

Analysis of oxidant supersaturation in a photocatalytic reaction of dichloroacetic acid mineralization assisted with solar radiation

Augusto Arce-Sarria¹, Fiderman Machuca-Martínez², Arnaldo Osorio-Salazar³, Carlos Vergara³, Miguel Ángel Mueses³

¹ A&S Consultoría y Suministros S.A.S, Santander de Quilichao, Cauca, Colombia.

² Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.

³ Photocatalysis and Solar Photoreactors Engineering, Modeling & Application of Advanced Oxidation Processes, Department of Chemical Engineering, Universidad de Cartagena, Zip Code 1382-Postal 195, Cartagena, Colombia.



How to cite this article: A. Arce, F. Machuca, A. Osorio, C. Vergara, M. Mueses, "Análisis de la sobresaturación de oxidante en una reacción fotocatalítica de mineralización de ácido dicloroacético asistida con radiación solar", *Ing-Nova*, vol. 3, no. 2, pp. 166-180, Jul. 2024. <https://doi.org/10.32997/rin-2024-4948>

Received: 31 de mayo de 2024

Reviewed: 21 de junio de 2024

Accepted: 2 de julio de 2024

Corresponding author:

Miguel Ángel Mueses

mmueses@unicartagena.edu.co

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

Article Editor: Dorancé Becerra Moreno. Universidad Francisco de Paula Santander

Copyright: © 2024 A. Arce, F. Machuca, A. Osorio, C. Vergara, M. Mueses. Este es un artículo 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.



ABSTRACT

The effect of oxygen mass transfer from air on the degradation of dichloroacetic acid was evaluated using P25 titanium dioxide (TiO₂-P25) in suspension as catalyst. The process was evaluated at different initial oxygen supersaturation concentrations achieved by bubbling system, at pilot scale Flat Plate Reactor with natural solar radiation as activation source. Mathematical model of the system was structured for description both the kinetic and the degradation-mineralization for description of the behavior of the pollutant; in addition we include the model of mass transfer from air to photocatalytic reaction with a dimensionless correlations as Sherwood, Reynolds and Schmidt. The influence on the overall performance of the process was analyzed. Modeling of the reactor radiative field followed the SFM-HG approach to calculate the local volumetric rate of photon absorption. A robust algorithm was structured for kinetics calculation and TOC prediction of the contaminant in solution. We found that for this system the stoichiometric supply for the advanced oxidation reaction is not sufficient and depletion occurs, generating slow degradations and low mineralization. The inclusion of air bubblers allowed the supersaturation of oxygen promoting the excess of this component and inducing the increase of the pollutant degradation, reaching up to 82% of mineralization with 16% of excess with the similar solar conditions. The proposed mathematical model together with the solution algorithm proved to be highly effective and predictive with errors below 2% compared to the available experimental data.

Keywords: Generalized correlations; Solar photocatalysis; Flat Plate Reactor; SFM-HG; TiO₂-P25.

Análisis de la sobresaturación de oxidante en una reacción fotocatalítica de mineralización de ácido dicloroacético asistida con radiación solar

RESUMEN

Se evaluó el efecto de la transferencia de masa de oxígeno del aire en la degradación de ácido dicloroacético, utilizando como catalizador dióxido de titanio P25 (TiO₂-P25) en suspensión, evaluado a diferentes concentraciones iniciales de sobresaturación de oxígeno logradas mediante sistema de burbujeo, en un reactor

Placa Plana a escala piloto, utilizando radiación solar natural como fuente de activación. Se estructuró un modelo matemático que describió el comportamiento tanto cinético como de la degradación-mineralización del contaminante, además de la inclusión de la transferencia de masa desde el aire a la reacción fotocatalítica usando correlaciones generalizadas adimensionales de Sherwood, Reynolds y Schmidt y se analizó su influencia en el desempeño global del proceso. El modelado del campo radiante del reactor siguió el enfoque SFM-HG para calcular la velocidad volumétrica de absorción de fotones. Se estructuró un algoritmo robusto para el cálculo de la cinética y la predicción del TOC del contaminante en solución.

Se encontró que para este sistema el suministro estequiométrico para la reacción de oxidación avanzada no es suficiente y se presenta agotamiento, generando degradaciones lentas y de baja mineralización. La inclusión de burbujeadores de aire permitió la sobresaturación de oxígeno promoviendo el exceso de este componente e induciendo al aumento de la degradación del contaminante, alcanzando hasta 82% de mineralización con 16% de exceso, para la misma cantidad de radiación solar incidente acumulada. El modelo matemático propuesto junto con el algoritmo de solución resultó ser de alta efectividad y capacidad predictiva con errores por debajo del 2% en comparación a los datos experimentales disponibles.

Palabras clave: Correlaciones generalizadas; Fotocatálisis solar; Reactor Placa Plana; SFM-HG; TiO₂-P25.

1. Introducción

La fotocatalisis, tanto homogénea como heterogénea, desde sus inicios fue una herramienta atractiva por su poder de destrucción de contaminantes de todo tipo y esto se encuentra entre sus principales características: no es selectivo. Aunque la inclinación siempre fue el estudio del sustrato o el compuesto a degradar, muy poco se tomó el tema de mejorar el rendimiento de esta reacción de óxido-reducción estudiando la sustancia que oxida [1].

El ácido dicloroacético es la sustancia más empleada para los estudios de fotodegradación en la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ utilizado como semiconductor, debido a la simplicidad en la estequiometría y su fácil seguimiento en la experimentación. Además, presenta un modelo cinético que incluye todas las variables que se requieren para su mineralización. Es un producto típico en la desinfección con cloro y en solución acuosa a pH > 2 está presente en su forma iónica [2].



El oxígeno es el oxidante más empleado ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Como ya se ha dicho, los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilos en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitando de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el O₂ actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos [3].

Gran parte de los trabajos en fotocatalisis heterogénea han utilizado oxígeno molecular para los procesos de degradación. Sin embargo, al aplicar esta tecnología a escala piloto y real, se utiliza el oxígeno procedente del aire y la fuente de radiación es el Sol y no lámparas UV, como se han hecho en la mayoría de los estudios a escala laboratorio.

Muy poco se ha estudiado como afecta la transferencia de masa del oxígeno del aire al sistema. Este estudio permite calcular datos acertados de consumo de oxígeno y determinar si es necesario que suministrar este elemento o si es suficiente con las condiciones ambientales para que el proceso se pueda dar de manera eficiente.

2. Metodología

La evaluación del efecto de aireación del sistema en la reacción de mineralización de ácido dicloroacético fue realizada vía experimental y teóricamente a través de la estructuración de un modelo matemático para la transferencia de masa en función de números adimensionales y el modelo del reactor, convencionalmente trabajado por Mueses y colaboradores.

Materiales y equipos

La evaluación de la transferencia de oxígeno y su efecto en la eficiencia de la mineralización fotocatalítica heterogénea de ácido dicloroacético fue realizada en un Reactor Placa Plana (Figura 1) del Laboratorio de Fotocatálisis Solar de la Universidad del Valle, Cali, Colombia (3°33' latitud norte). Los reactivos usados para la experimentación fueron el Ácido Dicloroacético Merk® grado reactivo 99.99% como contaminante y el Dióxido de Titanio Evonik® P-25 98.99% de pureza como fotocatalizador. El oxígeno que se suministró al sistema fue el del aire por medio de sistemas de bombas de burbujeo.



Figura 1. Reactor Solar de placa Plana, Universidad del Valle. Dimensiones 0.98x100 cm.

Las mediciones en masa de estos dos componentes para la preparación de las soluciones que se llevaron a fotodegradación se hicieron en una balanza analítica marca Radwag AS 220/C/2. El grado de acidez y las mediciones de oxígeno disuelto en el tratamiento de la solución se hicieron con un multiparámetro marca

Orion 5 Star. Para el seguimiento de la radiación solar se utilizó un Radiómetro marca Delta Ohm 2102.2 con una sonda LP471-UVA con un rango espectral de 315 – 400 nm y puede realizar mediciones desde 0.1 mW/m² hasta 2000 W/m², el suministro de oxígeno se hizo con burbujeadores de aire comúnmente usados en peceras. Para remover el catalizador de la solución ya degradada se usó una centrífuga marca Janetzki modelo T23, para luego fue sometida a otra prueba donde se midió la fotodegradación con un analizador de carbono orgánico total (TOC) marca Shimadzu modelo ASI-V-SA2. Para la recolección de muestras de cada experimento se utilizaron frascos ámbar.

Para evaluar el efecto de la transferencia del oxígeno del aire a la reacción de mineralización se estableció el siguiente arreglo experimental en función de la saturación de oxígeno. El primer experimento (Tabla 1) se realizó con la cantidad de oxígeno saturación en el agua a las condiciones ambientales de Cali, Colombia, con una temperatura media de 28°C, correspondiente a 91%. Para lograr un mayor porcentaje de oxigenación se acoplaron 4 aireadores (burbujeadores de aire), como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Pruebas de porcentajes de saturación de oxígeno en el tanque de tratamiento.

Experimento	Arreglos	Porcentaje de saturación	Concentración de oxígeno disuelto en mg/L
1	Sin aireador	91%	6.14
2	1 aireador	93%	6.29
3	2 aireadores	97%	6.78
4	3 aireadores	101%	7.17
5	4 aireadores	107%	7.50

Procedimientos experimentales

Preparación del sustrato: La concentración de catalizador de 0.35 g/L la concentración inicial del ácido dicloroacético de 120 ppm y el pH se mantuvo natural entre 3 y 5. Para un volumen de tratamiento de 20 L usados en esta investigación, se pesó 7 g de catalizador y se midió 1.54 mL de contaminante [4].

Proceso de fotodegradación-mineralización: Después de tener el reactor y las muestras listas, se procedió a degradar ácido dicloroacético con un caudal de 42 L/min y a presión y temperatura atmosféricas de la ciudad de Cali, Colombia. Se establecieron concentraciones de oxígeno libre, bombeo constante al 100% y los porcentajes que proporcionó las condiciones atmosféricas de la ciudad. Solo cuando el oxímetro proporcionaba el porcentaje inicial requerido en el tanque, se iniciaba la prueba y se accionó el radiómetro para contabilizar la cantidad de radiación acumulada en el transcurso de la corrida (80,000 J/m² UVA). La concentración de oxígeno libre indica que se degradó el contaminante sin ningún suministro de aire de bombas, sino que se dejó a las condiciones de aireación naturales. Se tomaron alícuotas, primeramente, cada 2,500 J/m². Luego a partir 10,000 J/m² se tomó cada 10,000 para realizar el seguimiento de la degradación del contaminante, a la vez se reportaban los datos que registraba el medidor de oxígeno disuelto.

En esta investigación también se realizaron pruebas de adsorción molecular y de fotólisis directa para evaluar la disminución del sustrato y garantizar el cálculo correcto de la mineralización. El procedimiento de estas dos pruebas se reporta en [4].

Modelado matemático

La estructuración del modelo matemático se basó en una modificación de la metodología propuesta por Mueses y colaboradores en 2013 [5]. Este modelado se realizó considerando que el sistema reactivo – reactor se encuentra perfectamente mezclado, los componentes y las partículas de catalizador están distribuidos homogéneamente en todo el volumen de reacción, que todo el fenómeno se realiza en la dirección del movimiento del fluido y que la metodología de recolección de datos describe satisfactoriamente la degradación.

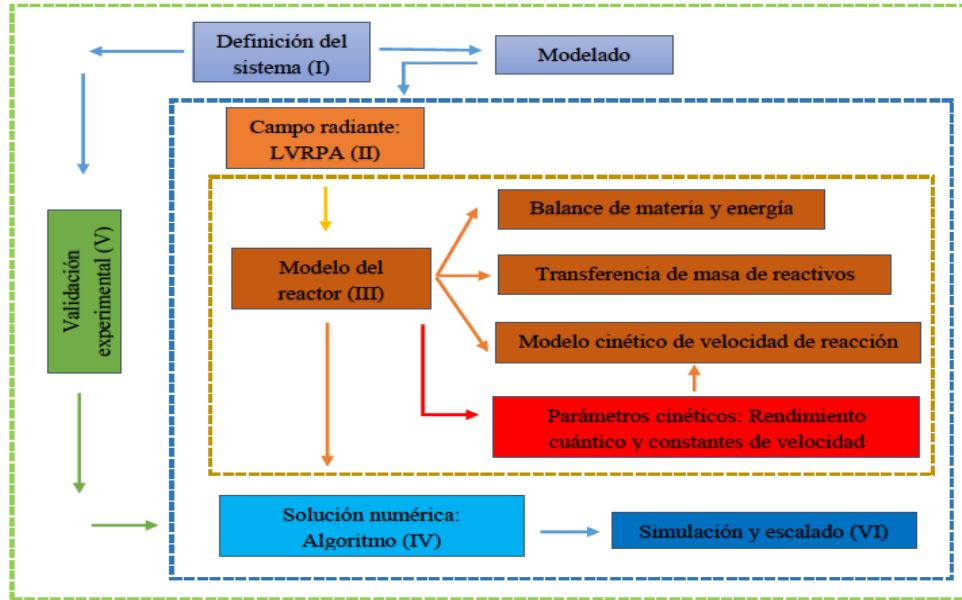


Figura 2. Algoritmo de modelamiento matemático del todo el proceso fotocatalítico. Modificado de [5].

Balace de masa para el reactor placa plana

El balance de materia se formuló teniendo en cuenta que el reactor de placa plana funciona como un reactor batch con recirculación. La ecuación resultante describe satisfactoriamente la concentración en función del tiempo si la sección transversal del reactor es constante y la concentración de catalizador es uniforme [5].

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{v_R}{v_T} \langle r_i(x, t) \rangle_{L_R} \quad (2)$$

$$\langle r_i(x, t) \rangle_{L_R} = \frac{1}{L_R} \int_0^{L_R} r_i(x, t) dx \quad (3)$$

Modelo cinético de degradación de ácido dicloroacético con efecto de oxígeno

Para la descripción de la cinética de la degradación-mineralización del DCA, se consideró el modelo de velocidad de reacción propuesto por Zalazar y colaboradores [6], con una modificación algebraica propuesta en este trabajo. En este modelo, la degradación se basa en el ataque directo del ion dicloroacetato por los huecos fotogenerados por la excitación del semiconductor y la función del oxígeno es aceptar los electrones

fotogenerados por el mismo, que mejora el proceso de degradación por la formación de radicales superóxidos y reduce la recombinación de electrones/hueco en la superficie del TiO₂ [6]. Mueses y colaboradores exponen que este modelo se puede expresar en términos de parámetros isotrópicos globales netos, significando que las propiedades y las densidades volumétricas de partículas son constantes en toda la geometría del reactor, además que el ataque al contaminante se da por la reacción con los radicales hidroxilos [6-8].

$$r_{DCA} = -\phi E_g^a \left[0.5 + \left(0.25 + \frac{\phi E_g^a}{\xi} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-1/2} \quad (4)$$

$$r_{O_2} = -r_{DCA} + \xi \left[1 - \xi^{-1/2} (\xi^{1/2} + \phi E_g^a)^{1/2} \right] \quad (5)$$

$$\xi = 2\kappa_{kin}^{-1} S_g^2 C_{cat}^4 C_{DCA} - C_{O_2} \quad (6)$$

Modelo de transferencia de masa de oxígeno del aire

Realizando un balance de materia del oxígeno que se transfiere del aire al líquido que desciende en el reactor placa plana en una sola vía, se pueden desarrollar ecuaciones en función de los números adimensionales de Sherwood, Reynolds y Smith y donde se calculó coeficientes de transferencia de masa [9].

$$N_{O_2} = r \frac{u\delta}{L_R} (\overline{C_{O_2,L}} - C_{O_2,o}) = K_{L,pr} (C_{O_2,i} - \overline{C_{O_2,L}})_M \quad (7)$$

$$Sh_{pr} = \left[\frac{3}{2\pi} \frac{\delta}{L} Re Sc \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$Sh = \frac{K_{L,pr} \delta}{D_{AB}} \quad (9)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (10)$$

$$Re = \frac{4\Gamma}{\mu} = \frac{4r_H \rho u}{\mu} \quad (11)$$

Donde Γ de la Ec. 11 se define como la razón de flujo másico líquido por unidad de ancho de la superficie. También está igualada a la definición de número de Reynolds para un flujo en un canal abierto [10].

Concentración de oxígeno total

En reacciones de oxidación cuando el sistema se encuentra completamente aislado, la concentración del mismo está dada netamente por efectos de estequiometría, sin embargo, cuando intervienen procesos de intercambio de masa entre ambiente y el sistema reactivo, los comportamientos de la concentración real de oxígeno en el sistema requiere tener en cuenta la contribución de la transferencia del aire, el cual estará

asociado por la capacidad de transferencia o eficiencia, ya que el escalado del reactor involucra la presencia de cambios climáticos y procesos de intercambio con el medio. En este trabajo se propuso una aproximación simple para relacionar la concentración real con el oxígeno por estequiometría y por transferencia de masa con modelos matemáticos rigurosos, con el uso de ecuaciones semi-teóricas, basadas en datos experimentales, la Ec. 12 describe la relación de las concentraciones.

$$C_{O_2 total} = C_{O_2} + \overline{C_{O_2,L}} * \varepsilon \quad (12)$$

Modelo hidrodinámico

El efecto de la velocidad de flujo es importante en el sistema de aireación, por tanto, se estableció un modelo matemático para describir la hidrodinámica del sistema:

$$u = \int_0^y \frac{g \sin \theta (\delta - y)}{\nu + \varepsilon_t} dy \quad (13)$$

$$\delta = 0.135 \left(\frac{Re^{1.75} \mu^2}{\rho^2 g \sin \theta} \right)^{1/3} \quad (14)$$

La Ec. 13 describe el perfil de velocidades a lo largo de la placa del reactor en la capa límite. La condición de frontera es:

$$y = 0 \quad , \quad u = 0$$

La Ecuación 14 permite calcular el espesor promedio de la película para flujo turbulento. El enfoque propuesto por Yih y Liu fue aplicado para modelar la viscosidad de remolino de la siguiente manera [11].

$$\frac{\varepsilon_t}{\nu} = 0.5 + 0.5 \left\{ 1 + 0.64 y^{+2} \frac{\tau}{\tau_w} \left[1 - \exp \left(-\frac{y^+}{25.1} \left(\frac{\tau}{\tau_w} \right)^{0.5} \right) \right] f^2 \right\}^{0.5} \quad (15)$$

Para $y/\delta \leq 0.6$

$$\frac{\varepsilon_t}{\nu} = \frac{\varepsilon_t}{\nu} \Big|_{y/\delta=0.6} \quad (16)$$

Para $0.6 < y/\delta \leq 1$

$$\frac{\tau}{\tau_w} = 1 - \frac{y^+}{\delta^+} \quad (17)$$

$$f = \exp \left(\frac{-1.66 y^+}{\delta^+} \right) \quad (18)$$

Donde la Ec.18 describe un factor de amortiguamiento propio de la turbulencia.

Velocidad volumétrica de absorción de fotones (LVRPA)

Finalmente, la cuantificación de la energía solar presente al interior del reactor fue modelada usando el modelo de 6 flujos SFM-HG propuesto por Acosta y colaboradores [12].

$$\frac{LVRPA}{I_o} = \left[\left(\omega_{corr} - 1 + \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} \right) e^{(-r_p/\lambda\omega_{corr})} + \gamma \left(\omega_{corr} - 1 - \sqrt{1 - \omega_{corr}^2} \right) e^{(r_p/\lambda\omega_{corr})} \right] x \left(\lambda\omega_{corr}\omega_{corr}(1 - \gamma) \right)^{-1} \quad (19)$$

Las consideraciones se tomaron de Otálvaro-Marín para un reactor placa plana [13]. La radiación solar incidente fue cuantificada análogamente a lo propuesto por [5].

Determinación de parámetros cinéticos

Para la cuantificación y de la cinética del sistema, los datos experimentales obtenidos con los experimentos del porcentaje sin exceso de aire (90% de saturación) fueron implementados en un algoritmo basado en Nelder-Mead que se muestra en la Figura 3 [13].

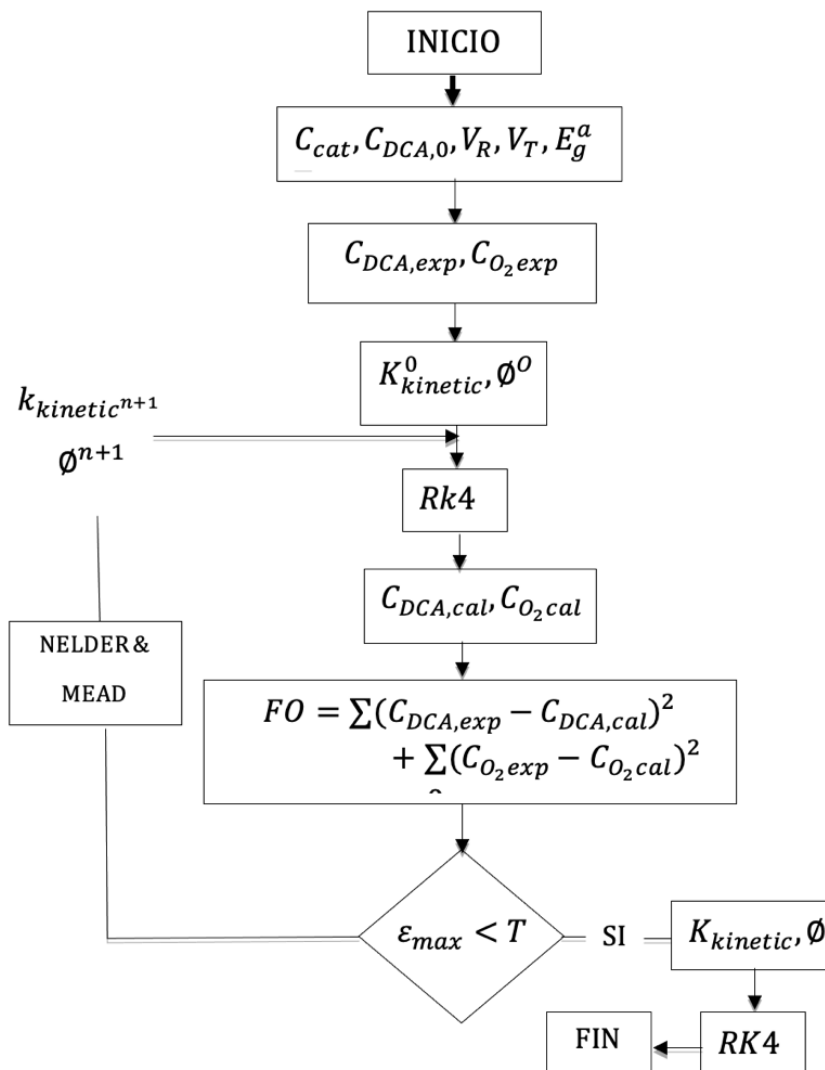


Figura 3. Algoritmo basado en Nelder-Mead para la estimación de parámetros cinéticos del sistema usando los datos experimentales de los experimentos sin exceso de aire (90% de saturación).

3. Resultados y Análisis

El tratamiento del DCA en el reactor solar de placa plana con transferencia de oxígeno del aire, mostró efectos significativos sobre la degradación-mineralización de este compuesto. La fotólisis directa del DCA en solución con una concentración de 120 ppm generó cambios importantes en la disminución de la concentración de TOC de la fase líquida cercanos al 5,5%; este porcentaje se presenta por efecto de la absorbancia del sustrato en 310 nm, lo que implica una mineralización directa de la sustancia por efecto fotónico solar, este resultado es consistente con investigaciones reportadas en la literatura. De otra parte, la adsorción molecular en fase oscura presentó cambios del 8% para las condiciones de operación evaluadas. Este comportamiento es también consistente con reportes de literatura para el DCA sobre partículas de TiO_2 -P25 en solución, en los rangos de concentración trabajados. Éstos dos resultados encontrados son importantes porque influyen de manera directa en la eficiencia de remoción fotocatalítica global, es decir, son complementarios a la degradación catalizada con el semiconductor, por lo cual pueden considerarse como efectos de optimización en la carga del catalizador, por ser sinérgicos, más no competitivos con el proceso de mineralización [14].

Efecto de la transferencia de oxígeno del aire

La reacción de degradación-mineralización mostrada en la Ec. (1) y evaluada teóricamente desde el punto de vista estequiométrico establece que por cada 1 mol de DCA se consume 1 mol de O_2 , el cual está disponible como oxígeno molecular del aire disuelto en la solución. Para la concentración inicial de 120 ppm del contaminante, y corrigiendo el efecto de la fotólisis y la adsorción molecular, se tiene una concentración para el proceso fotocatalítico de 105 ppm, equivalentes a 0,815 mmol/l de DCA, por lo cual, para mineralizar esta cantidad de moles se requieren 0,815 mmol/l de O_2 en solución. A partir de las medidas experimentales reportadas en la Tabla 1, para la temperatura de operación de 28°C, el porcentaje de saturación del oxígeno del aire es de 91%, equivalente a 6,14 mg/l o 0,192 mmol/l de O_2 , es decir que solo 0,192 mmol de DCA pueden ser mineralizadas teóricamente por cada litro de solución; esto es un 24% del DCA presente en el sistema. Estas estimaciones teóricas se corroboran con los resultados mostrados en la Figura 1, donde se muestra la degradación en términos de la concentración inicial para el sistema con saturación del 91%, obteniéndose un 31% máximo de degradación.

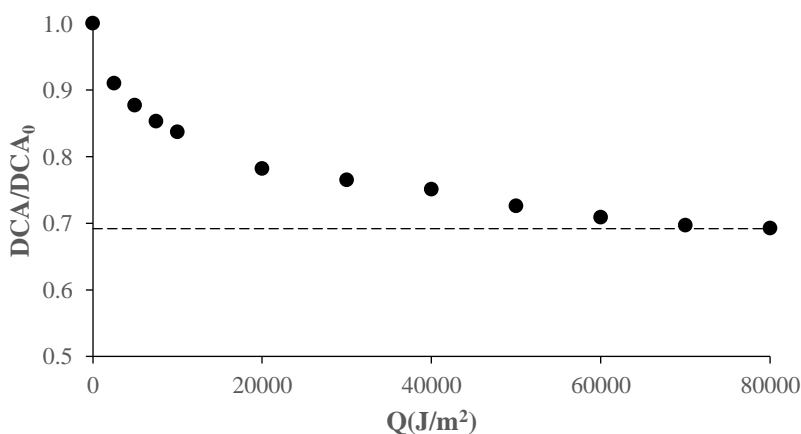


Figura 2. Degradación-mineralización de ácido dicloroacético en un reactor de placa plana con saturación de oxígeno del 91% a 28°C.

Es evidente el agotamiento del oxígeno en el sistema, por tanto, la curva de concentración adimensional se vuelve asintótica. La diferencia con respecto al valor teórico del 24% (7 puntos porcentuales por encima de este valor) se debe a la geometría del reactor, esto es, dado que el equipo es una placa plana expuesta al ambiente, la suspensión está en contacto continuo con el aire, presentándose transferencia de masa hacia la solución, sin embargo, como se muestra en los resultados, esta transferencia no es suficiente para garantizar la cantidad de oxígeno necesaria para la degradación del contaminante. Usando las ecuaciones (7) a (11) se estimó teóricamente el oxígeno transferido y se validó experimentalmente con las mediciones del oxímetro y los resultados se muestran en la Figura 3.

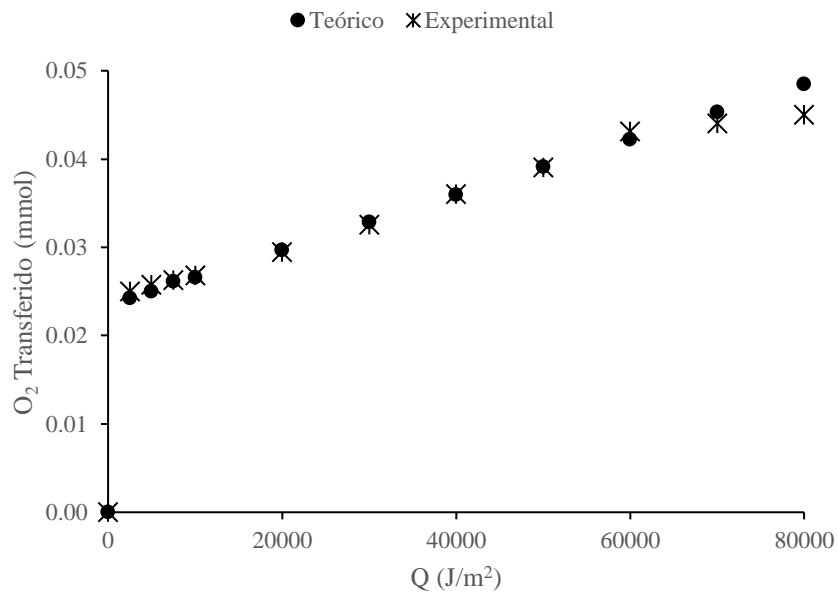


Figura 3. Oxígeno transferido del aire, experimental y calculado.

Los resultados anteriores soportan la metodología experimental utilizada, justificando el uso de aireadores o burbujeadores de aire instalados en el tanque de reciclo del sistema, estableciendo un porcentaje de exceso de aire para la oxidación del DCA vía fotocatalítica, basados en la relación estequiométrica de la reacción (Ec. 1). Los resultados encontrados en función de la sobresaturación de aire (tomando como base el 90% a la temperatura de operación), se muestran en la Tabla 2; estos resultados fueron obtenidos a condiciones ambientales de días claros y soleados y manteniendo constantes todas las condiciones de operación hidrodinámica, carga de catalizador, flujo volumétrico y carga del sistema.

Tabla 2. Resultados de degradación-mineralización de DCA con acoplamiento de burbujeadores de aire.

No aireadores	Porcentaje de sobresaturación	Porcentaje Degradación-Mineralización
0	0%	31%
1	2%	69%
2	6%	76%
3	10%	77%
4	16%	82%

La sobresaturación del oxígeno (presente en el aire) sobre la base estequiométrica de la reacción beneficia la degradación-mineralización del contaminante; esto obedece a dos efectos complementarios: el primero asociado a la disponibilidad de oxígeno en el sistema, garantizando mayor conversión del sustrato, y el segundo, ligado a la presencia en exceso de portadores de carga para los electrones foto-generados beneficiando los procesos fotocatalíticos por disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco (e^-/h^+) e incrementando la producción de radicales hidroxilo, causantes del ataque a la molécula del contaminante [15].

Análisis cinético de la degradación-mineralización de DCA con efecto de exceso de aire

A partir de la implementación del modelo matemático del sistema, los datos experimentales de 90% de saturación y el Algoritmo de Nelder-Mead se estimaron los parámetros cinéticos que se muestran en la Tabla 3. Estos parámetros se compararon con los reportados en la literatura para el mismo sistema de reacción.

Tabla 3. Parámetros cinéticos estimados para el sistema de reacción.

Modelo	ϕ <i>mol/einstein</i>	$K_{kinetic}$ <i>mol g²s/cm⁻¹¹</i>	Volumen del Reactor, L	Catalizador
Zalazar	0.53 ± 0.08	(4.43 ± 0.08)x10 ⁻⁹	1.2	TiO ₂ Aldrich
Mueses	0.48 ± 0.2	(4.71 ± 3.00)x10 ⁻⁵	8.0	TiO ₂ Degussa
Actual	0.63 ± 0.03	(2.0 ± 1.00)x10 ⁻¹⁰	20.0	TiO ₂ Degussa

- Las discrepancias encontradas en los valores cinéticos obedecen a los efectos de perturbación debido a la escala de los reactores implementados y la operación solar [15]. En el caso de Zalazar, éste tiene el mismo modelo matemático presentado en esta investigación, sin embargo, el reactor es un tubular con reciclo, a escala laboratorio con lámparas ultravioleta y en ambiente controlado, por lo cual las perturbaciones externas son mínimas. En el caso del estudio de Mueses y colaboradores, aunque el foto-reactor es el mismo equipo implementado en esta investigación y a la misma escala solar, el modelo matemático no incluye los efectos de variación del oxígeno, de aquí la mayor discrepancia con los valores obtenidos. Otro aspecto importante es el tipo de método matemático implementado, para la estimación, que también juega un rol fundamental en la estrategia y optimización de la búsqueda de la solución; en este aspecto, Zalazar usó Levenberg – Marquardt [8], Mueses Newton-Raphson-Broyden [7] y en esta investigación Nelder-Mead [13].

Simulación del sistema

Tanto el cálculo de los parámetros cinéticos como las simulaciones de predicción de los datos experimentales incluyeron la cuantificación de la energía radiante que activa a las partículas del catalizador. Explícitamente, la estructura matemática del modelo requiere de la evaluación de la velocidad volumétrica de absorción fotónica, LVRPA, que se calculó a través de SFM-HG. En la Figura 4 se muestra el perfil de simulación para la LVRPA con 0,35 g/L catalizador de TiO₂-P25 en el reactor solar de Placa Plana, implementado en día claro y soleado. La radiación incidente en el sistema se fijó en 30 W/m² como un promedio global de energía que arriba a la superficie de la tierra sobre la posición geográfica de la ciudad de Cali, Colombia.

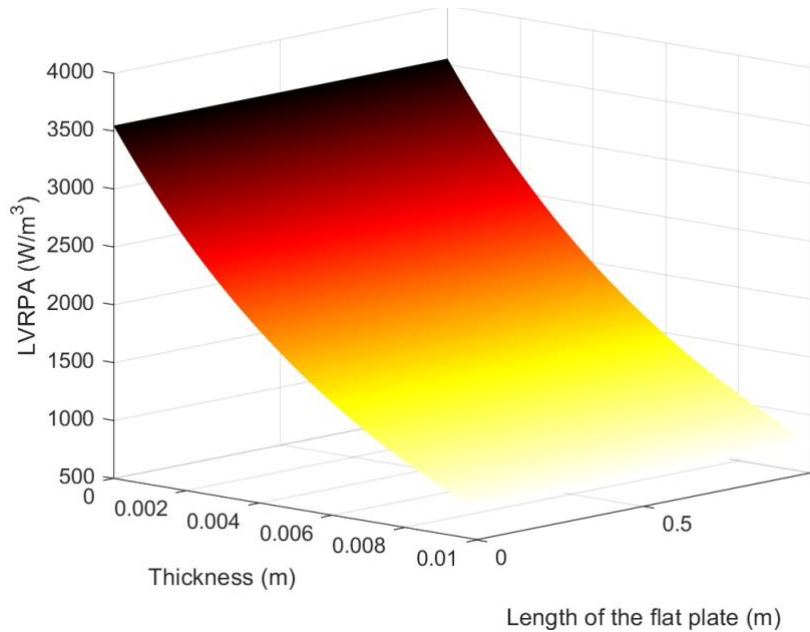


Figura 4. Simulación de la LVRPA en un reactor de Placa Plana usando el modelo SFM-HG, para 0,35 g/L de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, en un día claro y soleado, evaluado para la ciudad de Cali, Colombia.

Adicionalmente, el balance de masa del reactor es una función de la velocidad de flujo en la película descendente, por lo cual, el modelo hidrodinámico es importante en la cuantificación de la ecuación de conservación. La Figura 5, muestra el desempeño de la velocidad de flujo simulada para la película descendente en el reactor implementado.

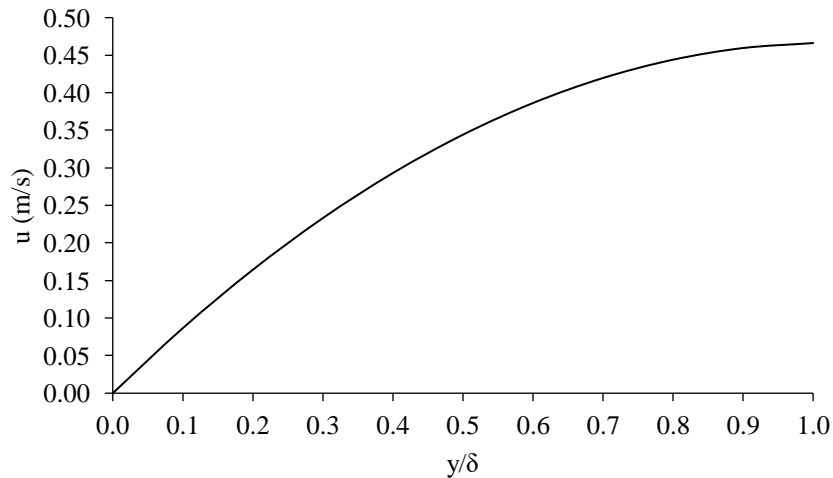


Figura 5. Perfil hidrodinámico de la película descendente en reactor solar de placa plana. Viscosidad del sistema igual a la del agua a la temperatura de operación.

Finalmente, en la Figura 6 se muestra la simulación de la degradación de DCA y los datos experimentales para todos los experimentos realizados, en función de la energía acumulada (solar) para diferentes condiciones de sobresaturación de oxígeno en el reactor de placa plana a las condiciones de operación dadas previamente.

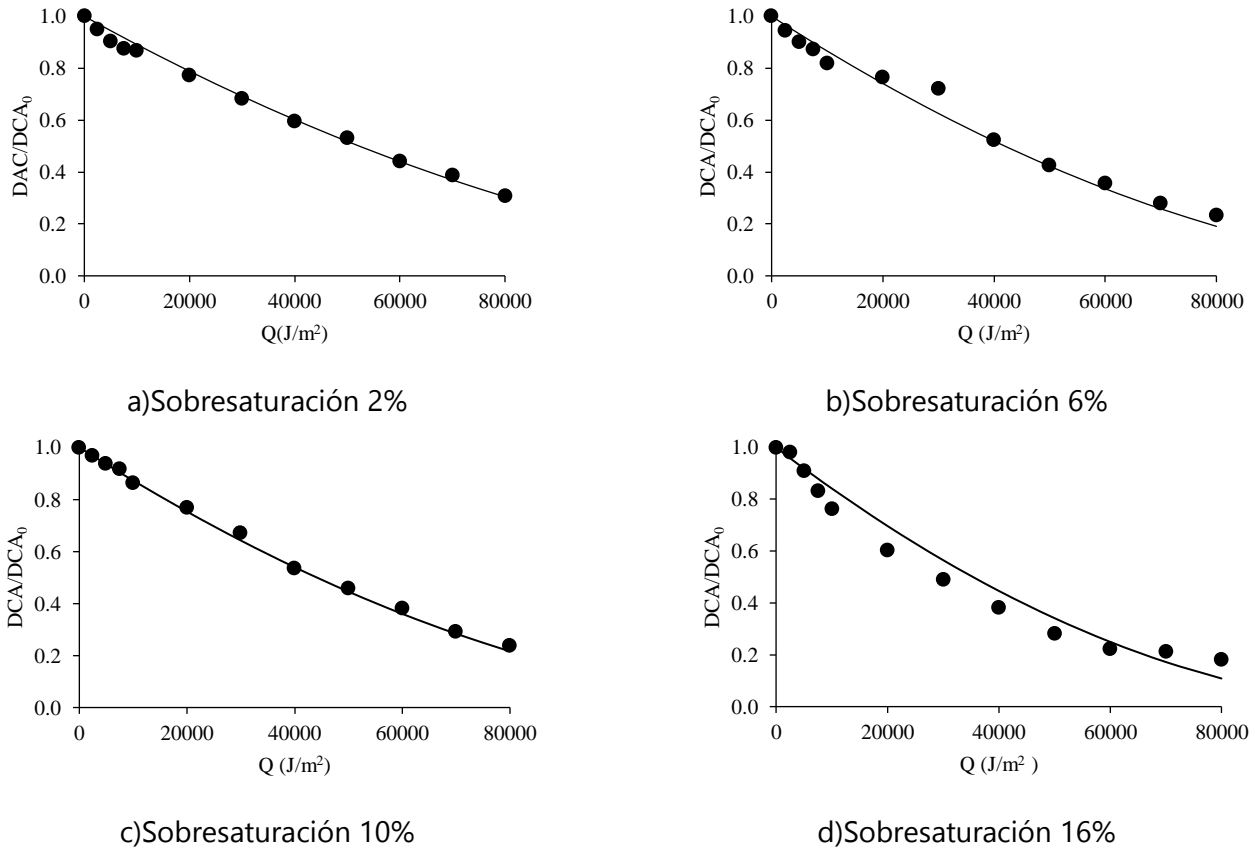


Figura 6. Comportamiento experimental (●) y predicción del modelo (—) para la degradación-mineralización de ácido dicloroacético por efecto del porcentaje de sobresaturación del oxígeno y en función de la energía acumulada empleando un reactor fotocatalítico de placa plana a escala piloto solar y $\text{TiO}_2\text{-P25}$ como catalizador. Experimentos realizados en días claros y soleados.

La capacidad predictiva del modelo se refleja en un error medio global menor al 1,8% en todas las simulaciones. Las discrepancias más altas se presentan en la sobresaturación del 16%, sin embargo, esto se atribuye explícitamente al error experimental por efecto de fluctuaciones atmosféricas durante la experimentación. La estructura matemática es altamente robusta y garantiza la predictividad en la descripción de la mineralización-degradación del DCA a las condiciones solares implementadas.

Conclusiones

Se analizó el efecto de la transferencia del oxígeno del aire en una reacción de mineralización de ácido dicloroacético, en un reactor de Placa Plana Solar y usando $\text{TiO}_2\text{-P25}$ como catalizador. Se estructuró un modelo matemático que describió el comportamiento tanto cinético como de la degradación-mineralización del contaminante, además de la inclusión de la transferencia de masa desde el aire. Se estructuró un algoritmo robusto para el cálculo de la cinética y la predicción del TOC del contaminante en solución. Se encontró que para este sistema el suministro estequiométrico para la reacción de oxidación avanzada no es suficiente y se presenta agotamiento, generando degradaciones lentas y de baja mineralización. La inclusión de burbujeadores de aire permitió la sobresaturación de oxígeno promoviendo el exceso de este

componente e induciendo al aumento de la degradación del contaminante. El modelo matemático propuesto junto con el algoritmo de solución resultó ser de alta efectividad y capacidad predictiva con errores por debajo del 2% en comparación a los datos experimentales disponibles.

Contribución de autores

Conceptualización: Miguel Á. Mueses, Arnaldo Osorio, Carlos Vergara; *Metodología:* Arnaldo Osorio, Carlos Vergara; *Análisis de Resultados:* Miguel Á. Mueses; *Redacción y Preparación del Artículo:* Augusto Arce, Miguel Á. Mueses, Arnaldo Osorio, Carlos Vergara, Fiderman Machuca; *Supervisión:* Fiderman Machuca, Augusto Arce, Miguel Á. Mueses; *Datos experimentales:* Augusto Arce, Arnaldo Osorio, Carlos Vergara; *Fuentes de Financiación:* Fiderman Machuca, Miguel Á. Mueses.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle por la pasantía de investigación de los ingenieros Carlos Vergara y Arnaldo Osorio y por la financiación de las pruebas experimentales. Mueses agradece a la Universidad de Cartagena por la financiación de esta publicación a través del Proyecto 031-2022. Adicionalmente agradecen al Dr. Raúl Acosta por la simulación de la LVRPA con la función Henyey-Greenstein.

Referencias

- [1] I. Berruti, S. Nahim-Granados, M. J. Abeledo-Lameiro, I. Oller, M.I. Polo-López "Recent advances in solar photocatalytic processes for water and wastewater disinfection," *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 10, 100248, May 2022,
- [2] R. Rashid, I. Shafiq, M.R.H.S. Ginali, M. Maaz, P. Akhter, M. Hussain, K-E. Jeong, E.E. Kwon, S. Bae, Y-K. Park, "Advancements in TiO₂-based photocatalysis for environmental remediation: Strategies for enhancing visible-light-driven activity," *Chemosphere*, vol. 349,140703, February 2024.
- [3] J. Marugan, J. Aguada, W. Gernjak, S. Malato, "Solar photocatalytic degradation of dichloroacetic acid with silica-supported titania at pilot-plant scale," *Catalysis today*, vol. 129, no. 1-2, pp. 59-68, Nov. 2004.
- [4] M. Mueses, F. Machuca-Martínez y R. Camargo-Amado, "Modelado y simulación de la degradación fotocatalítica heterogénea de 4-clorofenol en un reactor CPC a escala piloto," *Información Tecnológica*, vol. 25, no 6, pp. 67-76, 2014.
- [5] A M. Mueses, F. Machuca-Martínez y G. Li Puma, "Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 215-216, pp. 937-947, January 2013.
- [6] C. Zalazar, R. Romero, C. Martin y A. Cassano, "Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 5240-5254, 2005a.
- [7] M. Mueses, F. Machuca y J. Colina-Márquez, "Determination of quantum yield in a heterogeneous photocatalytic system using a fitting-parameters model," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 11, pp. 42-48, 2008.

- [8] C. Zalazar, C. Martin y A. Cassano, "Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 4311-4322, 2005b.
- [9] R. Treybal, Operaciones de transferencia de masa, México: Mc Graw Hill, 1980.
- [10] R. Mott, Mecánica de Fluidos, Sexta ed., México: Pearson Educación, 2006.
- [11] J. Colina-Márquez, D. Castilla-Caballero, F. Machuca-Martínez, "Modelling of a falling-film photocatalytic reactor: fluid dynamics for turbulent regime," *Applied Mathematical Modeling*, vol. 40, no. 7-8, pp. 4812-4821, April 2016.
- [12] R. Acosta-Herazo, J. Monterroza-Romero, M.A. Mueses, F. Machuca-Martínez, G. Li Puma, "Coupling the Six Flux Absorption-Scattering Model to the Henyey-Greenstein scattering phase function: Evaluation and optimization of radiation absorption in solar heterogeneous photoreactors," *Chemical Engineering Journal*, vol. 302, pp. 86-96, October 2016.
- [13] L. Otálvaro-Marín, M. Mueses y F. Machuca-Martínez, «Boundary layer of photon absorption applied to heterogeneous photocatalytic solar flat plate reactor design,» *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, pp. 8, 2014.
- [14] D. Olivo-Alanis, A. García-González, M.A. Mueses, R.B. García-Reyes, "Generalized kinetic model for the photocatalytic degradation processes: Validation for dye wastewater treatment in a visible-LED tubular reactor," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 317, 121804, November 2022.
- [15] I. García-Fernández, I. Fernández-Calderero, M. Polo-López, P. Fernández-Ibáñez, "Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix," *Catalysis Today*, vol. 240, pp. 30-38, February 2015.