

El reactor solar fotocatalítico: estado del arte

Julián Blanco Gálvez

Plataforma Solar de Almería. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. Carretera de Senés, s/n. 04200 Tabernas (Almería), España, correo electrónico: julian.blanco@psa.es

1. Introducción

Existen una serie de factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico dado que la necesidad de utilizar un catalizador, que unas veces es sólido y otras se encuentra disuelto o suspendido, complica toda la ingeniería del proceso. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar otros parámetros más convencionales como la distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc, que también juegan un papel relevante. Por todo ello, es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un foto-reactor que sea eficiente. Hasta la fecha la mayoría de la investigación básica realizada se ha llevado a cabo en el ámbito del laboratorio y ésta se ha basado, normalmente, en dispositivos experimentales en los cuales la eficiencia no resultaba tan importante como la obtención de unas condiciones experimentales que permitiesen una adecuada reproducibilidad de resultados para la obtención de un conocimiento exhaustivo sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso. Este planteamiento, que resulta adecuado desde un punto de vista científico, no es suficiente cuando se intenta realizar un cambio de escala para poder llevar a una aplicación práctica los conocimientos generados.

Otro aspecto relevante a la hora del diseño de reactores es la dificultad para poder comparar diferentes reactores fotocatalíticos entre sí, lo que suele complicar tanto el diseño como su optimización. Esto es debido, por un lado, a los muchos parámetros que intervienen en el proceso y a la complejidad del sistema fotocatalítico y, por otro, a las importantes diferencias que suele haber entre reactores distintos cuando además varía la escala de los mismos. Este problema se complica aún más

cuando se trabaja con radiación solar ya que, además, se tiene una iluminación que va cambiando continuamente y es diferente según el emplazamiento. Cuando se realizan ensayos de degradación fotocatalítica de diferentes sustancias el parámetro más comúnmente utilizado para referir los resultados y la evolución del proceso es el tiempo de residencia (t_R), que indica el tiempo de exposición a la luz de la mezcla acuosa que está pasando por el reactor. Por lo tanto, la utilización del tiempo de residencia no permite comparar experiencias realizadas en sistemas diferentes ni extraer conclusiones sobre la eficiencia comparativa de los mismos. Este problema puede evitarse representando la evolución del proceso fotocatalítico en función de la energía útil que ha ido acumulando el reactor a lo largo del tiempo, en vez de en función del tiempo de residencia [1]. Esto puede realizarse utilizando la expresión indicada en la siguiente ecuación que integra los principales parámetros del reactor:

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \left(\frac{A}{V} \right) ; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

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

2. Reactores solares de media concentración

Los dispositivos de concentración solar fueron los que se usaron en un primer lugar para la implementación de procesos fotoquímicos usando luz solar. Dentro de este grupo de tecnologías, y para aplicaciones fotoquímicas, se encuentran los captadores cilindro-parabólicos y los captadores holográficos.

2.1. Captadores Cilindro-Parabólicos

Los primeros foto-reactores para aplicaciones de fotocatálisis solar que se diseñaron, a finales de los años 80, estuvieron basados en Captadores Cilindro-Parabólicos (CCPs) [2]. Eso era debido, por una parte, al énfasis histórico que se había puesto sobre este tipo de captadores para las aplicaciones solares térmicas, lo que hacía que la tecnología estuviese relativamente madura y resultase sencilla la adaptación de los sistemas existentes [3]. En segundo lugar, entre los distintos sistemas concentradores existentes, en aquel momento los CCPs se consideraban los más adecuados para este tipo de aplicaciones [4, 5].

El captador solar cilindro-parabólico consiste en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del captador sea siempre perpendicular a los rayos solares. En esta situación toda la

radiación solar disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que se encuentra situado en el foco geométrico de la parábola (curva que refleja sobre su foco todo rayo de luz paralelo a su eje geométrico). Existen dos tipos de captadores cilindro-parabólicos: los CCP de seguimiento solar en dos ejes y los CCP de seguimiento solar en un eje. Los CCPs de seguimiento en dos ejes consisten en una torreta en la que hay una plataforma que sostiene normalmente varios captadores cilindro-parabólicos. La plataforma tiene dos motores controlados por un sistema de seguimiento en dos ejes (azimut y elevación), de forma que el área de apertura se encuentra siempre perpendicular a la radiación solar directa. En esta situación, la radiación solar es reflejada por la parábola sobre el tubo reactor a través del cual circula el agua que quiere ser tratada fotocatalíticamente.

El factor de concentración de estos dispositivos suele estar entre 5 y 20. Los CCPs con seguimiento solar en un eje tienen solamente un grado de libertad, por lo que el tubo reactor (línea focal de la parábola) está situado en el mismo plano que contiene tanto el vector normal al plano de apertura del captador como al vector solar. El ángulo formado por estos dos vectores se llama ángulo incidente de la radiación solar. Los componentes básicos de un captador cilindro-parabólico son la superficie reflectora concentradora, el tubo absorbedor (foto-reactor en el caso de aplicaciones fotoquímicas), el sistema de seguimiento solar y la estructura soporte. Las eficiencias ópticas globales típicas en un CCP están en el rango del 50 al 75 por ciento.

Figura 1. Esquema de CCP con seguimiento en un eje (izquierda) y foto de CCP con seguimiento en dos ejes (derecha) modificado para procesos de fotocatalisis solar. El foto-reactor está situado en el foco de la parábola formada por la superficie reflectora.



El primer sistema experimental de fotocatalisis solar, a nivel pre-industrial, que se desarrolló en el mundo fue diseñado y construido en 1989 en el *National Solar Thermal Test Facility*, situado en los laboratorios Sandia en Albuquerque (Nuevo México, USA), para llevar a cabo experiencias e investigaciones de detoxificación de agua mediante fotocatalisis solar [6,7]. Esta instalación estaba formada por un total de 6 captadores cilindro-parabólicos con seguimiento solar en un eje, con una apertura de 2,13 m y una longitud de 36,4 m, con un total de 465 m² de área de apertura. Inmediatamente después, en 1990, se diseñó y construyó una instalación semejante en la Plataforma Solar de Almería [8], basada en 12 captadores Helioman con seguimiento solar en dos ejes; cada uno de ellos soportaba un total de 32 espejos

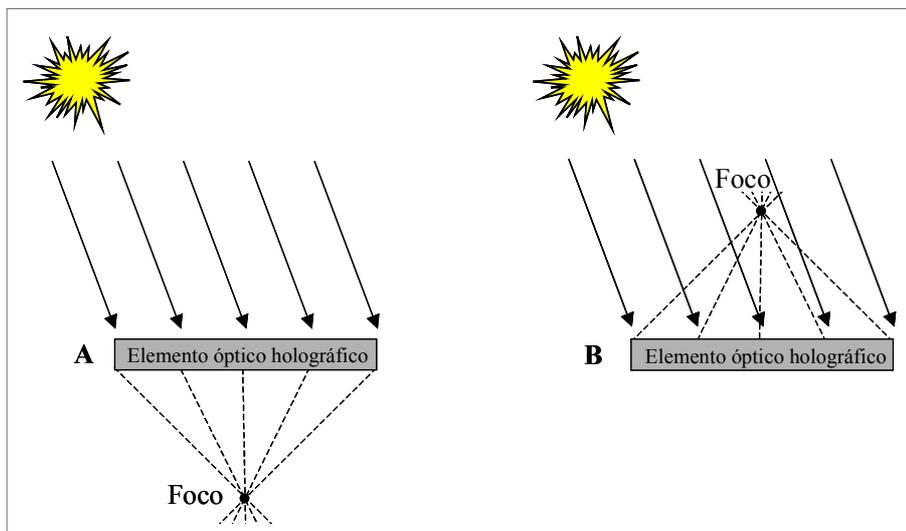
en 4 parábolas paralelas con un área de captación de 32 m². Ambas instalaciones, a las que siguieron otras, estaban basadas en captadores cilindro-parabólicos con cientos de metros cuadrados de superficie captadora y pueden ser consideradas como el punto de partida en el desarrollo de la tecnología de fotocatalisis solar [9, 10, 11].

Los captadores cilindro-parabólicos utilizan eficazmente la luz solar directa y, como ventaja adicional, la energía térmica captada procedente de la radiación concentrada puede ser utilizada en paralelo para aplicaciones térmicas. El tamaño y longitud del captador es pequeño, lo que puede traducirse en un reactor capaz de soportar mayores presiones y una elevada cantidad de energía por unidad de volumen [12]. Todo ello hace que tanto el manejo como el control del agua a tratar sean bastante simples. Las principales desventajas son que solamente utiliza radiación directa, su alto costo, el bajo rendimiento óptico y su menor eficiencia cuántica.

2.2. Captadores holográficos

Los concentradores holográficos constituyen un concepto innovador que ha sido ampliamente explorado con respecto a sus posibles aplicaciones como concentradores para captadores fotovoltaicos y sistemas solares térmicos. La holografía es básicamente una tecnología que se basa en la grabación, sobre un material con propiedades difractivas, del efecto de interferencia entre un haz de referencia de luz monocromática de elevada coherencia y un haz objeto utilizando la misma fuente de luz [13]. En el caso de concentradores holográficos, el haz objeto es el que está situado en la región focal (punto focal o línea focal del concentrador) y el haz de referencia es la imagen virtual del sol como fuente. Una vez creado el elemento óptico holográfico, la luz solar incidente sobre este elemento reproducirá la región focal que sirvió para crear el holograma, ya sea por transmisión o reflexión, dependiendo si el haz de referencia utilizado para la creación del holograma incide sobre el material difractivo desde la misma dirección o en la dirección opuesta a la del haz objeto.

Figura 2. Concentración holográfica de la luz solar. Existen dos posibilidades de concentración, según esta tenga lugar en la misma dirección que la fuente de luz (A) o en la opuesta (B)



Las tecnologías holográficas pueden resultar apropiadas para los procesos en los que se utiliza un estrecho intervalo de longitudes de onda, como es el caso de las aplicaciones fotocatalíticas. Este tipo de dispositivos concentradores requiere un sistema de seguimiento solar ya que, al ser el holograma es un elemento óptico pasivo, no es posible mantener el foco sin mantener una orientación específica frente al sol. Normalmente, los elementos holográficos están creados mediante luz láser monocromática altamente coherente, con objeto de obtener la máxima eficiencia del holograma a la longitud de onda específica a la que ha sido creado. Los esfuerzos e investigaciones realizadas utilizando el Sol como fuente de luz han dado como resultado un ancho de banda máximo utilizable en torno a los 100 nm. Este ancho de banda resulta claramente insuficiente para aplicaciones térmicas, pero posibilita una buena aplicación de estos concentradores holográficos en procesos fotocatalíticos con TiO_2 , ya que utilizan la luz solar en el rango de longitudes de onda entre 300 y 385 nm.

La ventaja que pueden tener estos dispositivos holográficos es que teóricamente pueden evitar las complejidades tecnológicas asociadas con la producción del reflector parabólico convencional de los CCPs. Entre los inconvenientes esta la dificultad de escalar los dispositivos experimentales existentes a tamaños adecuados para aplicaciones reales con luz solar. Además, no existen muchos materiales holográficos en la región de longitud de onda UV y, en muchos casos, la capacidad de los mismos para sobrevivir a la intemperie es limitada o desconocida [13].

3. Reactores solares no concentradores

Los captadores solares no concentradores son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar. Generalmente consisten en dispositivos estáticos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Su principal ventaja es su simplicidad y menor coste de fabricación dado que sus componentes son más sencillos, lo que también se traduce en un bajo coste de mantenimiento [14]. Además, las estructuras soporte de los captadores no concentradores son más fáciles y baratas de instalar que los sistemas concentradores y la superficie necesaria para su instalación es menor debido a que la proyección de sombras entre ellos es menor. Los reactores no concentradores para aplicaciones de fotocatalisis pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos.

3.1. Reactores planos estáticos

Los captadores solares planos estáticos son, en principio, más económicos que los CCPs ya que no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento. Sin embargo, son dispositivos menos eficientes a la hora de captar la luz solar pero su rendimiento no se ve reducido por factores asociados con la concentración y el seguimiento solar, como ocurre con los CCPs. Basados en los grandes esfuerzos del diseño de captadores no concentradores pequeños, se ha desarrollado y ensayado un gran número de reactores solares no concentradores para aplicaciones solares de fotoquímica en

general y en especial para procesos fotocatalíticos solares [15, 16, 17, 18]. Éstos pueden ser clasificados como sigue:

- Reactor de flujo de película, basado en una placa inclinada sobre la que cae lentamente el agua de proceso (figura 3, izquierda). Normalmente, el catalizador se encuentra fijado sobre esta superficie inclinada y el fluido suele estar al aire libre [19, 20].
- Placa cerrada, consiste en dos placas entre las cuales circula el flujo utilizando una pared de separación [21].
- Tubular, consiste en una serie de tubos de tamaño variable conectados en paralelo para hacer circular al flujo más rápido que en la superficie plana (figura 3, derecha).
- Estanque solar, sistema consistente en una especie de piscina con muy poca profundidad donde el agua que se quiere tratar es expuesta a la radiación solar; puede tener algún tipo de agitación o no [22, 23].

Figura 3. Izquierda: captador solar estático de placa inclinada (cerrada) con catalizador (TiO_2) soportado para aplicaciones fotocatalíticas (Plataforma Solar de Almería). Derecha: prototipo de captador tubular (National Renewable Energy Laboratory, USA).

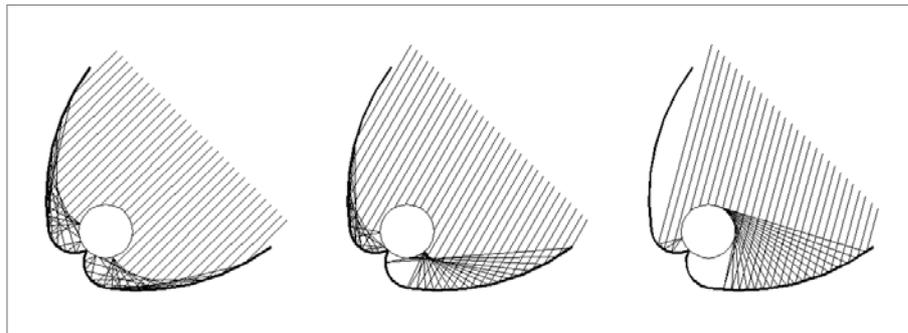


Aunque los reactores planos no concentradores poseen importantes ventajas con respecto a los sistemas concentradores, su diseño no es trivial debido a los requerimientos de inerticidad química y resistencia tanto a la intemperie como a luz ultravioleta [24]. Además, estos sistemas requieren una superficie de foto-reactor mucho más significativa que los foto-reactores de concentración y, como consecuencia, los sistemas a escala real (normalmente constituidos por una elevada superficie de captadores) deben ser diseñados para soportar elevadas presiones de operación para poder bombear el fluido a través del campo de captadores [25]. Por este motivo, la utilización de foto-reactores con una forma diferente de la tubular puede tener serios inconvenientes a la hora de su escalado a posibles sistemas industriales. Los reactores con forma tubular, además de tener una clara ventaja en cuanto a su rendimiento estructural, están disponibles en una gran variedad de materiales y tamaños y es una elección natural para cualquier sistema de flujo cerrado.

3.2. Concentradores Cilindro Parabólico Compuestos

Retomamos aquí, por su importancia, el tema tratado en el Capítulo 8. Los captadores Parabólico Compuestos (CPCs), ampliamente utilizados para tubos de vacío, son una combinación interesante entre concentradores parabólicos y sistemas planos estáticos y constituyen una buena opción para aplicaciones de fotocátalisis solar [26]. Los CPCs son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico (figura 4). Los CPCs surgieron en los años 70 [27] para lograr concentración solar mediante dispositivos estáticos [28], ya que consiguen concentrar sobre el receptor toda aquella radiación que llega dentro del denominado «ángulo de aceptación» del captador. Estos dispositivos concentradores han demostrado poseer una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un $FC=1$ (factor de concentración), teniendo así las ventajas tanto de los CCPs como de los sistemas estáticos.

Figura 4. Reflexión sobre un reactor CPC: toda la luz solar que llega a la apertura del captador será reflejada alrededor del reactor si el ángulo de incidencia es menor que el ángulo de aceptación del CPC.



$$|\theta| \leq \theta_A + \theta_R$$

La ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular se puede obtener de la figura 5 (izquierda), donde un punto reflector genérico S puede describirse en términos de dos parámetros: el ángulo θ , comprendido entre los segmentos OA y OR (O es el centro del tubo receptor), y la distancia ρ , que viene dada por el segmento RS (tangente al tubo receptor en el punto R) [3].

$$(2)$$

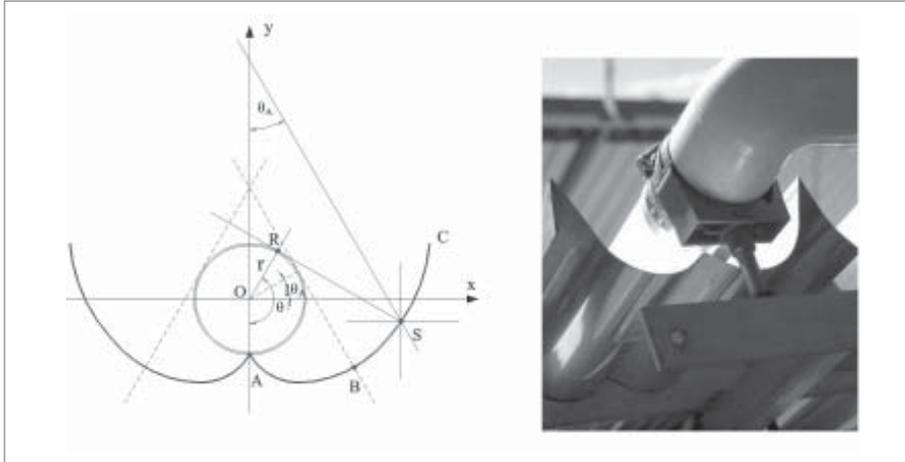
$$\rho = \overline{RS} \tag{3}$$

La solución matemática para la curva de la figura 4 viene dada por dos porciones separadas (figura 5): una involuta ordinaria para el tramo entre los puntos A y B y una porción exterior desde B a C , de acuerdo con las ecuaciones (4) y (5). Un parámetro importante para la definición de CPC es el ángulo de aceptación ($2\theta_a$), anteriormente indicado, que delimita el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes son o interceptados directamente por el tubo receptor o reflejados sobre el mismo.

$$\rho = r\theta \quad \text{para} \quad \text{parte AB de la curva} \tag{4}$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \text{sen}(\theta - \theta_a)} \quad \text{para} \quad \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{parte BC} \quad (5)$$

Figura 5. Izquierda: Obtención de la curva de un captador CPC. Derecha: Vista de un captador CPC para aplicaciones de fotocátalisis con factor de concentración uno (PSA)



El factor de concentración (C_{CPC}) de un captador CPC viene dado por:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\text{sen} \theta_a} \quad (6)$$

Los valores normales para el semi-ángulo de aceptación (θ_a), en el caso de aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre 60 y 90 grados. Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, con la ventaja adicional de absorber errores tanto de la superficie reflectante como de alineamiento del tubo receptor, lo que resulta importante para conseguir un bajo coste del foto-reactor.

Un caso especial es aquel en el que se tiene $\theta_a = 90^\circ$, con lo que $C_{CPC} = 1$ (sistema sin concentración solar) y cada curva CPC es una involuta ordinaria (los puntos B y C son coincidentes). Cuando esto ocurre, toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (no solo la directa, sino también la difusa) puede ser captada y reconducida hasta el reactor. La luz reflejada por el CPC es distribuida hacia la parte posterior del receptor tubular con lo que la casi totalidad de la circunferencia del tubo receptor queda iluminada y la luz incidente en el foto-reactor es muy similar a la de una placa plana (reactor de 1 Sol).

Al igual que en el captador cilindro parabólico, en los captadores tipo CPC el foto-reactor es tubular con lo que el agua puede ser fácilmente impulsada (al contrario que en los dispositivos planos estáticos) [29]. Dado que el elemento reflector va a ser normalmente menos costoso que el tubo receptor, el conjunto resulta más económico que la simple disposición de foto-reactores tubulares no concentradores (uno al lado de otro), para captar la misma radiación pero sin la utilización de reflectores. Los dispositivos CPC para aplicaciones fotoquímicas están generalmente fabricados con reflectores de aluminio y la estructura suele estar constituida por un simple marco

que, a su vez, sirve de soporte para interconectar los tubos, normalmente de vidrio, que componen el foto-reactor [30, 31].

4. Características de los distintos sistemas de captación de luz solar

Una de las primeras cuestiones relevantes que aparecen a la hora del diseño de reactores para procesos de fotocatalisis es la decisión entre reactores que van a trabajar con luz concentrada o los que se basan en sistemas sin concentración lumínica, disyuntiva abordada desde la existencia de los primeros dispositivos experimentales [32]. Los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor sustancialmente menor, lo que puede significar un volumen más reducido de reactor, un circuito menor y una mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el fluido que se pretende tratar. Por lo tanto, la utilización de reactores que van a trabajar con alta irradiancia o radiación concentrada parece lógica, desde los puntos de vista tanto económico como ingenieril, cuando se trate de reactores que presenten una alta complejidad, elevada calidad en sus materiales (por ejemplo, el uso de cuarzo para conseguir una elevada transmisividad de la radiación UV), o costosos mecanismos de soporte o fijación del catalizador (este coste elevado puede proceder tanto del sistema de soporte en sí, como del derivado del necesario reemplazamiento periódico del citado catalizador soportado).

No obstante, los sistemas basados en reactores con concentración o alta irradiancia lumínica tienen tres importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración. La primera es su invalidación para el uso de la luz solar difusa ya que no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) dicha radiación, al no poseer ésta un vector definido; esto no es importante en el caso de aplicaciones térmicas de la radiación solar dado que la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Sin embargo, como ya se ha reseñado, la descontaminación fotocatalítica con TiO_2 como catalizador utiliza sólo la fracción UV del espectro solar, y ya que esta radiación no es absorbida por el vapor de agua atmosférico, se produce una dispersión de dicha radiación a lo largo de la atmósfera similar a la que se produce con la longitud de onda correspondiente al color azul y que hace que veamos el cielo de ese color. Como ejemplo, esta dispersión (conversión de radiación UV directa en difusa) puede superar el 50 % del total de radiación UV para un valor de masa de aire de 1.5: $MA = 1.5$ [33] (La Masa de Aire relativa \rightarrow «*Air Mass*»- se define como el cociente entre la trayectoria óptica oblicua descrita por un fotón a lo largo de la atmósfera y la trayectoria vertical mínima que tendría que recorrer para llegar al mismo punto sobre la superficie terrestre). Dado que los captadores solares sin concentración pueden aprovechar ambas componentes de la radiación UV (directa y difusa), su eficiencia puede llegar a ser muy alta.

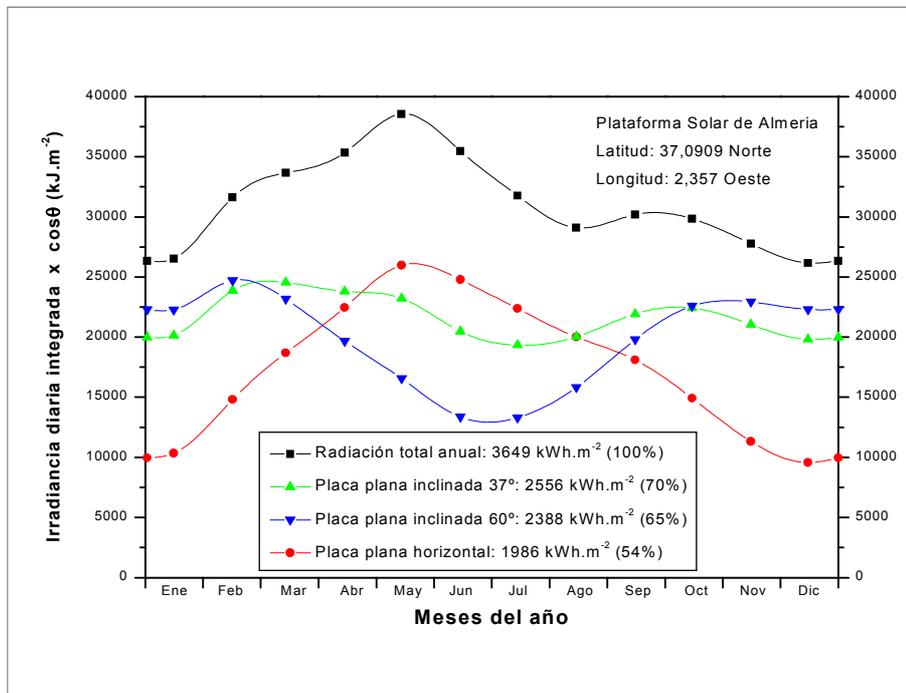
La segunda desventaja de los reactores con concentración es su mayor complejidad, coste y, como consecuencia, mayores requisitos de mantenimiento. La tercera desventaja se fundamenta en las experiencias llevadas a cabo por diferentes grupos de investigación [34, 35, 36, 37]. Durante estas experiencias, se ha podido comprobar como la relación entre la velocidad de las reacciones fotocatalíticas (r) y la intensidad de irradiación incidente en los foto-reactores (I) varía al aumentar esta última (ver Capítulo 10). Esta transición no se produce a una intensidad determinada

(diferentes autores obtienen resultados distintos), puesto que las condiciones experimentales influyen de manera importante [38]. Varios autores [39, 40, 41] responsabilizan de la transición de orden 1 a orden $\frac{1}{2}$ [$r = k(I^{1.0})$] a [$r = k(I^{0.5})$] al exceso de especies fotogeneradas (e^- , h^+ y $\bullet OH$). A intensidades de irradiación aún mayores se produce la transición de orden $\frac{1}{2}$ a orden 0 [$r = k(I^{0.5})$] a [$r = k(I^0)$]. En este momento, la reacción fotocatalítica abandona su dependencia con la intensidad de irradiación recibida, para depender únicamente de la transferencia de masa en el seno de la reacción, estabilizándose la velocidad de reacción por mucho que aumente ya la intensidad de irradiación. Este efecto puede deberse a diferentes causas, como pueden ser, las limitaciones que tiene el catalizador iluminado en cuanto a la producción de huecos (h^+), la falta de concentración suficiente de captadores de electrones, o de moléculas orgánicas en las proximidades de la superficie del catalizador y/o excesiva cantidad de productos de reacción ocupando centros activos del catalizador. La consecuencia de estas desventajas es la clara tendencia actual del uso de reactores sin concentración para procesos de fotocatalisis.

La eficiencia óptica de captación de luz de los sistemas estáticos puede ser apreciada en la figura 6, donde se representa la radiación directa disponible sobre el área de apertura de las siguientes configuraciones de captadores orientados hacia el sur (en el hemisferio norte):

- Captador plano estático con una inclinación sobre el plano horizontal igual a la latitud local (37° Norte en el caso de la PSA).
- Captador plano estático inclinado 60° respecto al plano horizontal.
- Captador plano estático dispuesto horizontalmente (sin inclinación).

Figura 6. Eficiencia anual de captación de luz solar mediante captadores planos estáticos con diferentes inclinaciones.



La radiación total anual disponible se corresponde con la radiación directa media existente en un año ideal sin nubes en la Plataforma Solar de Almería (PSA), obtenida a partir de la base de datos históricos meteorológicos de la PSA después de descartar los días nublados [42], con objeto de considerar únicamente factores geométricos (elevación y azimut de Sol frente a la disposición del plano de apertura del captador solar) en la eficiencia de captación de la luz solar. Los rendimientos obtenidos se basan en cálculos únicamente geométricos en función del coseno del ángulo de incidencia (ángulo formado entre el vector solar y la normal al plano de apertura del captador). Para obtener la cantidad de radiación solar directa disponible en cada momento por un captador solar con una configuración determinada basta con multiplicar dicha radiación por el coseno del ángulo de incidencia. De los resultados obtenidos a partir de la figura 6 puede observarse que la captación anual de energía solar se maximiza cuando el ángulo de inclinación con respecto al suelo tiene valores próximos a la latitud del lugar. E cuadro 1 resume a continuación las principales ventajas e inconvenientes de las diferentes tecnologías para aplicaciones de fotocálisis solar.

Cuadro 1

Ventajas de los sistemas sin concentración

Pueden aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa, lo que motiva que su rendimiento pueda ser apreciablemente más alto.

Son sistemas más simples, con menores costes de inversión y menores necesidades de mantenimiento.

Poseen un mayor potencial para reducir costes de fabricación.

No hay calentamiento del agua, lo que evita posibles problemas de evaporación y sobre presión.

Poseen una alta eficiencia tanto óptica, debido a que no hay dispositivos reflectantes y la transmisión de luz es directa, como cuántica, ya que se tiene una menor recombinación e^-/h^+ debido a que la densidad fotónica es menor que en un sistema con concentración [43].

Inconvenientes de los sistemas sin concentración

Trabajan normalmente en flujo laminar o con baja turbulencia, lo que puede originar problemas por baja transferencia de masa [44].

Puede haber vaporización de productos, en el caso de sistemas abiertos.

Ventajas de los sistemas de concentración

Poseen un área de tubo reactor notablemente menor, lo que significa un circuito más corto en el que confinar y controlar el fluido del proceso.

Permiten de una forma más práctica la utilización de catalizador soportado.

Trabajan siempre en flujo turbulento con lo que se favorece la transferencia de masa y se evitan problemas por posible sedimentación del catalizador en los sistemas fotocatalíticos heterogéneos (cuando se utiliza TiO_2).

No hay vaporización de compuestos volátiles, al ser sistemas cerrados.

Inconvenientes de los sistemas de concentración

Solo pueden aprovechar la radiación solar directa.

Normalmente poseen un mayor coste.

Tienen una baja eficiencia tanto óptica como cuántica, resultado esta última de una dependencia entre la intensidad de la radiación y la velocidad de reacción de la forma: $r \propto I^{1/2}$ [45, 46].

Puede haber problemas por sobrecalentamiento del agua.

Los captadores parabólico-compuestos (CPCs) tienen las ventajas de ambas tecnologías y ninguno de los inconvenientes por lo que parecen la opción más adecuada para la implementación de procesos fotocatalíticos basados en el uso de la radiación solar [47, 48, 49]. Una buena prueba de ello son las múltiples instalaciones experimentales basadas en esta tecnología que se han desarrollado en los últimos años [31, 50, 51]. El cuadro 2 resume sus ventajas.

Cuadro 2

<p>Ventajas de los captadores cilindro parabólico compuestos Pueden aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa con alta eficiencia, sin necesidad de seguimiento solar [1, 42, 52]. Tienen bajo coste. No hay vaporización de posibles compuestos volátiles. No hay calentamiento del agua. Poseen una alta eficiencia tanto óptica, ya que se aprovecha casi toda la radiación disponible, al no recibir un flujo fotónico elevado. El flujo es turbulento, dentro de un reactor tubular.</p>

5. Características tecnológicas de reactores cpc para aplicaciones de fotocatalisis solar

5.1. Disposición del catalizador

En cualquier tipo de aplicación resulta evidente el requisito previo del diseño de un fotorreactor eficiente. Como ya se ha comentado anteriormente, la investigación básica del proceso a nivel de laboratorio ha sido realizada, la mayoría de las veces, mediante dispositivos experimentales en los que no importaba tanto su eficiencia como el conseguir unas condiciones idóneas que permitieran reproducibilidad de los resultados y un conocimiento exhaustivo de la influencia de todos los parámetros importantes. En el caso de procesos de fotocatalisis heterogénea los principales factores que se deben optimizar, en estos reactores, son el aprovechamiento energético de la radiación y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular, son los que han dado, en la mayoría de los casos, los mejores resultados [53].

En el caso de catalizadores soportados, en caso de no querer trabajar con suspensiones, existen múltiples propuestas sobre el tipo de soporte inerte a utilizar. Este es un aspecto todavía a desarrollar y no hay una decisión definitiva sobre la solución más idónea [54]. Se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales. Estos soportes pueden ser en forma de malla, reticulares, etc. Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión son que se evita la separación posterior al tratamiento y su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización posterior. Las desventajas de la utilización de soportes dentro del reactor también son claras:

- La disminución de superficie de TiO_2 activada, en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.

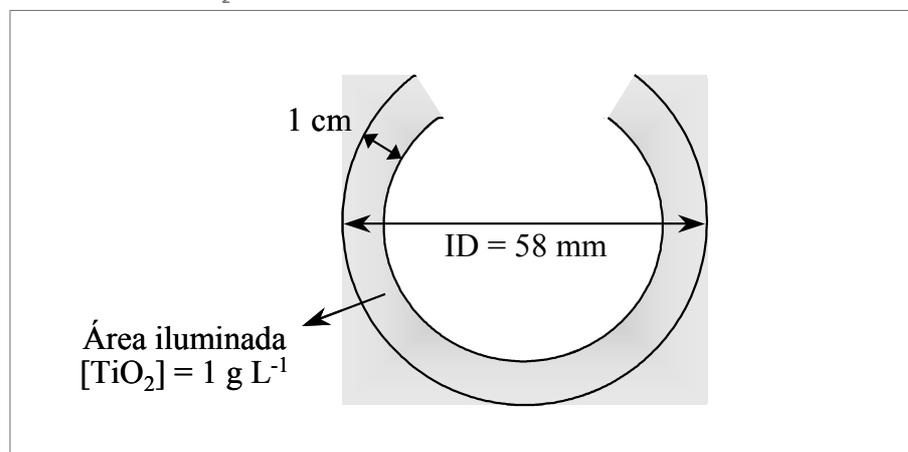
- Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella. Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción no aumenta al hacerlo el flujo de fotones.
- Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor. Esto es particularmente problemático cuando se pretende trabajar con radiación solar.
- Aumento de la pérdida de carga del reactor. La consecuencia es un incremento de los costes energéticos, y del capital, ya que se deben instalar sistemas de bombeo de mayor potencia.

5.2. Configuración e iluminación del reactor

Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el reactor la forma más usual es la tubular debido a la sencillez de manejo del fluido. En estos casos uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución de iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Cuanto menor es la concentración de TiO_2 , menos opaca es la suspensión y mayor va a ser la penetración de la luz. Una concentración de 1 g L^{-1} de TiO_2 reduce la iluminación a cero después de solo 10 mm de trayectoria óptica, por lo que si el diámetro del tubo es superior solo la parte exterior estará iluminada (figura 7). Los valores prácticos para fotorreactores tubulares van a estar normalmente entre 25 y 50 mm; diámetros menores van a suponer unas elevadas pérdidas de carga y valores mayores un excesivo volumen sin iluminar, con la consiguiente reducción de la eficiencia general del proceso.

Todo lo indicado anteriormente es también aplicable en el caso de considerar un reactor plano (horizontal o inclinado). Sin embargo el principal problema de este tipo de reactores es que suelen estar abiertos a la atmósfera, lo que origina problemas como la pérdida de contaminantes volátiles, transferencia de polvo y suciedad al líquido reaccionante, dificultades para enriquecer el agua en oxígeno cuando las cargas contaminantes son muy altas, etc.

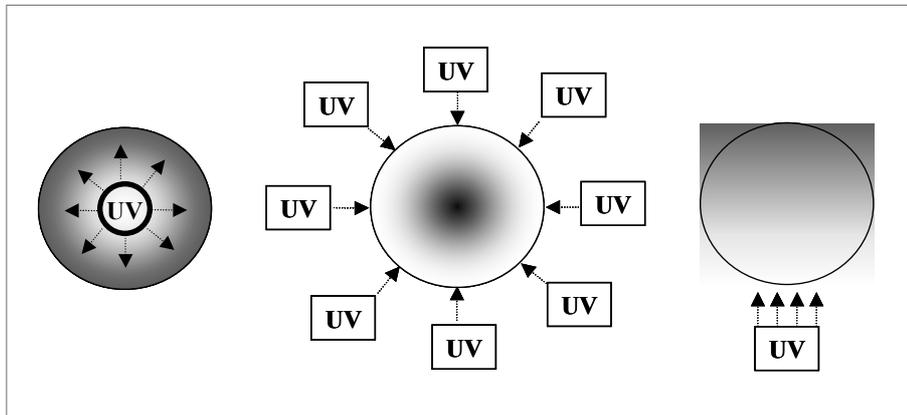
Figura 7. Zona de penetración de luz solar (sin concentrar) en un reactor tubular con una concentración de TiO_2 de 1 g L^{-1} (catalizador en suspensión).



Otro factor que influye de forma importante sobre la concentración óptima de catalizador es la forma en que incide la radiación sobre el mismo y la longitud del camino óptico que sigue ésta en su interior:

- Si la lámpara está en el interior de reactor y coaxial con éste, la concentración de TiO_2 para el valor máximo de la velocidad de reacción (r_{max}) es muy alta (del orden de varios gramos por litro) si el camino óptico es corto (varios mm). En cambio, la $[\text{TiO}_2]$ para r_{max} es baja (cientos de mg por litro) si alcanza varios centímetros.
- Si la lámpara está en el exterior, pero el camino óptico es corto (1-2 cm max.), r_{max} se consigue con 1-2 g L^{-1} de TiO_2 .
- Si la lámpara está en el exterior (similar a lo que se produce en un reactor iluminado por radiación solar), pero el camino óptico alcanza varios centímetros, la concentración adecuada de catalizador es de unos cientos de miligramos por litro.

Figura 8. Efecto de «apantallamiento» en función de la posición de la fuente de alimentación en reactores fotocatalíticos para tratamiento de agua.



En todos los casos anteriormente expuestos, se produce también un efecto de «apantallamiento», cuando la concentración de TiO_2 es muy alta (figura 8). La velocidad de reacción disminuye entonces debido a la excesiva opacidad de la disolución, que impide que el catalizador de la parte más interna del reactor se ilumine. Además, la intensidad de iluminación afecta a la relación entre la velocidad de reacción y la concentración de TiO_2 . A mayor intensidad, más elevada puede ser la concentración de catalizador. Además, la dispersión y absorción de la luz provoca un descenso aproximadamente exponencial de la densidad fotónica, a lo largo del camino óptico recorrido dentro de una suspensión de catalizador [55]. Por todo ello, se hace necesario determinar experimentalmente la concentración de catalizador óptima para cada tipo de reactor considerado con el objetivo de determinar, en el caso de procesos en fase acuosa, la concentración mínima a la que se obtiene dicha velocidad de reacción máxima.

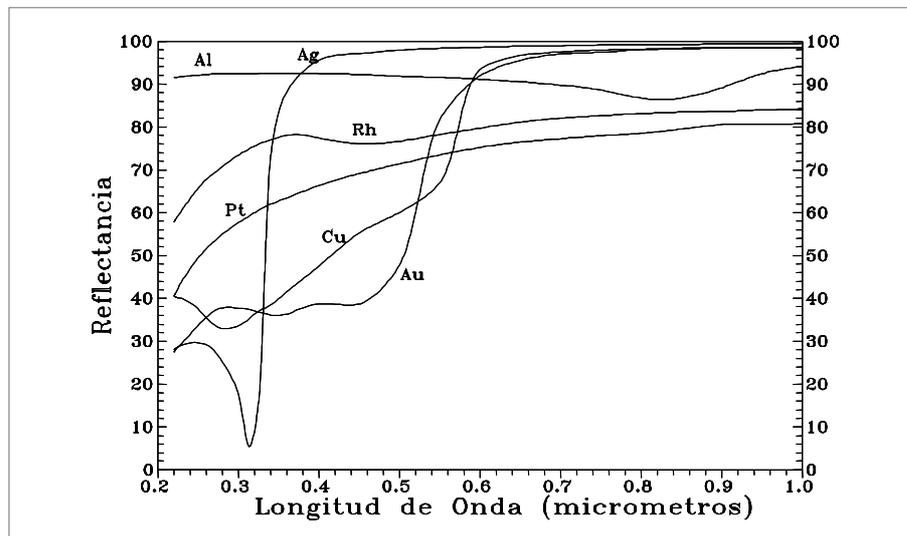
Finalmente, en el caso de procesos heterogéneos en fase acuosa con el catalizador TiO_2 en suspensión, es importante diseñar el sistema evitando cualquier posible sedimentación del catalizador, lo que puede ocurrir en determinadas circunstancias si se alcanza un flujo laminar en alguna zona del circuito hidráulico. En

este sentido, se debe de realizar el diseño teniendo en cuenta que el número Reynolds (Re) debe estar siempre por encima de 4.000 para garantizar un caudal turbulento.

5.3. Superficie reflectante

La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de esta y evitar pérdidas innecesarias, debiendo estar compuesta por un material que sea altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta. Los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectividad (radiación reflejada / radiación incidente) en el visible, pero no así en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, siendo la mejor opción en este caso la utilización de espejos a base de aluminio (figura 9). Además, el vidrio utilizado normalmente como cubierta protectora de los espejos convencionales no es adecuado ya que absorbe también parte de la radiación UV que lo atraviesa, lo que ocurre doblemente ya que la luz lo traspasa dos veces en su camino, hacia y desde la superficie metalizada. El desarrollo de una superficie de alta reflectancia en el rango UV que tenga además buenas características de durabilidad y de resistencia no es algo sencillo. Una superficie de aluminio sin protección se va a oxidar y degradar rápidamente con lo que va a perder sus características. Varias han sido las soluciones hasta ahora aportadas para la resolución de este problema. Una de ellas es proteger la capa anterior de aluminio mediante una capa de anodizado (delgada capa de óxido). Cuanto mayor sea esta capa, más elevada será la resistencia a la abrasión y agentes externos, pero también menor irá siendo la reflectancia.

Figura 9. Reflectancia espectral de diferentes metales electro-depositados al vacío.



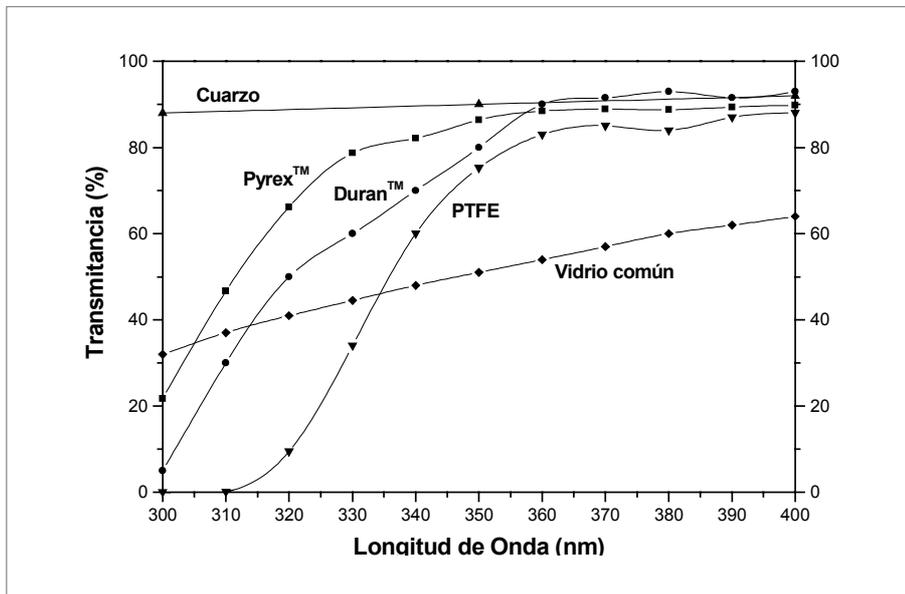
Otra posible solución pasa por el desarrollo de superficies flexibles tipo «sandwich» compuestas de tres partes: plástico-aluminio-plástico, estando formada la capa exterior por un material de elevada resistencia y transmisividad en el UV (como es el caso de varios co-polímeros comerciales obtenidos a partir de politetrafluoretileno y etileno). Existen en el mercado diversas láminas formadas por una delgada capa de aluminio fijadas a una base acrílica [56].

5.4. Fotorreactor

Finalmente, con respecto a los materiales válidos como reactores para procesos de fotocatalisis, la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación hace que las posibilidades de elección sean limitadas. Entre las posibles alternativas se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV). El cuarzo es también un material excelente pero muy costoso, lo que lo invalida desde un punto de vista práctico (figura 10).

La utilización de materiales plásticos puede ser una buena opción ya que existen diversos materiales (politetrafluoretileno, etileno-tetrafluoretileno, etilpropileno fluorado, materiales acrílicos, etc) que pueden ser extruídos en forma tubular y poseen las necesarias características de trasmisividad y resistencia térmica, así como el mantenimiento de sus propiedades durante su uso a la intemperie. Sin embargo, una de sus principales desventajas es la necesidad de incrementar el espesor del material cuando se desea que el reactor soporte condiciones de presión medias o elevadas; otra es el hecho de que las conexiones normalmente pueden soportar menos presión debido a la falta de rigidez del material. Esto puede suponer un problema cuando se desea impulsar el agua a través de grandes campos de captadores solares conectados en serie.

Figura 10. Transmisancia de diferentes materiales válidos para reactores fotocatalíticos.



El vidrio es otro material alternativo para fotorreactores. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 10, el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte de la luz UV que llega al fotorreactor, debido al contenido en hierro. Por ello solo resultan adecuados aquellos vidrios que poseen un bajo contenido en hierro, como es el caso del borosilicato, opción que parece la más simple, económica y práctica en la actualidad.

6. Planta solar comercial de fotocátalisis

Se presenta a continuación, como ejemplo práctico, el proceso de diseño seguido para la primera planta comercial de Detoxificación Solar que se ha instalado en el mundo. Esta planta está situada en La Mojonera (Almería, España).

6.1. Introducción y problemática existente

La agricultura intensiva es el sector económico más importante existente en la provincia de Almería. Sin embargo, una serie de problemáticas asociadas están amenazando y presionando fuertemente el medioambiente; entre ellas se encuentra el derivado del uso extensivo de plaguicidas que es unas 200 veces el utilizado en los procesos de agricultura convencional. En Almería, provincia española situada en el sudeste de la península Ibérica, existen alrededor de 26.000 hectáreas de invernaderos y uno de estos problemas medioambientales está causado por la gran cantidad de botellas y envases residuales de plástico que se generan. Anualmente se consumen unas 5.200 toneladas de productos fitosanitarios, generando alrededor de 1,5 millones de botellas de plástico vacías (99% de las cuales son de plástico). Una vez utilizadas estas botellas contienen pequeñas cantidades residuales de plaguicidas y, por lo tanto, entran dentro de la categoría de residuos peligrosos, lo que significa que deben de tener un tratamiento específico e individualizado. Dado que el problema ha ido creciendo en los últimos años, paralelamente ha aumentado también la concienciación medioambiental para intentar resolver el problema y para ello se propuso un proceso de reciclado de dichas botellas de plástico. Este proceso incluiría el triturado del plástico, seguido del lavado, lo que da lugar a un agua contaminada con residuos de pesticidas en una concentración en torno a varios cientos de mg L^{-1} . Después de llevar a cabo un estudio de viabilidad detallado, se propuso el proceso de Detoxificación Solar como solución al tratamiento del agua de este proceso.

6.2. Estudio de viabilidad del proceso de tratamiento

Para simplificar dicho estudio de viabilidad, se fijó una concentración de compuestos orgánicos en el agua antes del tratamiento fotocatalítico de COT (Carbono Orgánico Total) = 100 mg/L , tratando el agua una vez alcanzado este nivel y reutilizándola posteriormente. Se seleccionaron un total de 10 formulaciones (tabla 1) que se consideraron suficientemente representativas de todas aquellas utilizadas en la zona y se realizaron una gran cantidad de experimentos utilizando distintos sistemas solares existentes en la PSA [57, 58]. El principal parámetro determinado para seguir el proceso de degradación fue el (COT) remanente en el agua. Todos los experimentos hacen referencia a la energía UV acumulada captada por el captador solar por unidad de volumen, $Q_{UV,n}$ (kJ L^{-1}) [1, 57].

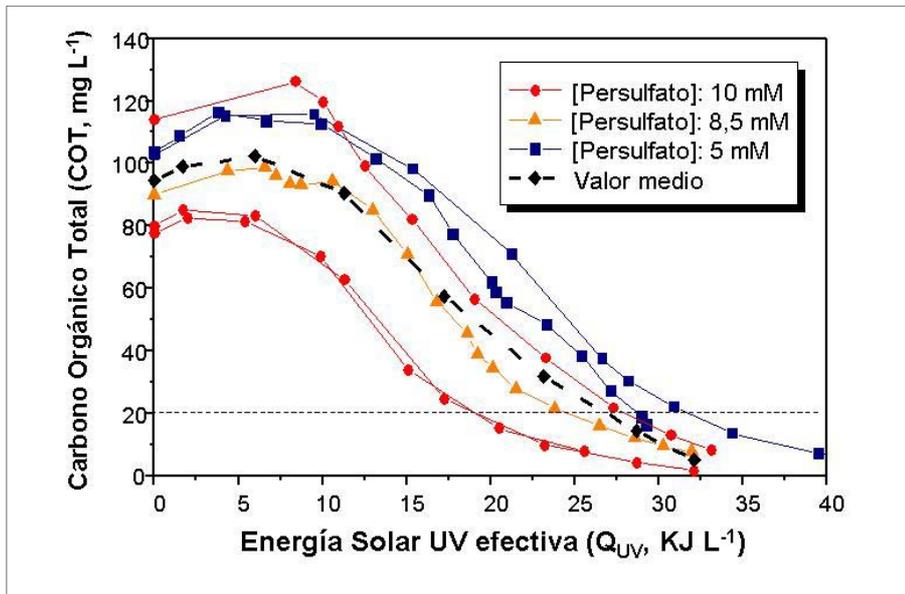
Tabla 1. Plaguicidas comerciales utilizados en los experimentos fotocatalíticos realizados.

Producto Comercial	Ingrediente Activo	Producto Comercial	Ingrediente Activo
Rufast	acrinathrin (15%)	Vydate	oxamyl (24%)
Vertimec	abamectin (1.8 %)	Thiodan	endosulfan a-b (35%)
Match	lufenuron (5%)	Dicarzol	formetanate (50%)
Tamaron 50	methamidofos (50%)	Scala	pyrimethanil (40%)
Confidor	imidacloprid (20%)	Previcur	propamocarb (72.2%)

Ensayos de viabilidad utilizando el proceso TiO_2 -Persulfato

El proceso fotocatalítico utilizando TiO_2 está basado en la generación de pares electrón-hueco y en la posterior migración de dichos huecos hacia la superficie del semiconductor para acabar generando radicales hidroxilo. Dos líneas básicas de investigación se han seguido para intentar aumentar el rendimiento del proceso de degradación: una es la modificación de la estructura del catalizador y su composición para aprovechar una mayor franja del espectro solar y otra mediante la adición de captadores de electrones para evitar la recombinación de pares e^-/h^+ , Hasta la fecha, solamente la segunda tentativa ha dado resultados satisfactorios [52]. En las experiencias realizadas en la PSA se utilizó persulfato ($S_2O_8^{2-}$) como elemento aceptor de electrones.

Figura 11. Mineralización de mezcla de 10 plaguicidas comerciales en reactor solar utilizando TiO_2 (200 mg/L) en solución coloidal y adicionando $S_2O_8^{2-}$ en distintas concentraciones.



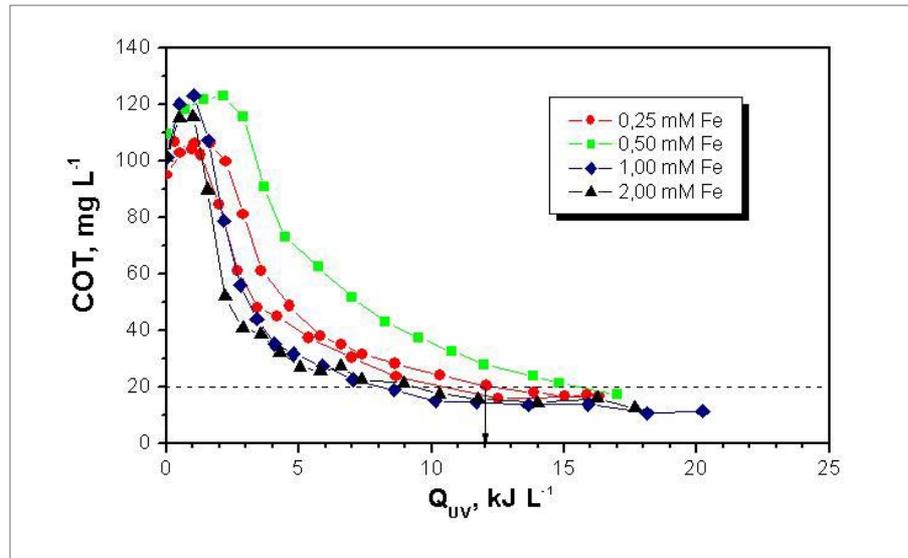
La figura 11 muestra la degradación obtenida con una mezcla de los diez pesticidas indicados en la tabla 1 utilizando persulfato, compuesto con el que se ha obtenido la mayor eficiencia en el proceso de mineralización con un consumo relativamente bajo de reactivo. El COT inicial era aproximadamente $100 mg L^{-1}$, con una contribución por parte de cada una de las formulaciones iniciales en torno a un 10%. Como puede apreciarse, la velocidad de mineralización se reduce alrededor de los $20 mg/L$ de COT. Las experiencias se llevaron a cabo en un dispositivo experimental con captadores solares tipo CPC con factor de concentración = 1.

Ensayos de viabilidad utilizando el proceso de Foto-Fenton

En el proceso de Foto-Fenton, los iones Fe^{2+} son oxidados a Fe^{3+} mediante la adición de H_2O_2 dando lugar a radicales $\cdot OH$. El Fe^{3+} obtenido actúa posteriormente como absorbedor de luz y se reduce a Fe^{2+} dando lugar a un ciclo fotocatalítico. La principal ventaja del proceso Foto-Fenton es que permite utilizar luz solar hasta una longitud de onda de 580 nm y, al tratarse de una solución homogénea, existe un buen

contacto entre los contaminantes y los agentes oxidantes. Su principal inconveniente es el bajo valor de pH necesario (generalmente por debajo de 3). Otra ventaja del Foto-Fenton es su capacidad para tratar aguas residuales con alta concentración de contaminantes.

Figura 12. Degradación de COT de una mezcla de 10 plaguicidas seleccionados con proceso Foto-Fenton para distintas concentraciones de hierro y en función de la energía UV (300-400 nm) introducida en el fotorreactor solar tipo CPC.

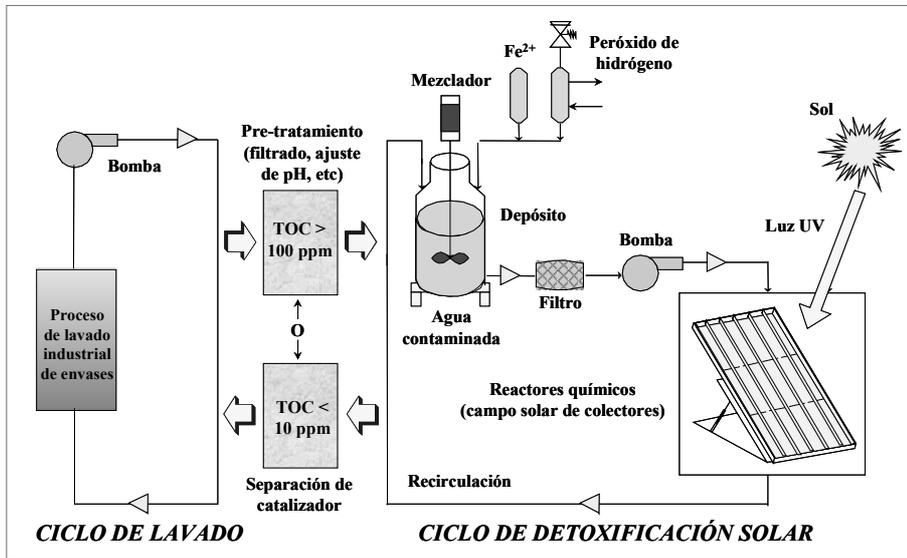


Dentro del estudio de viabilidad realizado, se analizó la influencia de la concentración del catalizador de hierro en la degradación de la mezcla anterior de 10 plaguicidas (figura 12). Al comparar con la obtenida con TiO_2 , la reacción Foto-Fenton puede apreciarse que es mucho más rápida: en el caso de TiO_2 /persulfato el 80% de degradación de COT se obtuvo a partir de 20 a 25 kJ/L de radiación UV introducida en el fotorreactor, mientras que en el caso de Foto-Fenton se necesitó de 8 a 15 kJ/L para el mismo nivel de degradación (en función de la concentración de hierro utilizada). Como también puede observarse, la concentración de Fe utilizada no parece tener una influencia muy significativa y aquí la velocidad de mineralización sí se reduce de forma muy significativa a partir de los 20 mg/L de COT [1]. En función de estos resultados se eligió el proceso de Foto-Fenton como el más adecuado para esta aplicación.

6.3. Dimensionado de la planta solar

La figura 13 muestra el diseño conceptual de la planta solar de tratamiento que se propuso en donde el agua del lavado de los envases se trata fotocatalíticamente en un proceso de recirculación hasta que se alcanza el 80% de mineralización del TOC. En este punto, el agua es transferida al proceso de post-tratamiento para ajustar el pH y ser reutilizada bien para lavar nuevos envases o desechada para riego a través de un filtro de carbón activado (CA) con objeto de garantizar la calidad de la descarga. Se estima que el agua podrá ser reutilizada hasta un máximo de 10 veces antes de su descarga final. Con este diseño, se mineralizará por fotocátalisis aproximadamente el 95% de los contaminantes y el filtro de CA eliminará el 5% restante.

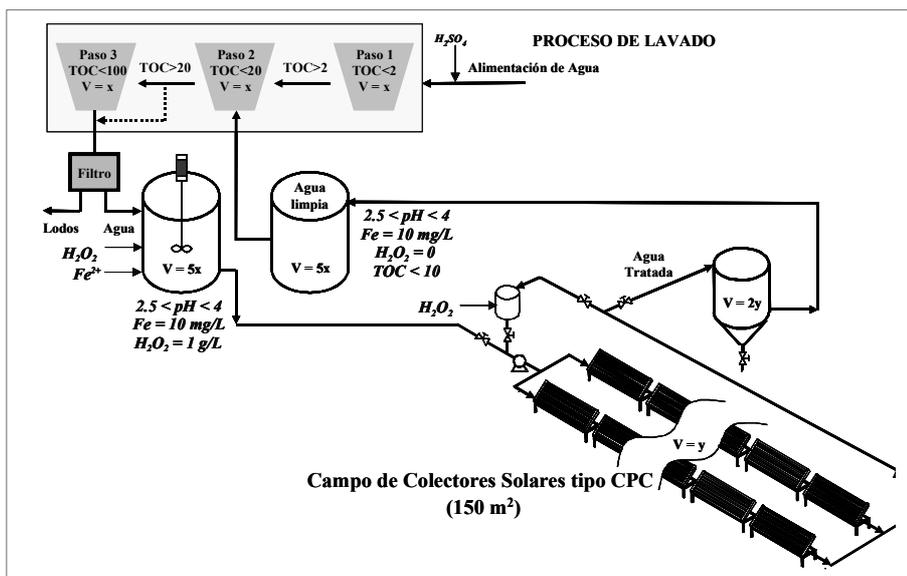
Figura 13. Diseño conceptual de la planta fotocatalítica solar de ALBAIDA S.A. para el tratamiento del agua de lavado del proceso de reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios.



Para calcular la superficie de captadores solares tipo CPC, se establecieron los siguientes datos de partida:

- La cantidad anual de envases vacíos de productos fitosanitarios es de 1,5 millones.
- La planta se diseñó para tratar inicialmente el 50% de esta cantidad: 750.000 envases Y se formularon las siguientes hipótesis:
 - El COT residual en una botella vacía es aproximadamente de 0,7 g o de 0,1 g si la botella ha sido enjuagada previamente.
 - El contenido residual medio de residuo por botella es de 0,5 g (volumen medio por envase de plástico es 1,9 L). Esto significa una masa total de plaguicida a ser tratados anualmente por la planta de tratamiento fotocatalítica solar de 375 kg.

Figura 14. Diseño final y parámetros de operación de la planta solar de ALBAIDA S.A.



• Se consideran 3.000 horas para el total anual de horas de operación de una planta solar en Almería (en base a la experiencia acumulada en la PSA).

El tamaño del campo solar se calculó como sigue [59, 60]:

• El COT inicial del agua será de 100 mg/L, equivalente a 200 mg L⁻¹ de plaguicida aproximadamente.

• El COT final del agua tratada en la planta solar es 20 mg/L.

• El volumen anual de agua total a tratar (V_t) es 1.875 m³ (375.000 mg / 200 mg L⁻¹).

• 3.000 horas de operación al año (T_s).

• La radiación local UV global (UV_G) media anual, desde orto hasta ocaso es 18,6 W_{UV} m⁻² (valor determinado en la PSA), por lo tanto hay disponibles 2,93×10⁵ kJ m⁻² año⁻¹.

• La energía necesaria por unidad de volumen del reactor solar (Q_{UV}), según la figura 12, es 12 kJ_{UV} L⁻¹.

Y el cálculo de la superficie necesaria de reactor (A_r) sería el siguiente [59, 60]:

$$A_r = \frac{Q_{UV} V_t}{T_s UV_G} = \frac{12 \times 10^3 \times 1875 \times 10^3}{3000 \times 3600 \times 18.6} \left[\frac{J L^{-1} L}{s W m^{-2}} \right] = 112 m^2 \quad (7)$$

El tamaño final seleccionado de la planta es 150 m². La planta, cuyo esquema de funcionamiento se indica en la figura 14, supone un hito en las aplicaciones de Fotocatálisis Solar ya que es la primera planta comercial de este tipo que se ha instalado en todo el mundo (figura 15) [59, 60].

Figura 15. Vista del campo de captadores solares CPC (150 m² de superficie total). La planta se encuentra operativa desde el año 2004.



Conclusiones

Durante los últimos años se he llevado a cabo un importante esfuerzo para desarrollar un reactor solar económico y eficiente que permita la implementación práctica del proceso de fotocatalisis solar para el tratamiento y degradación de contaminantes industriales persistentes a una escala industrial. Este reactor, incluyendo los materiales que lo componen, ha sido desarrollado a partir del concepto de Captador Parabólico Compuesto (CPC) al ser este uno de los sistemas ópticamente más eficientes y no necesitar dispositivo alguno de seguimiento solar.

Paralelamente al reactor solar, se ha abordado también el desarrollo global de la tecnología de una planta de tratamiento en su conjunto, labor que ha culminado con la instalación y puesta en funcionamiento de la primera planta comercial de fotocatalisis solar instalada en el mundo. Esta planta, situada en el municipio de La Mojonera (Almería, España), permite el tratamiento del agua de lavado procedente del proceso de reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios utilizados intensivamente en la agricultura bajo plástico que se practica en la zona.

Referencias

- [1] J. Blanco, S. Malato, M.I. Maldonado, H. Fallmann, T. Krutzler y R. Bauer, Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors, *J. Phys. IV*, Pr 3, 259-264, (1999).
- [2] J.E. Pacheco y C.E. Tyner, Enhancement of processes for solar photocatalytic detoxification of water, *Solar Engineering 1990*, Proc. of the ASME Solar Energy Conference, 163-169, (1990).
- [3] J.F. Kreider, Medium and High Temperature Solar Processes, Academic Press, (1979).
- [4] Bechtel Corporation, Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant, Report SAND 91-7005, Sandia National Laboratoires, July (1991).
- [5] B.D. Kelly y P. De Laquil, Conceptual Desing of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant, *Solar Eng.*, 1, 65-69, ASME (1992).
- [6] J. Pacheco, M. Prairie, L. Evans y L. Yellowhorse, Engineering-Scale Experiments of Solar Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene, 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. Reno, Nevada, (1990).
- [7] D.M. Blake, Solar processes for the destruction of hazardous chemicals, en *Alternative Fuels and the Environment*, F.R. Sterret (ed.), Boca Raton, FL: Lewis Publishers, (1994).
- [8] J. Blanco y S. Malato, ISES Solar World Congress, Eds: M.E. Arden, S.M.A. Burley y M. Coleman, Pergamon Press, 2097-2101, Oxford, (1991).
- [9] H. Tributsch, Feasibility of Toxic Chemical Waste Proccesing in Large Scale Solar Installations, *Solar Energy.*, 43(3), 139-143, (1989).
- [10] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato y J. Blanco, Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Pentachlorophenol, *Chemosphere*, 26(12), 2103-2119, (1993).
- [11] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato y J. Blanco, Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Effect of Operational Parameters, *Solar Energy*, 56(5), 421-428, (1996).
- [12] M. Mehos y C. Turchi, The Solar Detoxification Field Experiment: A Pilot-Scale Investigation of the Solar Detoxification Technology, *6th Intern. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech. Mojacar* (Almería), Spain. CIEMAT (ed.), 2, 1107-1122, (1992).
- [13] T. Wendelin, A Survey of Potential Low-cost Concentrator Concepts for Use in Low-Temperature Water Detoxification, *Solar Eng.*, 1, 15-20, ASME (1992).
- [14] R. Dillert, A.E. Cassano, R. Goslich y D.W. Bahnemann, Large Scale Studies in Solar Catalytic Wastewater Treatment, *Catalysis Today*, 54(2-3), 267-282, (1999).
- [15] K. Pacheco, A.S. Watt y C.S. Turchi, Solar Detoxification of Water: Outdoor Testing of Prototype Photoreactors, ASME/ASES Joint Solar Energy Conference, Allan Kirkpatrick y William Worek (eds.), 43-49, (1993).
- [16] L. Márquez, M. Héctor y F. Tiscareno, «Photooxidation in Wastewater Treatment, *Ing. Quim.*, 31(358), 101-108, (1999).
- [17] O.M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, R. Dillert y R. Goslich, Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, 58, 299-230, (2000).
- [18] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal y C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B: Environ.*, 37, 1-15, (2002).
- [19] P. Wyness, J.F. Klausner, D.Y. Goswami y K.S. Schanze, Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part I: Flat-plate configuration, *J. Sol. Energy Eng.*, 116(1), 2-7, (1994).
- [20] A.J. Feitz, B.H. Boyden y T.D. Waite, Evaluation of Two Solar Pilot Scale Fixed-Bed Photocatalytic Reactors, *Water Res.*, 34(16), 3927-3932, (2000).
- [21] R. Dillert, S. Vollmer, M. Schober, J. Theurich, D.W. Bahnemann, H.J. Arntz, J.W. Palhmann, J. Wienefeld, T. Schmedding y G. Sager, Photocatalytic Treatment of Industrial Wastewater in a Double Plate Reactor, *Chem.-Ing.-Tech.*, 71(4), 396-399, (1999).

- [22] P. Wyness, J.F. Klausner, D.Y. Goswami y K.S. Schanze, Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part II: Shallow pond configuration, *J. Sol. Energy Eng.*, 116(1), 8-13, (1994).
- [23] R. Franke y C. Franke, Model Reactor for Photocatalytic Degradation of Persistent Chemicals in Ponds and Waste Water, *Chemosphere*, 39(15), 2651-2659, (1999).
- [24] D.W. Bahnemann, Current Challenges in Photocatalysis: Improved Photocatalyst and Appropriate Photoreactor Engineering, *Res. Chem. Intermed.*, 26(2), 207-220, (2000).
- [25] R.J. Enzweilwer y col., A Pilot Scale Investigation of Photocatalytic Detoxification of BETX Water, ASME Inter. Solar En. Conf. San Francisco, USA. March (1994).
- [26] E.K. May, R. Gee, D.T. Wickham, L.A. Lafloon y J.D. Wright, Design and Fabrication of a Prototype Solar Receiver/Reactors for the Solar Detoxification of Contaminated Water, NREL Report. Industrial Solar Technology Corp. Golden, Colorado (1991).
- [27] W.T. Welford y R. Winston, *The Optics of Non - Imaging Concentrators Light and Solar Energy*, Academic Press, (1978).
- [28] M. Collares-Pereira, The relevance of Non- Imaging optics for solar energy: a review, *Revista de Engenharia Técnica*, IST, 3 (1995).
- [29] A. Vidal, J.I. Ajona, J. Blanco y M. Romero, Use of CPC Collectors for Detoxification and Disinfection of Contaminated Water, *Proc. 8th Int. Symp. on Concentrating Solar Technologies*, M. Becker y M. Böhmer (eds.), 1365-1379, (1996).
- [30] M. Romero, A. Vidal, F. Senhaji y A. El Hraiki, Application of a CPC-Based Photocatalytic Reactor to Detoxification of Washing Waters from Agricultural Industries, *J. Phys. IV*, 9(Pr3), 283-288, (1999).
- [31] J. Blanco y col., Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications, *Solar Energy*, 67(4-6), 317-330, (2000).
- [32] D. Bockelmann, D. Weichgrebe, R. Goslich y D. Bahnemann, Concentrating versus Non-Concentrating Reactors for Solar Water Detoxification, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38(1-4), 441-451, (1995).
- [33] M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García, *Solar Energy*, 66(2), 169-182 (1999).
- [34] G. Al-Sayyed y col., *J. Photochem. Photobiol.*, 58, 99-114 (1991).
- [35] D. Blake, J. Webb, C. Turchi y K. Magrini, *Solar En. Mat.*, 24, 584-593 (1991).
- [36] T.A. Egerton y C.J.J. King, *Oil Chem. Assoc.*, 62, 386-391 (1979).
- [37] D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, 593-622, (1991).
- [38] S. Malato, Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water. Colección Documentos CIEMAT, editorial CIEMAT, (1999).
- [39] T.A. Egerton, C.J.J. King, *Oil Chem. Assoc.*, 62, 386-391, (1979).
- [40] C. Kormann y col., *Environ. Sci. Technol.*, 25, 494-500, (1991).
- [41] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Cat.*, 122, 178-192, (1990).
- [42] J. Blanco y S. Malato, Tecnología de Fotocatálisis Solar, Instituto de Estudios Almerienses, (1996).
- [43] E. Chamarro y S. Esplugas, Efecto de la dispersión de la Luz sobre el Campo de Radiación de un Fotorreactor Plano, *Anales de Química*, 86, 439-442, (1990).
- [44] A.M. Braun y col., Up-Scaling Photochemical Reactions, *Adv. in Photochem*, 18, 235-313, (1993).
- [45] D. Bahnemann, D. Bockelmann y R. Goslich, Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions, *Solar Energy Materials*, 24, 564-583, (1991).
- [46] H. Link y C.S. Turchi, Cost and performance projections for solar water detoxification system, *Solar Engineering 1991*, Proc. of the ASME International Solar Engineering Conference, 289-295, (1991).
- [47] B. Millow, J. Blanco, P. Fernandez, S. Malato, C. Richter, K.-H. Funken y C. Sattler, Photocatalytic Detoxification of Contaminated Water., *REWAS'99 - Global Symp. Recycl., Waste Treat. Claen Technol.*, Proc. I. Gaballah, J. Hager y R. Solozabal, 1989-98, Warreendale, Pa: Minerals, Metals & Materials Society, (1999).
- [48] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz y V. Weber, Photocatalytic Detoxification with TiO₂ Supported on Glass-Fibre by Using Artificial and Natural Light, *Catalysis Today*, 54(2-3), 291-296, (1999).
- [49] S. Malato, J. Blanco, C. Richter y M.I. Maldonado, Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling, *Appl. Catal. B: Environ.*, 25, 31-38, (2000).
- [50] B.A. Jubran, A.F. Ismail y T. Pervez, Prediction of the Performance of a Solar Water Detoxification System Under Malaysian Climatic Conditions, *Energy Convers. Manage.*, 2000, 41(1), 1-12, (1999).

- [51] A. Vidal, A.I. Díaz, A. El Hraiki, M. Romero, I. Muguruza, F. Senhaji y J. González, Solar Photocatalysis for Detoxification and Disinfection of Contaminated Water: Pilot Plant Studies, *Catalysis Today*, 54(2-3), 283-290, (1999).
- [52] J. Blanco y S. Malato, *Solar Detoxification*, UNESCO Publishing (Renewable Energies Series), París (2003).
- [53] H. Al-Ekabi y col., *Int. J. of Environ. and Pollution*, 1, 1/2, 125-136, (1991).
- [54] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás y A.E. Cassano, *Catal. Today*, 39, 219-231, (1997).
- [55] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato y F.J. De Las Nieves, *Catalysis Today*, 54, 195-204, (1999).
- [56] G. Jorgensen y R. Govindarajan, Ultraviolet Reflector Materials for Solar Detoxification of Hazardous Waste, Report SERI/TP-257-4418. DE91 002196. SERI. July (1991).
- [57] S. Malato y col., Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers, *Appl. Catal. B: Environ.*, 28, 163-174, (2000).
- [58] H. Fallmann y col., Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catal. Today*, 54, 309-319, (1999).
- [59] J. Blanco y col., The Albaida plant: first commercial step in solar detoxification. Proceedings of REWAS 04 (Global symp. on recycling, waste treatment and clean technology), I. Gaballah, B. Mishra, R. Solozábla, M. Tanaka (Eds.), II, 1425-1436, (2004).
- [60] J. Blanco y col., Primer paso en la comercialización de la tecnología de fotocatalisis solar: planta solar de Albaida S.A. XII Congreso Ibérico y VII Congreso Ibero Americano de Energía Solar. Libro de Actas del Congreso, 639-644, (2004).



Este libro se terminó de imprimir
en el mes de septiembre de 2005
en ByToner. La Plata, Argentina