Marugán, R. van Grieken, O. Alfano, A. Cassano, "Comparison of empirical and kinetic modeling of the photocatalytic oxidation of cyanide," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 5, A89, pp. 1-9, 2007.
- [24] D. Marquardt, "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters," *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, vol. 11, no. 2, pp. 431-441, 1963.
- [25] G. Li Puma, A. Brucato, "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using a two-flux and six-flux radiation absorption-scattering models," *Catal. Today*, vol. 122, pp. 78-90, 2007.
- [26] G. Li Puma, B. Toepfer, A. Gora, "Photocatalytic oxidation of multicomponent systems of herbicides: Scale-up of laboratory kinetics rate data to plant scale," *Catal. Today*, vol. 124, pp. 24-132, 2007.