

Modelado de la radiación solar UV para aplicaciones en tratamiento de aguas

Miguel A. Blesa^{1,2,3}, Christian Navntoft^{1,2} y Laura Dawidowski¹

¹ Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Avenida General Paz 1499, 1650 San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina; ² Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de General San Martín; ³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), correo electrónico: miblesa@cnea.gov.ar.

1. Introducción

En el Capítulo 6 se ha discutido la disponibilidad de radiación solar en Sudamérica. Se vio que existe cierta cantidad de mediciones e información sobre la radiación global que alcanza la superficie terrestre. Por otra parte, se verá en los Capítulos 9 y 10 que las tecnologías basadas en la fotocatalisis heterogénea no pueden aprovechar la radiación visible, ya que el fotocatalizador no absorbe en esa región espectral. Distinta es la situación en las tecnologías basadas en el uso de fotosensibilizadores, como se discute en los Capítulos 14 y 15; los mismos se diseñan especialmente para aprovechar la luz visible.

Para la implementación de tecnologías fotocatalíticas, es entonces necesario conocer la disponibilidad del recurso UV, más que la disponibilidad de la radiación solar global. En general, las mediciones de niveles de radiación UV en la superficie terrestre son escasas, y es necesario disponer de herramientas y modelos que permitan estimar dichos niveles a partir ya sea de información experimental de radiación global, o del análisis del comportamiento de la radiación UV durante su travesía por la atmósfera.

Antes de presentar estas herramientas, conviene realizar una breve descripción de la radiación UV y de su interacción con los distintos elementos que componen la atmósfera. La porción ultravioleta del espectro solar es habitual y arbitrariamente dividida en tres categorías, que difieren en su capacidad de interactuar con la materia, tanto con las moléculas de la atmósfera, como con la biota en superficie. La radiación UV-A, comprendida en el rango de longitudes de onda más altas, próximas al visible (320-400 nm), no es absorbida apreciablemente por las moléculas que componen la atmósfera, y produce poco daño celular. Esta fracción del UV se conoce como luz negra. En el otro extremo, la radiación UV-C es la fracción de más alta energía (100-280 nm). Esta radiación es filtrada casi totalmente por absorción de las moléculas de la atmósfera en los primeros cien metros. La radiación UV-B, de energía intermedia

(280–320 nm) es esencialmente removida por absorción por el ozono estratosférico. Sin embargo, la filtración no es total, y la fracción que llega a la superficie resulta ser la más dañina para los seres vivos. Las fluctuaciones de los niveles de UV-B en superficie están ligados a las variaciones de la concentración de ozono en la atmósfera, aunque hay otros factores adicionales que se verán más adelante.

Al ingresar en la atmósfera, la fracción del espectro UV constituye aproximadamente el 7,6% [1] del total del espectro. Dado que el valor promedio de la constante solar es $F_{et}=1.367 \text{ W/m}^2$ (ver Capítulo 6), la irradiancia total del espectro UV (280-400 nm) en la superficie terrestre deberá ser inferior a $103,9 \text{ W/m}^2$, valor que corresponde a un 100% de transmisión a través de la atmósfera.

2. Estructura Atmosférica

La superficie de la tierra absorbe la luz solar y calienta el aire en la capa límite planetaria, que constituye los primeros 0,5-2 km de altura de la atmósfera. El aire caliente se eleva, y la disminución de presión (expansión adiabática) causa una reducción de la temperatura. Para condiciones típicas, el gradiente de temperatura es $-6,5 \text{ K km}^{-1}$, algo menor que el gradiente esperable para la expansión adiabática seca ($-9,8 \text{ K km}^{-1}$) por los cambios de temperatura originados en la condensación y evaporación de las moléculas de agua. En promedio, la temperatura disminuye sistemáticamente en la troposfera (desde la superficie hasta los 10 km). Alrededor de los 10 km de altura, la temperatura se mantiene aproximadamente constante por unos pocos kilómetros (tropopausa), y luego se incrementa durante los siguientes 50 km (estratosfera). El calentamiento se debe a la absorción de luz solar (especialmente UV) por el ozono estratosférico y el oxígeno molecular, que participan de las reacciones fotoquímicas que las involucran. En la estratopausa, capa intermedia entre la estratosfera y la mesosfera, entre 50 y 85 km, la temperatura vuelve a disminuir debido a la menor concentración de ozono. A partir de allí comienza la termosfera, donde nuevamente la temperatura se incrementa con la altura por ser la región de la atmósfera donde prevalece la absorción de la radiación sola de $\lambda < 200 \text{ nm}$ por parte del O_2 , N_2 y especies atómicas que se encuentran con valores de densidad muy bajas.

El número total de moléculas en una columna de aire que se extiende desde el nivel del mar hasta el tope de la atmósfera es, en promedio, $2,15 \times 10^{29} \text{ moléculas/m}^2$. Cerca de la mitad de esta columna está contenida en los primeros 5 km, y cerca del 90% está en la troposfera. La estratosfera contiene el resto de la columna de aire, con menos del 0,1% en la mesosfera y las capas superiores. En contraste, el ozono se distribuye 90% en la estratosfera y 10% en la troposfera.

3. Terminología y unidades

Conviene definir con precisión los diferentes términos utilizados para cuantificar la energía electromagnética emitida por el sol (radiación solar).

La intensidad o radiancia se define como la potencia solar incidente en una superficie por unidad de área y unidad de estereoradian. El término irradiancia se utiliza para indicar la potencia solar incidente en una superficie por unidad de área, y se mide en W/m^2 . Surge de integrar la intensidad sobre un determinado valor de

ángulo sólido. Para la radiación difusa, la integración cubre toda la bóveda celeste, 2π estereorradianes, y para la directa el ángulo de integración es el ángulo sólido que subtiende el disco solar. Se suele utilizar este concepto en relación a la energía incidente instantánea. Otro término habitualmente utilizado es la irradiación, que es la energía solar incidente por unidad de área, que resulta de integrar la irradiancia en algún intervalo de tiempo, y se mide en J/m^2 o Wh/m^2 .

En este capítulo se utilizan también los términos de irradiancia e irradiación por intervalo de longitud de onda, para indicar la potencia o la energía por unidad de área, con longitud de onda entre λ y $\lambda+\Delta\lambda$, que incide en una superficie, y se mide en unidades de $W/m^2\text{ nm}$

Analicemos la cantidad diferencial de energía radiante $dE(\lambda)$ (Joules) en un intervalo de tiempo dt y en un intervalo especificado de longitud de onda ($\lambda, \lambda+d\lambda$), que cruza un elemento de área dA en una dirección confinada a un diferencial de ángulo sólido $d\Omega$ que está orientado un ángulo θ con respecto a la normal de dA . Esta energía se vincula con la intensidad I_λ según la expresión (1)

$$dE_\lambda = I_\lambda \cos(\theta) d\Omega dA d\lambda dt \quad (1)$$

La ecuación (2) define en forma general la intensidad monocromática o radiancia:

$$I_\lambda = \frac{dE_\lambda}{\cos(\theta) d\Omega d\lambda dt dA} \quad (2)$$

La densidad de flujo monocromático o irradiancia monocromática se define como el componente normal de I_λ integrado en todo el ángulo sólido (bóveda celeste) y puede escribirse como:

$$F_\lambda = \int_{\Omega} I_\lambda \cos(\theta) (d\Omega) \quad (3)$$

La densidad de flujo total de energía radiante o irradiancia para todas las longitudes de onda (energía por unidad de área por unidad de tiempo), puede obtenerse integrando la irradiancia monocromática en todo el espectro electromagnético:

$$F = \int_0^\infty F_\lambda d\lambda \quad (4)$$

Si integramos F en un período de tiempo obtenemos la energía total por unidad de área o irradiación para ese periodo de tiempo.

Se denomina albedo al cociente entre la radiación reflejada y la incidente en la superficie de la tierra. Es una magnitud adimensional, y su intensidad depende del tipo de superficie, la longitud de onda y en menor medida del ángulo de incidencia.

4. Atenuación de la Radiación Solar Uv en la Atmósfera

De ahora en más llamaremos $F_{(\lambda)}$ a la componente ultravioleta de la irradiancia solar que se calcula a partir de la irradiancia extraterrestre que llega al tope de la atmósfera a una cierta altura solar, determinada a partir del ángulo cenital θ definido como el que delimitan la línea vertical al cenit y la dirigida al sol. $F_{(\lambda)}$ es función de los

procesos de absorción y dispersión que sufre $F_{ET(\lambda, \theta)}$ en la atmósfera. La ecuación (5) representa la atenuación de $F_{(\lambda)}$ en su travesía por la atmósfera; $\tau_{R,\lambda}$, $\tau_{A,\lambda}$, $\tau_{O_3,\lambda}$, $\tau_{V,\lambda}$ son los factores de atenuación debidos a la absorción o dispersión por moléculas de los gases del aire, por aerosoles, por ozono y por vapor de agua, respectivamente. Las transmitancias correspondientes a cada factor de atenuación están simbolizadas por T .

$$F_{(\lambda)} = F_{ET(\lambda)} e^{(\tau_{aire,\lambda} + \tau_{aerosoles,\lambda} + \tau_{O_3,\lambda} + \tau_{V,\lambda})} = F_{ET(\lambda)} T_{aire,\lambda} T_{aerosoles,\lambda} T_{O_3,\lambda} T_{V,\lambda} \quad (5)$$

5. Absorción y Dispersión en la Atmósfera

Para nuestros fines, el fenómeno de absorción de la radiación puede describirse como una remoción de energía del campo electromagnético, por transformación a algún otro tipo de energía (especialmente calor y energía química). El fenómeno de dispersión en cambio no produce pérdidas de energía electromagnética, sino sólo una redistribución direccional de la misma, lo que equivale a describir el fenómeno como una colisión elástica del fotón con una partícula. Son varios los gases que absorben en el UV (NO_2 , SO_2 , O_3), pero sólo el ozono estratosférico tiene una sección eficaz de captura de fotones de alta energía (UV-A y UV-B) suficientemente alta como para producir factores de atenuación elevados. Los demás gases son sólo importantes en los episodios de alta contaminación urbana y en catástrofes naturales [2], cuando su concentración alcanza valores elevados.

Si bien cualquier constituyente atmosférico puede dispersar la radiación UV, en la práctica la dispersión por los gases traza es débil y sólo los principales constituyentes del aire contribuyen en forma significativa.

El patrón de dispersión espacial de los aerosoles es diferente al de las moléculas de los gases o de las partículas de tamaño del orden de la longitud de onda de la radiación. Para los primeros la dispersión hacia delante es mucho mayor que hacia atrás [2], mientras que las moléculas gaseosas producen un patrón de redistribución espacial simétrico: se dispersa hacia delante la misma energía que hacia atrás.

La atenuación que produce el vapor de agua en el rango del UV es despreciable. Sin embargo, las pequeñas gotas de agua de la niebla o de las nubes dispersan la radiación con un sesgo hacia delante incluso más marcado que el de los aerosoles [2].

5.1. Absorción por el O_3

Los fenómenos de dispersión tienen lugar en la columna de aire que se encuentra en la troposfera. Por encima, en la estratosfera, la atenuación de la irradiancia se debe exclusivamente a la absorción, y toda la radiación UV en la estratosfera forma parte del haz de luz directa. Es posible calcular entonces de manera sencilla la atenuación, para cada longitud de onda esencialmente debida al ozono. Si la radiación monocromática incide con un ángulo θ sobre una superficie de espesor $z(m)$ que contiene un gas absorbente uniformemente distribuido con una densidad numérica n (moléculas/ m^3), la relación entre la radiación incidente I_0 y la radiación transmitida I está dada por la ley de Lambert y Beer, ecuación (6), donde θ es el ángulo cenital. El factor de atenuación o profundidad óptica τ para el ozono está dado por la ecuación (7), donde $\sigma(\lambda)$ la sección eficaz de absorción del ozono (cm^2), n es la concentración

(moléculas por cm³) y z es el camino óptico (distancia recorrida, cm). Adviértase que n es una medida de la densidad, y es por lo tanto función de z. La sección eficaz puede ser función de la temperatura y presión. Las secciones eficaces del ozono medidas en laboratorio para el rango de longitudes de onda de interés están disponibles en la ref. [3].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{\tau(\lambda,z)}{\cos\theta}\right)} \tag{6}$$

$$\tau_{(\lambda,z)} = \tau_{(O_3,\lambda)} = \sigma_{(O_3,\lambda)} n z \tag{7}$$

Para tomar en cuenta la variación de n con la altitud, la profundidad óptica vertical puede calcularse con la ecuación (8), donde N es la densidad vertical de la columna (N, moléculas/m²), ecuación (9).

$$\tau_{(O_3,\lambda)} = \sigma_{(O_3,\lambda)} N \tag{8}$$

$$N \equiv \int_{z_1}^{z_2} n dz \tag{9}$$

Frecuentemente, N se expresa como la altura que tendría una columna de ese gas puro a 1.013 hPa y 0°C. Una columna de 1 mm se conoce como 1 unidad Dobson (DU), que equivale a 2,69x10²⁰ moléculas/m².

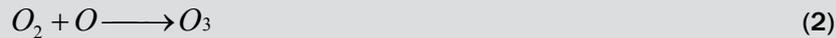
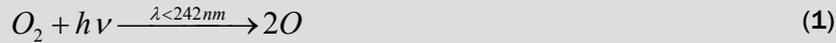
A modo de ejemplo, se presenta en la tabla 1 valores de transmitancia para una concentración de ozono de 250 unidades Dobson, donde se aprecia la influencia del ángulo cenital θ y de la dependencia de σ con la longitud de onda. La atenuación es más débil para longitudes de onda largas y ángulos cenitales pequeños (menor camino óptico).

Tabla 1. Transmitancia (I/I₀) del ozono para distintos ángulos cenitales y longitudes de onda

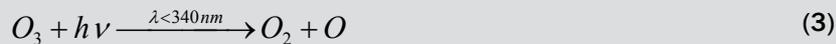
$\lambda(\text{nm})$	$\theta=15^\circ$	$\theta=30^\circ$	$\theta=45^\circ$	$\theta=60^\circ$	$\theta=75^\circ$	$\theta=90^\circ$
280	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
290	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
300	0,06	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00
310	0,49	0,45	0,38	0,25	0,07	0,00
320	0,80	0,78	0,73	0,65	0,43	0,00
330	0,97	0,96	0,95	0,94	0,88	0,00
340	0,99	0,98	0,98	0,97	0,95	0,00
350	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,00

Cuadro 1. Ecuaciones fotoquímicas de formación y destrucción del O₃ estratosférico

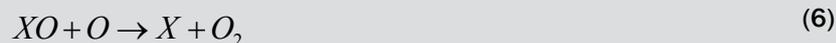
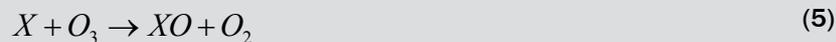
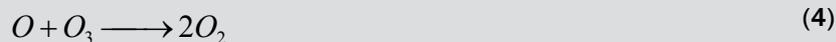
El ozono estratosférico se forma en una reacción fotoquímica, con absorción de radiación UV-A por parte del oxígeno molecular (O₂) del aire, como se ve en las ecuaciones (1) y (2).



Si bien el ozono prácticamente no absorbe radiación a longitudes de onda mayores que 340 nm, la absorción a longitudes de onda menores produce su disociación, según la ecuación (3):



Las ecuaciones (1)-(3) definen una concentración de ozono de estado estacionario, que depende de las velocidades relativas de fotólisis del O₂ y del O₃. El efecto neto es el filtrado de las radiaciones UV-A (ecuación (3)) y UV-B (ecuación (1)). El ozono también se consume por la reacción descrita en la ecuación (4), pero ésta es comparativamente muy lenta y no afecta apreciablemente la concentración de estado estacionario. En cambio, los procesos descritos en (5) y (6), con X = ·OH, NO, Cl o BrO, pueden hacer disminuir sensiblemente la concentración de ozono estratosférico[2].



Los radicales ·OH se forman en la estratosfera por oxidación de metano y el vapor de agua; el NO se origina por oxidación de N₂O y los radicales halogenados provienen de la fotólisis de halocarburos.

5.2. Dispersión por el aire

A diferencia de la absorción, la dispersión sólo cambia la dirección del rayo, sin afectar la intensidad total disponible. La probabilidad de dispersión de la luz por moléculas de los constituyentes del aire, sólo es significativa en la baja atmósfera, donde la densidad es mayor. Los únicos gases que intervienen en este procesos son los constituyentes mayoritarios, N₂ y O₂ [4].

En la dirección de propagación del haz directo, la dispersión produce una atenuación que puede calcularse con una ecuación similar a la usada para la absorción, pero empleando una profundidad óptica y una sección eficaz adecuada para la dispersión. La sección eficaz del aire está dada con buena aproximación por la ecuación (10), donde λ es la longitud de onda en μm y x viene dado por la ecuación (11). Para el espectro UV el valor de x es de aproximadamente 4 [4].

$$\sigma_r / cm_2 = \frac{3,90 \times 10^{-28}}{\lambda^x} \tag{10}$$

$$x = 3,916 + 0,074 \lambda + \frac{0,050}{\lambda} \tag{11}$$

La teoría más sencilla que describe la probabilidad de reorientación de la radiación en función del ángulo entre la dirección del haz incidente y el haz dispersado es la teoría de Rayleigh [5], y la dispersión debida a moléculas de los constituyentes del aire es conocida como dispersión Rayleigh. Esta teoría calcula que aproximadamente el 50% de la radiación que incide sobre una molécula es dispersada hacia delante y el resto hacia atrás, siendo despreciable lo que se dispersa en ángulos próximos a 90°.

La teoría también establece que la sección eficaz de dispersión de las moléculas aumenta proporcionalmente a λ^{-4} (comparar con las ecuaciones empíricas (10) y (11)), de forma que la radiación de menor longitud de onda es dispersada más que la radiación de longitud de onda mayor. La dispersión de la fracción UV es entonces más importante que dispersión de la luz visible. Cerca de la puesta del sol, la probabilidad de dispersión es mayor porque el camino óptico es más largo. En términos más generales, la fracción de radiación de cada longitud de onda que se dispersa está fuertemente relacionada con el ángulo cenital solar o la altura solar.

La figura 1 muestra la dependencia de la fracción de radiación que atraviesa el aire sin ser dispersada con la longitud de onda. Allí se aprecia el factor λ^{-4} de la teoría de Rayleigh, para distintos ángulos cenitales.

Hay pues dos componentes de la radiación que surgen como producto de la interacción de la radiación solar con la atmósfera, la componente directa y la difusa. La primera está formada por el haz de luz directa atenuado por el O₃ y el aire, y la segunda proviene de la dispersión de las moléculas presentes en el aire. En la figura 2 se presenta un esquema de esta interacción.

Figura 1. Fracción de radiación sin dispersar por el aire para distintas longitudes de onda.

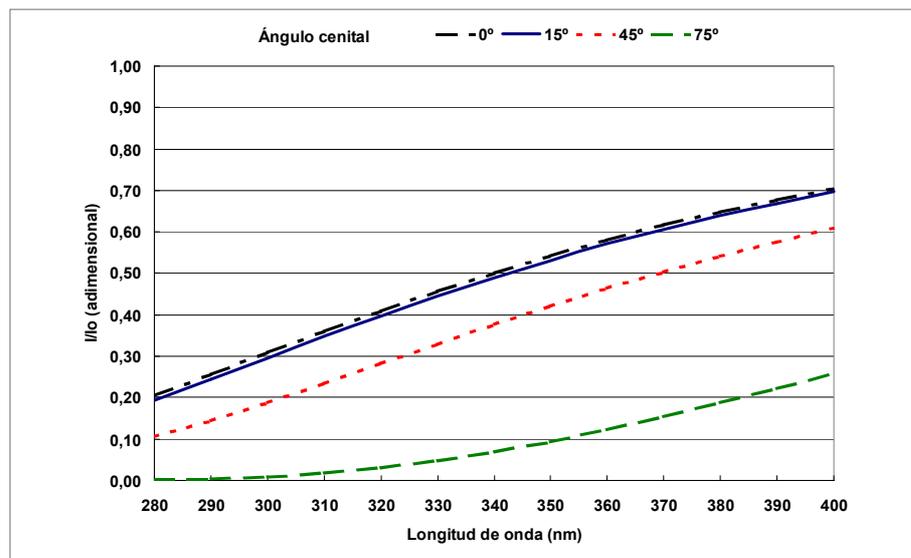
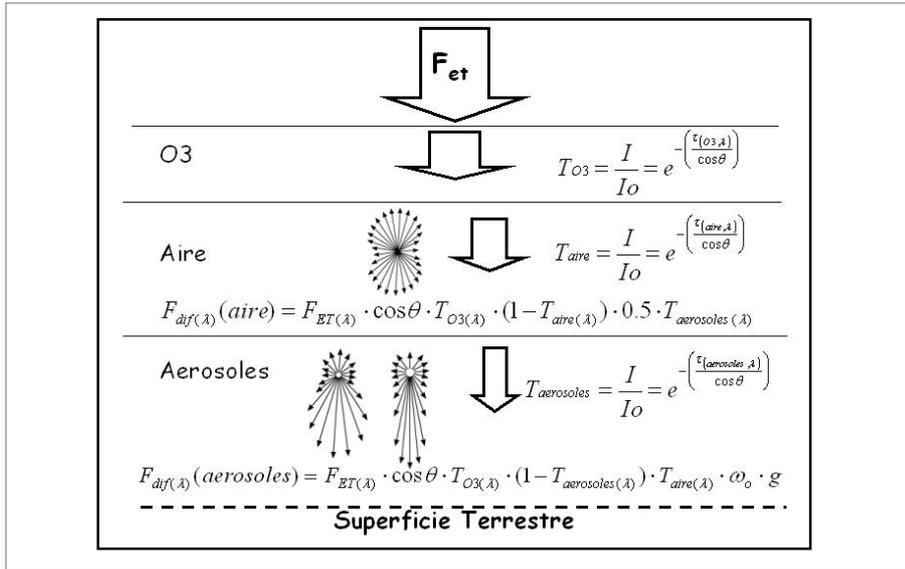


Figura 2. Esquema de las interacciones atmosféricas.



Se verá enseguida que la dispersión a su vez es causada también por aerosoles. Las ecuaciones (12) y (13) permiten calcular las contribuciones de cada uno de los dos tipos de dispersores a la atenuación total. Estas expresiones suponen que la dispersión por moléculas es linealmente independiente de la dispersión por aerosoles. Esta suposición es conocida como aproximación de dos flujos (*two-stream approximation*).

$F_{dif(\lambda)}(aire)$

(12)

$$F_{dif(\lambda)}(aerosoles) = F_{ET(\lambda)} \cos(\theta) T_{O_3(\lambda)} (1 - T_{aerosoles(\lambda)}) T_{aire(\lambda)} \omega_o g \quad (13)$$

5.3. Absorción y dispersión por partículas (Nubes y aerosoles)

Todas las partículas, desde moléculas hasta partículas micrométricas, pueden producir la dispersión de la luz, que dependerá de la relación entre el tamaño de la partícula, medido en términos de su diámetro D , y la longitud de onda incidente [18].

Si $D \ll \lambda$ (moléculas) se aplica la teoría de Rayleigh con un tratamiento similar al de los gases. Esta teoría es una aproximación válida sólo para partículas con diámetros menores a $0,03 \mu\text{m}$.

Si $D \sim \lambda$ se debe usar la teoría más general de Mie; presentaremos las ecuaciones más usadas para describir este caso más adelante. Dado que los aerosoles atmosféricos contienen partículas en el rango $0,03 < D < 10 \mu\text{m}$, para la dispersión de luz por aerosoles se usa esta teoría.

El caso $D \gg \lambda$ (partículas) es de poco interés en la dispersión de la luz por la atmósfera, aunque se siguen cumpliendo los formalismos de la Física clásica.

El valor de $\tau_{A, \lambda}$, en la ecuación (5) viene dado por la ley de Ångstrom, ecuación

(14), donde β es el coeficiente de turbidez de Ångstrom, que representa la cantidad de aerosoles presente en la atmósfera en la dirección vertical y α está relacionado con la distribución de tamaños de los aerosoles. Esta ecuación debe compararse con (10), teniendo en cuenta la relación entre factor de atenuación y sección eficaz, ecuación (8).

$$\tau_{aerosoles} = \beta(\lambda)^\alpha \tag{14}$$

En esta ecuación λ debe expresarse en μm . El exponente α varía entre 0 y 4, siendo 4 aplicable a partículas muy pequeñas (comparar con dispersión Rayleigh), del orden del tamaño de las moléculas de aire y 0 para partículas muy grandes. Para los aerosoles atmosféricos, α se encuentra generalmente en el rango de 0,5 a 2,5. Un buen valor promedio para estimaciones de la atenuación por aerosoles es $\alpha = 1,3 \pm 0,5$ [6]. El parámetro β varía entre 0 y 0,5. La tabla 2 muestra valores para distintas situaciones de visibilidad atmosférica.

Tabla 2. Valores de α y β para distintas condiciones atmosféricas

Atmósfera	β	α	Visibilidad(km)
Limpia	0,0	1,30	340
Clara	0,10	1,30	28
Turbia	0,20	1,30	11
Muy turbia	0,40	1,30	<5

Los parámetros α y β se pueden determinar experimentalmente en forma simultánea en el laboratorio por fotometría. Para ello, se mide la atenuación de la radiación directa a dos longitudes de onda en las que la absorción molecular por gases está ausente o es mínima. Las longitudes de onda elegidas son generalmente 380 y 500 nm. Una vez conocido los valores de τ a esas dos longitudes de onda, los parámetros α y β pueden estimarse usando la ecuación (14), lo que a su vez permite calcular la atenuación a cualquier longitud de onda.

Cuando no hay mediciones disponibles de estos parámetros, el parámetro β puede ser determinado en base a la visibilidad, siempre y cuando ésta sea mayor que 5 km, utilizando la ecuación (15), donde Vis es la visibilidad expresada en km [6].

$$\beta = (0,55)^\alpha \left(\frac{3,912}{Vis - 0,01162} \right) (0,02472 (Vis - 5) + 1,132) \tag{15}$$

Para usar esta ecuación es necesario estimar previamente el valor de α . De esta manera, puede calcularse la transmitancia $T_a = I/I_o$ a través de la columna que contiene aerosoles, siendo la fracción $(1-T_a)$ la que sufre los procesos de absorción y dispersión.

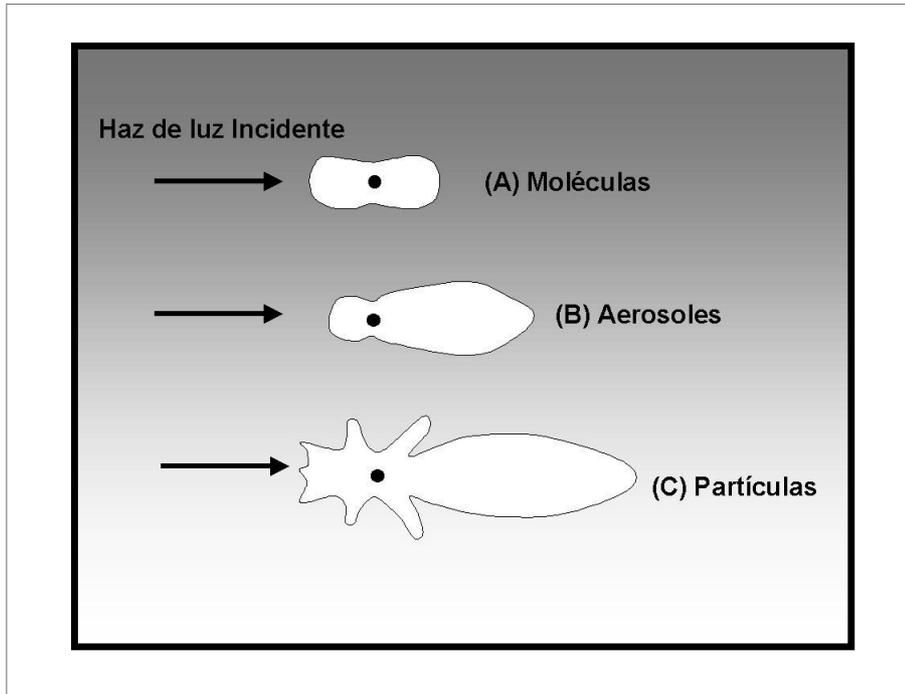
El parámetro que describe la magnitud relativa de la absorción y la dispersión producida por una determinada partícula es el albedo de dispersión simple (*single scattering albedo*), definido por la ecuación (16), donde σ_d es la sección eficaz de dispersión y σ_a la sección eficaz de absorción.

(16)

Los valores extremos $\omega_o = 0$ y $\omega_o = 1$ corresponden a la absorción pura y a la dispersión pura. El albedo de dispersión simple ω_o es función de la longitud de onda; en la región UV del espectro, los valores típicos rondan entre 0,8 y 0,99 para aerosoles y nubes respectivamente, dependiendo del nivel de impurezas presentes en las partículas [4].

Como ya se dijo, una diferencia importante entre la dispersión por moléculas y por aerosoles es la redistribución angular que sufre la radiación dispersada. En el caso límite de la dispersión de Rayleigh, la radiación dispersada se distribuye en forma aproximadamente simétrica en todos los ángulos, mientras que la redistribución angular de la radiación dispersada por aerosoles y partículas grandes depende del tamaño y naturaleza de las partículas [4].

Figura 3. Patrones de dispersión de la radiación de las moléculas, aerosoles y gases.



$$\omega_o = \frac{\sigma_d}{\sigma_a}$$

El patrón de redireccionamiento que produce la partícula, está descrito por la función de fase de dispersión $P(\theta, \theta')$ y por el factor de asimetría g . La primera define la probabilidad de que un fotón que viene en la dirección θ , sea dispersado en otra dirección definida por los ángulos θ' . La función de fase de la dispersión de Rayleigh, aplicable a partículas ultrafinas, está dado por la ecuación (17), donde $\Theta = \theta - \theta'$.

$$P(\Theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \Theta) \tag{17}$$

Las probabilidades de dispersión hacia delante y hacia atrás a un determinado valor de Θ son iguales, por lo que la probabilidad integrada de retrodispersión y la de dispersión hacia delante son ambas iguales a 1/2. Una medida simple de la direccionalidad de las funciones de fase es el factor de asimetría g , definido por la ecuación (18) cuyo rango va desde -1 (dispersión totalmente hacia atrás) a $+1$ (dispersión totalmente hacia delante); g vale 0 para la dispersión de Rayleigh.

$$g = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} P(\Theta) \cos \Theta d(\cos \Theta) \quad (18)$$

Los aerosoles tienen funciones de fase más complejas, con una probabilidad de dispersión típica fuertemente sesgada hacia delante. Los valores típicos de g para aerosoles caen entre 0,6 y 0,8 mientras que para las partículas de nubes más grandes el valor cae entre 0,8 y 0,9 [4].

5.4. El rol de la nubosidad

Suponiendo que la composición media y la cantidad de aerosoles de la atmósfera es invariante durante todo el año en cada sitio, se puede aceptar que la distribución espectral UV no varía sustancialmente a menos que cambien las condiciones atmosféricas.

La atenuación principal de la radiación solar es causada por las nubes. Es común aceptar que las nubes tienen una función de atenuación independiente de la longitud de onda en el espectro UV, de forma que modifican el total de energía UV que llega a la superficie de la tierra, pero la distribución de las longitudes de onda no se ve afectada. Si la cantidad de interés es la reducción de la irradiancia bajo cielos completamente nublados en relación a despejados, la dependencia de la longitud de onda es en efecto débil. Sin embargo, la nubosidad parcial puede hacer que la atenuación por nubes se vuelva dependiente de la longitud de onda.

Las nubes tienen mayor capacidad de filtrar el rango visible del espectro solar que el rango UV. Por ello el porcentaje de radiación UV en la radiación total global generalmente se incrementa cuando la transmitancia atmosférica disminuye. Las mediciones demuestran que el porcentaje de radiación UV con respecto a la total global es hasta un 2% mayor en días nublados que en días despejados [7].

5.5. Expresión final para la irradiancia

Dadas las características del espectro UV y suponiendo un día despejado, la radiación total que llega a la tierra (280 - 400nm) sin considerar reflexiones múltiples puede aproximarse por la ecuación (22) donde F_{ET} el valor de la constante solar para cada longitud de onda para el día considerado y T_x la transmitancia correspondiente.

$$F_{uv} = \frac{400}{\sum_{\lambda=280} F(\lambda)} = \frac{400}{\sum_{\lambda=280} (F_{dir}(\lambda) + F_{dif}(\lambda))} \frac{1}{1 - A_{0,2}} \quad (19)$$

$$F_{dir}(\lambda) = F_{ET(\lambda)} \cos(\theta) T_{O_3(\lambda)} T_{aire(\lambda)} T_{aerosol(\lambda)} \quad (20)$$

$$F_{dif}(\lambda) = (F_{ET(\lambda)} \cos(\theta) T_{O3(\lambda)} (1 - T_{aire(\lambda)}) 0,5 T_{aerosoles(\lambda)}) + (F_{ET(\lambda)} \cos(\theta) T_{O3(\lambda)} (1 - T_{aerosoles(\lambda)}) T_{aire(\lambda)} \omega_o g) \quad (21)$$

$$(22)$$

Las suposiciones en la deducción de (22) son las siguientes.

a) El rayo de luz que sufre dispersión pasa una sola vez por la atmósfera. Esto significa que el rayo que es dispersado no vuelve a sufrir dispersión o que no sufre dispersión múltiple. Dicho de otra manera, cada rayo de luz que contribuye a la radiación difusa es el producto de una sola dispersión.

b) Las reflexiones múltiples entre el suelo y la atmósfera están contenidas en el término $1/(1-0,2)$.

Las aproximaciones realizadas demuestran que no se tuvo en cuenta el aporte de la fracción de la radiación UV debido a las reflexiones múltiples. Dado el gran aporte de la radiación difusa en este rango del espectro, es necesario plantear de manera adecuada las ecuaciones íntegro-diferenciales de transferencia radiativa [8].

La propagación de la radiación a través de un medio en el cual la absorción y la dispersión tienen lugar y están caracterizados por una función de fase P y un albedo de dispersión simple ω , está dada por la ecuación (23) de transferencia radiativa, donde F es la energía total que incide en una superficie perpendicular al flujo (w/m^2), y θ_0 y ϕ_0 son las coordenadas angulares del rayo de radiación directa [8]:

$$\cos \theta \frac{dI(\tau, \theta, \phi)}{d\tau} = I(\tau, \theta, \phi) + \frac{\omega_0}{4\pi} F_x e^{-\tau/\cos \theta_0} P(\theta, \phi, \theta_0, \phi_0) + \frac{\omega_0}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} I(\tau, \theta', \phi') P(\theta, \phi, \theta', \phi') d(\cos \theta') d\phi' \quad (23)$$

El término negativo en el lado derecho representa la atenuación de la radiación en la dirección de propagación (θ, ϕ) , mientras que los dos términos positivos representan las fuentes de radiación debido a la dispersión de la radiación solar directa y difusa respectivamente.

La naturaleza íntegro-diferencial de la ecuación de transferencia radiativa complica su solución aún para medios homogéneos. Existen tres aproximaciones para resolverla:

- 1) Soluciones analíticas. Se recomienda la lectura de la ref. [19] para consultar este tema.
- 2) Soluciones numéricas aceptables (ver, por ejemplo, ref. [20]).
- 3) Soluciones analíticas aproximadas sobre un rango amplio de condiciones atmosféricas.

$$I(\tau, \theta, \phi) \\ F(\lambda) =$$

La atmósfera no es verticalmente homogénea, debido a la estratificación de los constituyentes como ozono, nubes, aerosoles y contaminantes urbanos. Esta complicación se puede solucionar subdividiendo toda la extensión vertical de la atmósfera en capas lo suficientemente delgadas como para que cada una de ellas sea considerada homogénea. Las soluciones analíticas de cada capa adyacente están acopladas y el sistema de ecuaciones resultante se resuelve por técnicas numéricas para obtener la radiación a cualquier altura.

La cantidad de mayor interés para la fotocatalisis es la radiación total incidente en una superficie que proviene de todas las direcciones. Para una superficie plana tal como un radiómetro estándar o un fotoreactor de placa plana, la integración angular es ponderada con el coseno de la dirección de incidencia para obtener el flujo radiante, ecuación (24), donde las contribuciones de la radiación directa y difusa se muestran por separado.

$$F = F_{dir} + \int_0^{2\pi} \int_0^1 I(\theta, \phi) \cos \theta d(\cos \theta) d\phi \quad (24)$$

6. Modelo de Radiación TUV

Existen varios modelos de radiación que brindan soluciones empaquetadas a la ecuación de transferencia radiativa. Todos requieren los mismos parámetros de entrada y las diferencia entre ellos reside en la forma de considerar la geometría terrestre, los métodos utilizados para resolver las ecuaciones y el lenguaje de programación en el que fueron hechos. La mayoría permite hacer modificaciones al código fuente de manera que es posible por ejemplo, cambiar el perfil de concentraciones de aerosoles y utilizarlo en futuros cálculos. A partir de una experiencia de comparación de los modelos más utilizados, se pudo establecer que todos ellos estiman la radiación solar UV en días despejados con una certeza del 95% al mediodía solar [9].

Uno de los modelos mas utilizados es el TUV (Total Ultraviolet), diseñado por Madronich del National Center for Atmospheric Research. Existen diferentes versiones del TUV; los comentarios que aquí se hacen se refieren a la versión 4.1, y analizan los parámetros de entrada al modelo.

6.1. Ozono

Las concentraciones de ozono pueden obtenerse de la página web del TOMS (http://toms.gsfc.nasa.gov/ozone/ozone_v8.html). Son varias las comparaciones que se han realizado con mediciones terrestres para poder determinar el error de las mediciones satelitales. Las mismas también dependen del estado de los instrumentos de medición en tierra y de la época de medición. Haciendo un promedio entre todas las comparaciones realizadas [10,11,12,13] un error del 8% es un valor aceptable.

De cualquier manera, la corrección de los datos satelitales de ozono, va mejorando día a día, por lo cual es esperable que ese error disminuya los próximos años.

6.2. Albedo

Excepto por la nieve y la arena, los valores de albedo están entre 0 y 30% para el UV-B y UV-A [14].

El albedo de la nieve puede llegar hasta 100% y el de la arena hasta 30%. Un suelo cubierto con vegetación tiene un albedo de aproximadamente 5% y el de una ciudad es entre un 5 y 10% aproximadamente. Los valores más utilizados son 10% y 5% [3]. Si no se conoce el valor real, deben usarse estos valores para comenzar a estimar.

Tabla 3. Valores de albedo para el rango UV para distinto tipo de superficies

Tipo de Superficie	Albedo (%) ⁽¹⁾
Agua Líquida	5-10
Nieve Limpia	30-100
Nieve Sucia	20-95
Hielo	7-75
Arena	4-30
Asfalto	4-11

⁽¹⁾ Los rangos están relacionados con distintos valores del ángulo cenital solar

6.3. Aerosoles

Los parámetros de entrada con respecto a los aerosoles son tres, el espesor óptico de aerosoles (τ), el coeficiente alfa de la ley de Ångstrom (α) y el albedo de dispersión simple (ω). Son pocos los países que cuentan con bases de datos sobre espesor óptico de los aerosoles. La NASA tiene una red internacional que cuenta con fotómetros que miden este parámetro. En Argentina, esta red tiene equipos en Buenos Aires y Córdoba. De estas redes se puede sacar el parámetro de entrada para el modelo. Si no se cuentan con esos datos, lo mejor es probar con distintas combinaciones de estos tres parámetros y luego contrastarlos con la situación física real. Valores típicos de cada parámetro fueron mencionados más arriba, ($\alpha = 1,3$, $\omega = 0,9-0,99$, $\tau = 0,1-1,0$).

6.4. Columna de aire

El modelo calcula la densidad del aire utilizando la variación de la presión con la altura y usando datos de la atmósfera estándar del servicio meteorológico de los Estados Unidos. La diferencia entre este dato y la presión real medida es muy pequeña.

6.5. Datos geográficos

Se requiere latitud, longitud, altura sobre el nivel del mar y la diferencia con el tiempo universal.

7. Reactores para fotocátalisis con CPC (concentradoREs parabólicos complejos o compuestos)

La geometría de concentración de los espejos tipo CPC se explica en los Capítulos 8 y 17, pero resulta adecuado introducir aquí algunas consideraciones adicionales sobre el comportamiento de la radiación UV a partir del momento que llega al fotorreactor. Se verá en el Capítulo 8 que una de las ventajas de los

colectores CPC es la distribución de la radiación en torno a un foco de forma circular, geometría ideal para reactores con sección de paso anular, con el catalizador fijo en la pared interna de la sección anular. En el caso usual, incluyendo al reactor SOLWATER, la radiación UV pasa a través del fluido circulante antes de activar al semiconductor.

Los sucesivos medios que va atravesando la radiación hasta llegar al semiconductor (o al compuesto de coordinación en el caso de la fotosensibilización), provocan que la radiación que llega al mismo sea menor que la que llega a la superficie terrestre. A continuación se hará una breve descripción de los distintos factores que inciden en esta disminución.

Para explicar cada uno de los fenómenos nos basaremos en el prototipo del proyecto SOLWATER.

7.1. Orientación del reactor

Para lograr la orientación óptima del reactor para el hemisferio sur, los tubos deben estar alineados con el eje este-oeste y los espejos deben mirar hacia el norte. Si el reactor tiene otra orientación, el sistema pierde eficiencia dado que recibe menos horas de radiación.

7.2. Proyección de sombras

Es importante tener en cuenta las sombras que caen sobre el reactor. Una sombra mal calculada puede hacer que el reactor detenga su proceso. La interrupción no controlada de la irradiación es un problema importante al momento de definir el manual de operaciones de un reactor.

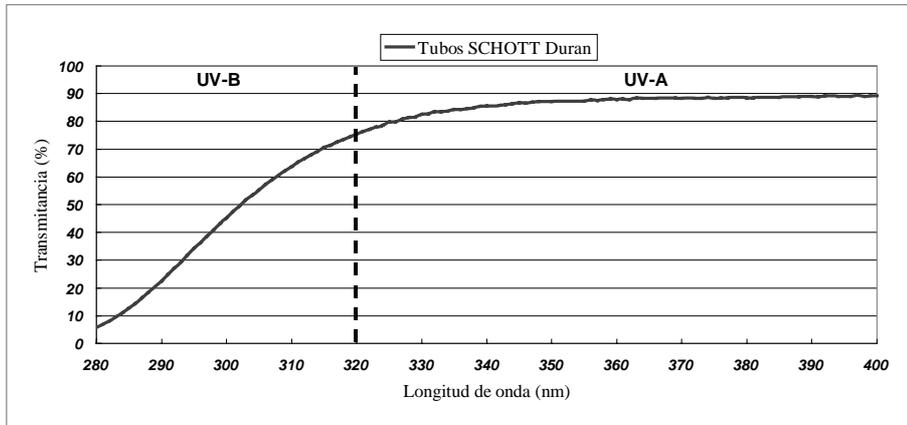
7.3. Reflectancia del CPC

Los espejos comunes de plata no son de utilidad en este caso, muchas veces están espejados en segunda superficie y por otro lado el depósito de plata no refleja el espectro UV. Muchos materiales tienen reflexión en el UV en mayor o menor medida pero el grueso no supera el 60%. El mejor reflector de UV es el aluminio pulido y anodizado. Los procesos por los cuales se logran el mismo son distintos según los fabricantes pero la empresa ALANOD ha logrado diversos tipos de aluminio que poseen entre un 86 y un 95% de reflectancia en todo el espectro UV. La reflectancia depende de la calidad del acabado del aluminio y en consecuencia sus costos también. En el caso del prototipo SOLWATER, la reflectancia del aluminio utilizado es del 86% del cual un 15% es reflectancia difusa y el resto directa.

7.4. Transmitancia del tubo de vidrio

No todos los vidrios transmiten el UV. Los vidrios comunes tienen un contenido de hierro que absorbe el UV (proceso conocido como solarización [17]) de manera que es necesario utilizar vidrio sin hierro o de bajo contenido del mismo para evitar pérdidas por absorción del hierro. En este reactor en particular se utilizan tubos de vidrio de borosilicato marca SCHOTT modelo Duran. Su transmitancia en todo el espectro se muestra en la figura 4.

Figura 4. Transmitancia de los tubos Schott Duran, espesor 3 mm.



Por integración en las regiones espectrales UV-B y UV-A, se obtienen las respectivas transmitancias globales: $TVB = 0,428$ y $TVA = 0,864$.

7.5. Absorción por el fluido circulante

Existen muchos compuestos que absorben radiación UV, y pueden estar presentes en las aguas a tratar. Una absorción elevada puede afectar significativamente la disponibilidad de radiación para el proceso. La turbidez y el color del agua son pues factores limitantes.

7.6. Absorción por sustancias adsorbidas en fotocatalizador

Toda absorción de luz que no conduzca a la formación de pares electrón-hueco, no será útil para fotocátalisis, a diferencia de lo que ocurre en el fenómeno de fotosensibilización también usado en el reactor SOLWATER.

8. Modelado sencillo de la radiación dentro de los fotorreactores solares

Cualquier modelado lleva implícito la resolución de las ecuaciones diferenciales de transferencia radiativa (ver por ejemplo [19]). Se intentará aquí evitarlas, de manera que sólo se brindará una idea de la magnitud y no valores precisos de la radiación que llega al dióxido de titanio.

Se usará la siguiente nomenclatura:

- $E(UV-A)$ = Radiación UV-A en superficie
- $E(UV-B)$ = Radiación UV-B en superficie
- $RA1$ = Radiación UV-A no reflejada en el espejo que llega al fotorreactor
- $RA2$ = Radiación UV-A reflejada en el espejo que llega al fotorreactor
- R_{totalA} = Radiación UV-A en el semiconductor
- R_{totalB} = Radiación UV-B en el semiconductor
- TVB = Transmitancia del vidrio en el UV-B
- TVA = Transmitancia del vidrio en el UV-A
- S = Apertura del CPC
- DT = Diámetro del tubo de vidrio
- DS = Diámetro del soporte del semiconductor

- R = Reflectancia de los espejos
- Ae(UV-A) = Área equivalente en el rango UV-A
- Ae(UV-B) = Área equivalente en el rango UV-B
- A_t = Área total

Se despreciará la radiación que llega a ángulos cenitales mayores de 85°.

Semiconductor en soporte concéntrico

Tubo de vidrio de borosilicato

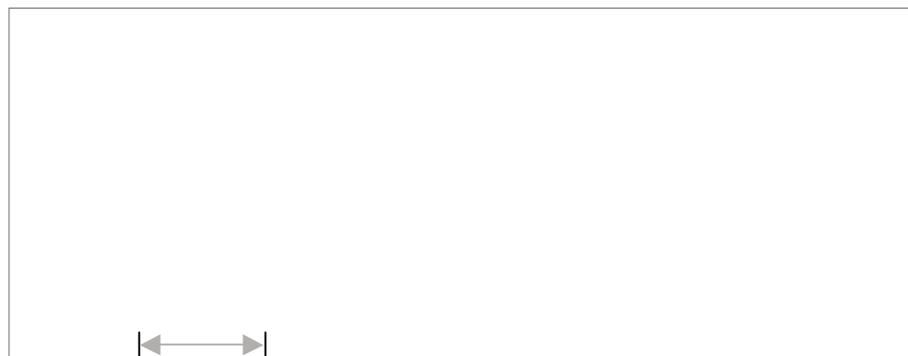
Espejos CPC

DT=5cm

S=15.70 cm

Para facilitar la lectura de esta sección se incluyen a continuación las figuras 4, 5 y 6 que muestran las características más salientes del reactor SOLWATER, aun a costa de incurrir en repeticiones con respecto a otros capítulos.

Figura 5. Esquema de dimensiones



Semiconductor en soporte concéntrico



Figura 6. Prototipo de desinfección de agua «SOLWATER» instalado en una finca en el pueblo de «Los Pereyra», provincia de Tucumán, Argentina.



Figura 7. Vista oblicua del reactor prototipo «SOLWATER».

Para cada tubo, la radiación que llega al semiconductor sin ser reflejada está dada por la ecuación (25), y la que llega reflejada por la (26).

$$RA1 = E(UV - A) \pi \frac{DT}{2} LT TVA \quad (25)$$

$$RA2 = E(UV - A) (S - DT) LT TVA R \quad (26)$$

Agrupando y sacando factor común:

$$(27)$$

$$RtotalA = E(UVA) LT TVA \left[\pi \frac{DT}{2} + (S - DT) R \right] \quad (28)$$

El total por cada tubo es entonces:

$$RtotalA = E(UVA) LT TVA \left[\pi \frac{DT}{2} + (S - DT) R \right] \quad (28)$$

y la misma ecuación para n tubos es:

$$RtotalA = n E(UVA) LT TVA \left[\pi \frac{DT}{2} + (S - DT) R \right] \quad (29)$$

RtotalA :

De esta manera, la diferencia entre la radiación que llega al reactor y la que llega al dióxido de titanio puede expresarse como una diferencia de áreas. Dicho de otro modo, los diferentes obstáculos por los que atraviesa la radiación equivalen a disminuir el área de captación. Denominaremos área equivalente (A_e) al conjunto de factores que afectan a la radiación solar antes de llegar al semiconductor.

$$A_e = \left(n LT TVA \left[\pi \frac{DT}{2} + (S - DT) R \right] \right) \quad (30)$$

Para el caso del reactor SOLWATER, el factor $A_e(UVA)$ se calcula a partir de los siguientes valores: $TVB = 0,864$; $TVA = 0,428$; $S = 0,157$ m; $DT = 0,05$ m; $R = 0,86$; $LT = 0,975$ m.

$$A_e(UV - A) = \left(4 \times 0,975 \times 0,864 \times \left[\pi \frac{0,05}{2} + (0,157 - 0,05) \times 0,86 \right] \right) \quad (31)$$

$$A_e(UV - A) = 0,5747 \quad (32)$$

Los mismos cálculos pueden hacerse para el UVB utilizando los factores correspondientes:

$$Ae(UV - B) = \left(4 \times 0,975 \times 0,428 \times \left[\pi \times \frac{0,05}{2} + (0,157 - 0,05) \times 0,86 \right] \right) \quad (33)$$

$$Ae(UV - B) = 0,2847 \quad (34)$$

El área total de captación de los cuatro colectores de apertura π DT y largo LT es 0,6094 m².

$$\frac{E(UV - A)_{\text{reac}}}{E(UV - A)_{\text{sup}}} = \frac{Ae(UV - A)}{At} = \frac{0,5747}{0,6094} = 0,94 \quad (35)$$

$$\frac{E(UV - B)_{\text{reac}}}{E(UV - B)_{\text{sup}}} = \frac{Ae(UV - B)}{At} = \frac{0,2847}{0,6094} = 0,46 \quad (36)$$

De manera que el 94% del UVA y el 46% del UVB que incide en el reactor llega a la superficie del semiconductor.

Referencias

- 1) C.A. Gueymard, The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models, *Solar Energy*, 76(4), 423–453, (2004).
- 2) C.S. Zerefos y A.F. Bais, Solar Ultraviolet Radiation, Modelling, measurements and effects, Nato Asi Series, Series I: Global environmental Change, Vol 52.
- 3) L.T. Molina y M.J. Molina, Absolute absorption cross section of ozone in the 185-350 nm wavelength range, *Journal of Geophysical Research*, 91, 14501, (1986).
- 4) M. Sasha, The Atmosphere and UV-B Radiation at Ground level, Environmental UV Photobiology, Plenum Press, New York, (1993).
- 5) L. Rayleigh, On the light from the sky, its polarization and colour, *Phil. Mag.*, 41, 107-120, 274-279 (1871).
- 6) I. Muhammad, An introduction to solar radiation, Academic press, New York, (1983).
- 7) C.J. Riordan, R.I. Hulstrom y D.R. Myers, Influences of Atmospheric Conditions and Air Mass on the Ratio of UV to Total Solar Radiation, Solar Energy Research Institute (SERI)/TP-215-3895, (1990).
- 8) S. Chandrasekhar, Radiative Transfer, Dover, New York, (1960).
- 9) A.F. Bais, S. Madronich y J. Crawford, International Photolysis Frequency Measurement and Model Intercomparison: Spectral actinic solar flux measurements and modeling, *Journal of Geophysical Research*, 108(D16), 8543, doi:10.1029/2002JD002891, (2003).
- 10) R. Piacentini, E. Crino y M. Ginzburg, Intercomparison between ground based and toms/ep satellite southern hemisphere ozone data. New results, *Advanced Space Research*, 29(11), 1643-1648, (2002).
- 11) A. Pamiño, E. Wolfram, S. Godin y M. Lavorato, Intercomparison of ozone profile measurements by a differential absorption lidar system and satellite instruments at Buenos Aires, Argentina, *Optics and Laser Engineering*, 40, 55-65, (2003).
- 12) G. Bernhard y C. R. Booth, Calculation of total column ozone from global UV spectra at high latitudes, *Journal of Geophysical Research*, 108, (D17), 4532, doi:10.1029/2003JD003450, (2003).
- 13) G. Bernhard, C. Booth y J. Ehamjian, Real-time UV and column ozone from multi-channel UV radiometers deployed in the National Science Foundation's UV monitoring network.
- 14) Tevini Manfred, UVB Radiation and Ozone Depletion, Lewis Publishers, (1993).

- 15) G.G. Palancar y B.M. Toselli, Effects of meteorology and tropospheric aerosols on UV-B radiation: a 4-year study, *Atmospheric Environment*, 38, 2749-2757, (2004).
- 16) R. Guzzi y C.G. Justus, *Physical Climatology for Solar and Wind Energy*, World Scientific, (1986).
- 17) J. Blanco, Desarrollo de colectores solares cpc para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua, Ciemat, (2002).
- 18) B.J. Finlayson-Pitts y J.N. Pitts, *Upper and Lower Chemistry Atmosphere*, Academic Press, (1999).
- 19) A.E. Cassano, O.M. Alfano, R.J. Brandi y C.A. Martín, Diseño de reactores para fotocatalisis, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Cap. 10, 257-304, (2004).
- 20) Giménez Farreras, D. Curcó, Modelos cinéticos y de radiación en sistemas fotocatalítico, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Segunda edición, editores B. Sánchez Cabrero y M.A. Blesa, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Cap. 9, 243-256, (2004).