



UNIVERSIDAD DE ALMERÍA

Tesis Doctoral

DESARROLLO DE COLECTORES SOLARES SIN CONCENTRACIÓN PARA APLICACIONES FOTOQUÍMICAS DE DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PERSISTENTES EN AGUA



Julián Blanco Gálvez

Abril 2002



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

UNIVERSIDAD DE ALMERÍA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**DESARROLLO DE COLECTORES SOLARES SIN
CONCENTRACIÓN PARA APLICACIONES FOTOQUÍMICAS DE
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PERSISTENTES EN AGUA**



PLATAFORMA SOLAR DE ALMERIA

Julián Blanco Gálvez

Abril 2002



**DESARROLLO DE COLECTORES SOLARES SIN
CONCENTRACIÓN PARA APLICACIONES
FOTOQUÍMICAS DE DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES PERSISTENTES EN AGUA**

TESIS DOCTORAL

Julián Blanco Gálvez

Directores de Tesis

Prof. Dr. Manuel Collares-Pereira

Departamento de Energías Renováveis

Instituto Nacional de Engenharia e
Tecnología Industrial (Ineti)

PORTUGAL

Dr. Sixto Malato Rodríguez

Plataforma Solar de Almería

CIEMAT - Ministerio de Ciencia y
Tecnología

ESPAÑA

Tutor de Tesis

Prof. Dr. Francisco Javier de las Nieves López

Departamento de Física Aplicada

Universidad de Almería

Dedicado, con todo mi afecto,
a mi familia y, muy especialmente,
a mi esposa Gádor, por las muchas
horas de dedicación robadas

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no habría sido posible sin la colaboración y la ayuda de una gran cantidad de personas a las que siempre tendré mucho que agradecer. Sería imposible mencionarlas a todas en esta sección ya que, desde el año 1990 en que llegué a la PSA, ha sido muy intensa la actividad desarrollada. La presente Tesis es consecuencia de una buena parte de esa actividad. De todas formas, no quisiera que nadie se quedase fuera de esta larga lista de agradecimientos.

En primer lugar, debo agradecer la ayuda y dedicación desinteresada de los Directores de Tesis: el Prof. Manuel Collares Pereira y el Dr. Sixto Malato Rodríguez. A ambos los conozco desde 1990 y, aunque la actividad profesional de ambos es y ha sido diferente, creo que confluye perfectamente en esta Tesis.

No menos importante ha sido la dedicación de mis compañeros y amigos del Área de Química Solar de la Plataforma Solar de Almería, grupo del que tengo el orgullo de ser responsable desde el año 1994: Dr. Sixto Malato, D. Alfonso Vidal, Dr. Benigno Sánchez, Dr. Ana Isabel Cardona, Antonio Campos y Agustín Carrión. Sin ellos y sin la ayuda del resto de personal de la PSA no habría sido posible llevar a buen término todos los proyectos que hemos abordado en los últimos años. Debo agradecer su gran profesionalidad y competencia a la que se debe el éxito de todas las actividades realizadas pero, sobre todo, debo agradecer la amistad de todos ellos.

Entre los muchos compañeros de la PSA que han colaborado durante todos estos años, tengo que realizar una mención especial para el Dr. Manuel Romero y el Dr. Christoph Richter. Igualmente, no quiero dejar de mencionar a Juan Antonio Camacho, Ginés García, Jose Manuel Molina, Jaime Aranda, Bernabé Calatrava y Angel Soler, junto con todo el equipo de Operación y Mantenimiento de la PSA. No puedo tampoco dejar de mencionar la gran ayuda prestada durante todos estos años por Carmen Montesinos y Deborah Fuldauer, sin quienes los miles de folios generados serían seguramente muy diferentes.

Gracias también a los muchos becarios y becarias que durante todos estos años han dedicado largas horas para que todas las experiencias y proyectos llegasen a buen puerto. Entre ellos, debo agradecer especialmente a Pilar Fernández su entrega y dedicación durante su estancia en la PSA.

También debo agradecer la ayuda prestada por los múltiples colegas que han colaborado con el Grupo de Química Solar de la PSA durante estos últimos años en las diversas actividades realizadas. Sin su experiencia y su conocimiento, simplemente, esta Tesis no hubiera sido posible. Entre ellos quiero dedicar una mención especial para el Prof. Jaime Giménez y el Dr. David Curcó (Universidad de Barcelona), el Prof. Xavier Domènech y el Prof. José Peral (Universidad Autónoma de Barcelona), el Dr. Daniel Blake y Alan Lewandoswky (NREL, Estados Unidos), Mike Prairie y Jim Pacheco (Sandia National Labs, Estados Unidos), el Dr. Detleff Bahneman y el Dr. Roland Goslich (ISFH, Alemania), el Prof. Ezzio Pelizzetti y el Prof. Claudio Minero (Universidad de Torino, Italia), el Prof. Jean-Marie Herrmann (CNRS, Francia), el Dr. César Pulgarín (Ecole Polytechnique Federale de Laussane, Suiza); Joao Farinha Mendes (INETI, Portugal), el Dr. Karl-Heinz Funken, el Dr. Christian Sattler y la Dra. Barbara Millow (DLR, Alemania), el Prof. Marc Anderson (Universidad de Wisconsin-Madison, Estados Unidos), el Dr. Yogi Goswami (Solar Energy and Energy Conversion Laboratory, Universidad de Florida, Estados Unidos), el Prof. Leonardo Palmisano (Universidad de Palermo, Italia), el Dr. Charles Giannotti (CNRS, Francia), la Dra. Mirella Musci y Maria Cristina Casalle (CESI, Italia), el Prof. Rupert Bauer (Universidad Técnica de Viena, Austria) y el Prof. Octav Enea (Universidad de Poitiers, Francia).

También debo agradecer la gran ayuda y colaboración prestada por Martín Vincent (Ecosystem S.A.), Joao Correira de Oliveira (Ao Sol, Portugal) y el Dr. Dieter Doënitz y el Dr. Martín Brunote (Schott-Rohrglas GmbH, Alemania). Tampoco quiero olvidar la ayuda prestada por Alex Ryer (International Light, Inc., Estados Unidos) y el Dr. V.H. Kuester (ALANOD Aluminium - Veredlung GmbH & Co, Alemania).

Y finalmente, pero no por ello menos importante, quiero agradecer al Prof. Francisco Javier de las Nieves que me persuadió y animó para que realizase el Doctorado y acabase esta Tesis.

ÍNDICE

Introducción	13
1. Radiación solar	17
1.1. Radiación solar extraterrestre	17
1.2. Posición del Sol	20
1.3. Radiación solar sobre superficies horizontales e inclinadas	24
1.4. La radiación solar y la atmósfera terrestre	25
1.5. Conversión de radiación lumínica en energía	30
1.6. Referencias capítulo 1	36
2. Tratamiento de contaminantes en agua	39
2.1. Problemática general de residuos	39
2.2. Contaminación de las aguas: parámetros generales	42
2.3. Técnicas de tratamiento de contaminantes en agua	46
2.4. Procesos de oxidación avanzada	53
2.5. Ozonización	56
2.6. Sistema O_3/H_2O_2	58
2.7. Referencias capítulo 2	61
3. Procesos fotocatalíticos	67
3.1. Procesos basados en el uso de luz ultravioleta	67
3.2. Combinación de ozono y radiación ultravioleta	69
3.3. Sistema radiación ultravioleta-peróxido de hidrógeno	72
3.4. Sistema $O_3/H_2O_2/UV$	74
3.5. Procesos fotocatalíticos basados en el uso de luz solar	75

3.6.	Fotocatálisis heterogénea mediante TiO_2	79
3.7.	Procesos de fotocatalisis homogénea: métodos de Fenton y Foto-Fenton	84
3.8.	Referencias capítulo 3	87
4.	Radiación solar ultravioleta	93
4.1.	El espectro solar y la radiación UV	93
4.2.	Atenuación de la radiación solar UV	96
4.3.	Cálculo de la radiación solar UV	103
4.4.	Irradiancia fotónica para procesos de fotocatalisis	106
4.5.	Apéndice: masas ópticas	109
4.6.	Referencias capítulo 4	110
5.	Tecnología de sistemas de fotocatalisis solar	113
5.1.	Introducción	113
5.2.	Sistemas fotoquímicos de media concentración	115
5.3.	Sistemas experimentales de fotocatalisis basados en colectores cilindro-parabólicos	120
5.4.	Eficiencia de los diferentes sistemas en la captación de la luz solar	126
5.5.	Sistemas fotoquímicos no concentradores	130
5.6.	Ventajas e inconvenientes de los diferentes sistemas	136
5.7.	Referencias capítulo 5	138
6.	Colectores CPC para aplicaciones de fotocatalisis solar	143
6.1.	Sistemas ópticos formadores y no formadores de imagen	143
6.2.	Concentrador parabólico compuesto	147
6.3.	CPC bidimensional con absorbedor cilíndrico	152
6.4.	Comportamiento óptico de CPCs de baja concentración	156
6.5.	Diseño de CPC para procesos de fotocatalisis solar	159
6.6.	Superficie reflectora	162

6.7.	Errores constructivos y calidad óptica de superficies	167
6.8.	Reactor tubular	170
6.9.	Diámetro óptimo de fotorreactores	174
6.10.	Referencias capítulo 6	175
7.	Ingeniería de plantas de fotocatalisis solar basadas en colectores CPC	181
7.1.	Estudio de viabilidad de instalaciones de fotocatalisis	181
7.2.	Diseño preliminar de instalaciones de fotocatalisis	192
7.3.	Diseño de planta de fotocatalisis solar para el reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios	194
7.4.	Planta industrial de fotocatalisis solar. Diseño final y construcción	206
7.5.	Referencias capítulo 7	223
8.	Análisis económico	229
8.1.	Estimación de costes de plantas de fotocatalisis solar para el tratamiento de contaminantes en agua	229
8.2.	Ejemplos de estimación de costes de tratamiento	233
8.3.	Generación eléctrica de fotones ultravioleta	239
8.4.	Comparación de costes entre tecnologías solar y eléctrica para procesos de fotocatalisis	243
8.5.	Referencias capítulo 8	250
9.	Aplicaciones potenciales de los sistemas tecnológicos de fotocatalisis solar	255
9.1.	Criterios generales de aplicabilidad	255
9.2.	Compuestos fenólicos	258
9.3.	Plaguicidas	260
9.4.	Disolventes halogenados	265
9.5.	Cianuros	269
9.6.	Colorantes	271

<i>Tesis Doctoral</i>	<i>Índice</i>
9.7. Eliminación de iones metálicos	272
9.8. Desinfección de agua	274
9.9. Referencias capítulo 9	276
Conclusiones	281
Anexos: Publicaciones relacionadas en revistas científicas internacionales con índice de impacto	285

INTRODUCCIÓN

Es por todos conocido el potencial que posee la luz solar para degradar todo tipo de materiales. Por esta razón, es también conocido que cuando se desea preservar del deterioro un objeto determinado, este debe de ser resguardado de la radiación solar o de la luz en general. Esta característica de la luz solar está basada en la propiedad que poseen los fotones de romper y degradar directamente moléculas orgánicas, propiedad que se denomina fotólisis.

Basado en este fenómeno, en los años 70 se descubrió que este efecto puede ser sustancialmente potenciado mediante la ayuda de la catálisis, abriendo el campo de la fotocatalisis solar. Sin embargo no fue hasta unos años más tarde, a mediados de los 80 y coincidiendo con una conciencia medioambiental creciente en todos los estamentos de nuestra sociedad, cuando este proceso fue asociado con la atractiva posibilidad de su aplicación al medioambiente para el tratamiento y degradación de contaminantes persistentes presentes en agua, aire o en el suelo. De estas tres posibles aplicaciones, el tratamiento de contaminantes en agua resulta de especial relevancia tanto por el impacto asociado que pudiera tener como por las amplias posibilidades de aplicación no solo en nuestro país sino también en muchas otras regiones del globo.

El proceso de degradación de contaminantes en agua es por lo tanto una notable demostración de la compatibilidad de las tecnologías solares con el medioambiente. No es por lo tanto de extrañar que este proceso sea actualmente intensamente estudiado por multitud de investigadores en todo el mundo. Desde 1990 ha sido también el principal objeto de investigación por parte del grupo de Química Solar de la Plataforma Solar de Almería (PSA), centro público de investigación perteneciente al CIEMAT (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas del Ministerio de Ciencia y Tecnología).

Esta Tesis Doctoral resume una buena parte del desarrollo científico y tecnológico que se ha realizado durante todos estos años y, particularmente, en el periodo 1997-2001. El objetivo fundamental que se ha perseguido siempre ha sido por una parte el de desarrollar una tecnología que pudiera resultar técnica y económicamente viable para poder ser utilizada por parte de las empresas y, por otra, el de tratar de identificar y desarrollar

aplicaciones potenciales que permitiesen que este proceso pudiese ver la luz fuera del ámbito estrictamente académico y de investigación. En particular, esta Tesis Doctoral está centrada en el primero de los aspectos reseñados: en el del desarrollo de la tecnología.

El presente documento está dividido en 9 capítulos de los que, los 4 primeros, están dedicados a resumir los distintos aspectos teóricos relacionados. Los capítulos 5, 6, 7 y 8 describen la actividad realizada en la PSA en el apartado concreto de desarrollo tecnológico del proceso de fotocatalisis solar. El núcleo de la Tesis se encuentra en los capítulos 6 y 7, aunque las 3 primeras secciones del capítulo 6 están dedicadas a describir la teoría de los concentradores parabólico compuestos (CPC), que constituyen el eje sobre el que gira todo el documento. El capítulo 9 resume las principales aplicaciones identificadas hasta la fecha con objeto de dar una visión global de la significación potencial del proceso y de la tecnología que se propone. Finalmente, y con idea de complementar la información suministrada, se añade un anexo con varias publicaciones recientes en revistas con índice de impacto científico que se consideran relevantes y directamente relacionadas con el tema desarrollado en la Tesis. Estos artículos se incluyen a título meramente informativo y complementario ya que la Tesis se considera completa por sí sola.

No sería justo dejar de indicar que el trabajo aquí presentado ha sido el fruto de una extensa e intensa colaboración con multitud de Universidades, Centros de Investigación y Empresas, tanto nacionales como extranjeras. Esta colaboración se ha desarrollado, fundamentalmente, a través de proyectos de investigación que, en la gran mayoría de los casos, han sido coordinados desde la PSA. En particular, los proyectos que han resultado más relevantes para esta Tesis, todos ellos financiados por la Comisión Europea (DG XII), han sido los siguientes:

- "Enhancement and new developments in industrial process through solar radiation". Contrato nº ERGBE 1-CT000019, Access to Large-Scale Scientific Installation Program, (1990-1993).
- "Enhancement and developments of industrial applications of solar energy technologies". Proyecto nº CHGE-CT93-0038, Human Capital Program, (1994-1995).
- "Innovative training horizons in applied solar thermal and chemical technologies". Proyecto nº ERBMFGE-CT95-0023, (1996-1998).
- "Solar detoxification technology to the treatment of industrial non biodegradable persistent chlorinated water contaminants". Proyecto nº BRPR-CT97-0424, SOLARDETOX. (1997-2000).

- “Water recovery from olive mill wastewaters after photocatalytic detoxification and disinfection”, Proyecto nº FAIR-CT98-3807, (1998-2001).
- “Trans-national Access to Plataforma Solar de Almería: the European Solar Thermal Test Centre”. Contrato nº HPRI-CT1999-00013, Improving Human Potential Program, (2000-2003).

De entre todos estos proyectos, con diferencia el más importante para el objeto de esta Tesis Doctoral ha sido el denominado SOLARDETOX, del cual el autor ha sido el coordinador del mismo.

Julián Blanco Gálvez
Abril, 2002

Capítulo 1

RADIACIÓN SOLAR

1.1 RADIACIÓN SOLAR EXTRATERRESTRE

La radiación solar, elemento absolutamente indispensable para la existencia de vida sobre la Tierra, es el resultado de un proceso continuo de fusión nuclear que tiene lugar en el Sol. La gran importancia que tiene esta radiación, desde el punto de vista de recurso energético, se puede decir que hoy día es prácticamente conocida por todo el mundo. Esto es más obvio cuando se tiene en cuenta que la cantidad de energía que alcanza la superficie terrestre procedente del Sol durante 10 días, iguala al total de las reservas mundiales conocidas actualmente de gas, carbón y petróleo.

El Sol es un enorme reactor nuclear esférico que irradia continuamente una potencia de $3,8 \times 10^{23}$ kW, la mayor parte en forma de radiación electromagnética, como resultado de la conversión en energía de $4,7 \times 10^6$ Ton/s de materia. De esta energía la Tierra intercepta $1,7 \times 10^{14}$ kW, lo que supone $1,5 \times 10^{18}$ kWh cada año [Voeikov Geophysical Observatory, 1999]. Esta energía equivale, aproximadamente, a unas 28000 veces la energía consumida en el todo mundo en este mismo periodo. De esta radiación recibida, el 30% se refleja al espacio, el 47% es absorbida por la atmósfera, mares y tierra para mantener la temperatura ambiente, que en ausencia de esta radiación sería unos 250°C menor que la actual [Robinson, 1966]; el restante 23% se usa para mantener la convección atmosférica y el ciclo hidrológico. La mayor parte de toda esta energía llega a la Tierra por radiación y el 99% de la misma está comprendido entre las longitudes de onda de 276 y 4960 nanómetros [Thekaekara, 1973]. El Sol emite también energía en forma de plasma de partículas cargadas eléctricamente (también denominado viento solar) con velocidades entre 300 y 800 Km/s.

Desde el punto de vista de la distribución espectral de la radiación solar, pueden distinguirse varias regiones. La región espectral correspondiente a las longitudes de onda $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ se denomina radiación ultravioleta (UV), corrientemente subdividida en cercano, $0,3 < \lambda < 0,4 \mu\text{m}$, y lejano, $\lambda < 0,3 \mu\text{m}$. Entre $0,4$ y $0,75 \mu\text{m}$ se tiene la radiación visible debido a que el ojo humano es sensible a estas longitudes de onda. Finalmente las longitudes de onda $\lambda > 0,75 \mu\text{m}$ corresponden a la región infrarroja (IR), que a su vez se subdivide en cercana, $0,75 < \lambda < 25 \mu\text{m}$, y lejana, $25 < \lambda < 1000 \mu\text{m}$ [Cruz, 1980].

A nivel local, la radiación solar se va a ver afectada por múltiples factores (parámetros geográficos, composición de la atmósfera, nubosidad, etc.) que van a determinar su naturaleza y valor (Fig. 1.1).

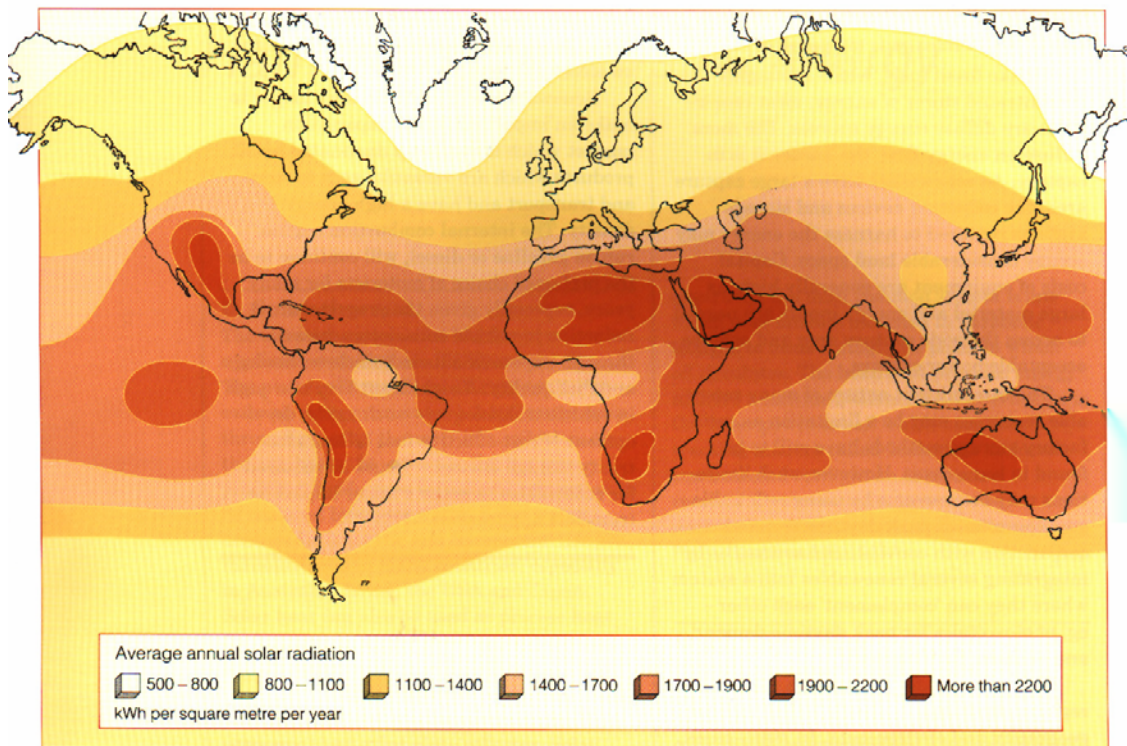


Figura 1.1.- Distribución mundial de la Irradiación Solar, $\text{kWh m}^{-2} \text{año}^{-1}$

La fuente de toda esta energía, el Sol, es una estrella enana poco evolucionada, con una edad de unos 5.000 millones de años y que puede ser tratada como una esfera de materia gaseosa. Su diámetro es de $1,39 \cdot 10^6 \text{ km}$, su masa de $1,99 \cdot 10^{30} \text{ kg}$ y se encuentra a una distancia media de la Tierra de unos $1,5 \cdot 10^8 \text{ km}$. En cuanto a su composición química, el Hidrógeno constituye el 74% de su masa, el Helio el 25% y el 1% restante está formado por una pequeña cantidad de elementos pesados como Hierro, Silicio, Neón y Carbono [Batlles y col., 1998].

En el núcleo del Sol, que se extiende hasta unos 0.7 radios solares desde el centro, se producen las reacciones nucleares que lo mantienen en estado incandescente. En esta región se tiene una temperatura de $15 \cdot 10^6$ K y una densidad de 90 gr cm^{-3} . Con estos valores se dan las condiciones para que se produzcan reacciones nucleares de fusión. La reacción básica en el núcleo del Sol es la cadena protón-protón, mediante la cual cuatro átomos de Hidrógeno se combinan para formar uno de Helio, produciéndose un defecto de masa que se transforma en energía.

La zona comprendida entre 0,7 y 1 radios solares es una zona convectiva y su límite exterior recibe el nombre de Fotosfera. Esta es una región de unos 300 a 400 km de espesor, con una temperatura del orden de 6.000 K y una densidad de $10^{-8} \text{ g cm}^{-3}$ [Coulson, 1975]. Se puede considerar la Fotosfera como la superficie del Sol y su comportamiento como el de un cuerpo negro, es decir, emite toda la radiación que llega del núcleo. Por encima de esta capa, se encuentra la Cromosfera, de unos 10.000 km de espesor, de temperatura más elevada y baja densidad. Tras ésta, existe una región de transición muy estrecha, en la que las propiedades varían bruscamente y, finalmente, se tiene la Corona solar, que se extiende a varios millones de kilómetros con una temperatura que alcanza los 10^6 K, pero con muy baja densidad y lo que hace que su poder emisor sea muy débil.

En términos de energía radiante emitida, el Sol puede considerarse como un cuerpo negro de temperatura 5.762 K, que es la temperatura efectiva que se obtiene a partir de la ley de Stefan-Boltzmann (Ec. 1.1), que indica que la energía radiada por un cuerpo es función de la cuarta potencia de la temperatura del mismo [Boyd, 1983].

$$E = \sigma T^4 \quad (1.1)$$

Este flujo de la energía radiante que el Sol emite en todas las direcciones llega al límite superior de la atmósfera terrestre con un valor prácticamente constante [Willson y col., 1986]. Como consecuencia, se define la constante solar como la potencia recibida por unidad de superficie normal a la dirección de propagación de la radiación, para una distancia media entre el Sol a la Tierra (en realidad esta distancia no es constante y tiene un rango de variación anual próximo al 3%).

La determinación experimental de la constante solar se hizo, en un principio, realizando extrapolaciones a partir de las medidas terrestres realizadas en alta montaña. Estos primeros estudios [Johnson, 1954], que tenían que basarse en cálculos aproximados de la transmisión atmosférica según las longitudes de onda del espectro solar, propusieron un valor de 1.395 Wm^{-2} . Posteriormente, en el período 1968-1971, se realizaron las dos medidas consideradas más precisas de la constante solar utilizando un avión volando a

gran altitud para minimizar los efectos atmosféricos. Estas dos medidas dieron resultados ligeramente diferentes: el valor obtenido por la NASA fue de 1.353 Wm^{-2} , frente al de 1.367 Wm^{-2} obtenido por el World Radiation Center. Este segundo valor es el más aceptado actualmente. Desde 1978, la constante solar se ha estado midiendo continuamente (Fig. 1.2) con un total de 5 satélites hasta la fecha: NIMBUS-7 (1978-1993), SMM (1980-1989), ERBS (desde 1984), UARS (desde 1991) y SOHO (desde 1996) [Fröhlich y Lean, 1998].

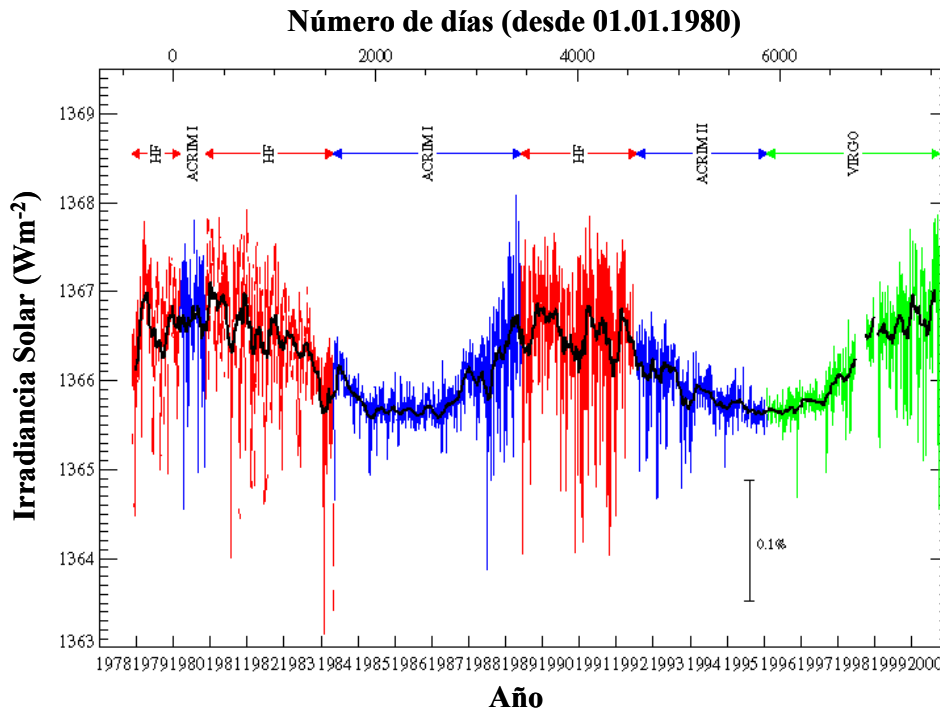


Figura 1.2.- Irradiancia solar total (Constante Solar) desde 1978 [Fröhlich, 2001]

1.2 POSICIÓN DEL SOL

La distancia media del Sol a la Tierra se denomina Unidad Astronómica (U.A.) y su valor se ha estimado en: $r_0 = 1,496 \cdot 10^8 \text{ km}$ [Iqbal, 1983], siendo este valor importante ya que la radiación solar que recibe la Tierra es inversamente proporcional al cuadrado de dicha distancia. La Tierra, sin embargo, gira alrededor del Sol en una órbita elíptica, siendo el Sol uno de sus focos de la misma. La Tierra se encuentra en su posición más próxima al Sol (perihelio) aproximadamente el día 3 de Enero (0,983 U.A), y en el punto más lejano (afelio) aproximadamente el día 4 de Julio (1,017 UA).

A partir del valor medio de la distancia Tierra-Sol, r_0 , se puede estimar un factor de corrección (Ec. 1.2) de la excentricidad de la órbita terrestre, E_0 [$E_0 = (r_0/r)^2$], para estimar la

distancia, r , en un día determinado, mediante una serie de Fourier con un error menor del 0,01% [Spencer, 1971].

$$E_0 = 1.00011 + 0.034221 \cos \Gamma + 0.00128 \operatorname{sen} \Gamma + 0.000719 \cos 2\Gamma + 0.000077 \operatorname{sen} 2\Gamma \quad (1.2)$$

Donde Γ es el ángulo diario, en radianes, que puede calcularse a partir de la Ec. (1.3), en función del Número de Día, n (1 el 1 de Enero y 365 el 31 de Diciembre). Se supone que Febrero tiene siempre 28 días, por lo que a lo largo de un período de 4 años la precisión de la formula variará ligeramente.

$$\Gamma = \frac{2\pi(n-1)}{365} \quad (1.3)$$

El plano en el que se encuentra la órbita de la Tierra en su movimiento alrededor del Sol se denomina eclíptica. La Tierra a su vez gira alrededor de su propio eje, que se encuentra inclinado con respecto a la normal del plano de la eclíptica un ángulo de $23^\circ 27'$. La orientación de este eje de la Tierra se mantiene inalterable y dirigida aproximadamente a la estrella Polar. Sin embargo, el ángulo que forma la línea que une los centros del Sol y la Tierra con el plano ecuatorial terrestre, denominado declinación, cambia continuamente a lo largo del año desde $+23^\circ 27'$ en el solsticio de verano hasta los $-23^\circ 27'$ en el solsticio de invierno (referido al hemisferio norte y al contrario para el hemisferio sur), haciéndose cero en los equinoccios de primavera y otoño. Debido a esta variación en la inclinación del eje de la Tierra, la cantidad de radiación solar recibida durante un día en un punto determinado de la Tierra varía a lo largo del año, dando lugar a los cambios estacionales.

Aunque varía continuamente, la declinación, δ , se asume constante durante cada día ya que su variación a lo largo de 24 horas es aproximadamente de $0,5^\circ$ [Spencer, 1971]. La declinación, expresada en radianes, se puede calcular a partir de la Ec. (1.4), en función del ángulo diario Γ .

$$\delta = 0.006918 - 0.399912 \cos \Gamma + 0.070257 \operatorname{sen} \Gamma + 0.006758 \cos 2\Gamma + 0.000907 \operatorname{sen} 2\Gamma + 0.002697 \cos 3\Gamma + 0.00148 \operatorname{sen} 3\Gamma \quad (1.4)$$

El tiempo solar se define en función de la rotación de la Tierra alrededor del Sol y alrededor de su eje polar. Un día solar, que no es necesariamente 24 horas, se define como el intervalo de tiempo entre dos pasos consecutivos del Sol por el meridiano en el que está situado un observador. La longitud del día solar varía a lo largo del año, debido a la órbita elíptica de la Tierra y a la inclinación del eje de la Tierra con respecto a la eclíptica, por lo que puede haber una discrepancia entre la longitud del día solar y el día oficial mayor de 16

minutos. Esta discrepancia es denominada ecuación del tiempo, que se puede obtener, en minutos, a partir de la Ec. (1.5) [Spencer, 1971].

$$E_t = 2.2918 (0.0075 + 0.1868 \cos \Gamma - 3.2077 \operatorname{sen} \Gamma + 1.4615 \cos 2\Gamma - 4.089 \operatorname{sen} 2\Gamma) \quad (1.5)$$

Esta ecuación del tiempo permite relacionar la hora local con la hora solar verdadera. Para llevar a cabo esta corrección es necesario conocer el meridiano estándar que determina el tiempo local en la zona. Internacionalmente, los meridianos estándares son múltiplos de 15° debido a que el Sol avanza 15° por hora en su trayectoria aparente en el cielo. Aplicando la Ec. (1.6) se puede determinar fácilmente la Hora Solar Verdadera (HSV) en función de la Hora Local Estándar (HLE).

$$HSV = HLE + 4(L_l - L_s) + E_t \quad (1.6)$$

Donde L_s es la longitud del meridiano de referencia y L_c es la longitud del lugar. La hora local standard es la hora local menos las horas de adelanto o de retraso. En el caso de España estas son 1 hora de adelanto en invierno y 2 en verano, debidas a causas de ahorro energético.

Para el estudio de la posición del Sol es necesario establecer las relaciones trigonométricas correspondientes con respecto a un observador terrestre (centro del sistema de coordenadas). Para ello, se suele tomar la Tierra, por convenio, como estacionaria en el centro de una esfera en la que se proyecta la posición del Sol. Se denomina Cenit al punto de la esfera celeste situado en la vertical del observador y Nadir al situado en la posición diametralmente opuesta. El meridiano del observador es aquel plano que contine al observador y pasa por los polos Norte y Sur del mismo. El meridiano solar es el plano que, conteniendo al observador y a la vertical del mismo, pasa por la posición del Sol en ese instante.

La posición del Sol queda determinada por dos ángulos: el cenital, θ_z , que es el que forma la dirección de los rayos solares con el Cenit del observador, y el ángulo azimutal, ψ , que es el que forma el plano del meridiano del observador con el meridiano solar. El azimut solar suele considerarse positivo hacia el este y negativo hacia el oeste (Fig. 1.3). Otros parámetros importantes son la elevación solar y el ángulo horario. La elevación solar, α , es el ángulo que forma la dirección del vector solar con el horizonte del observador ($\alpha = 90 - \theta_z$). El ángulo horario, ω , es el que forma con respecto al polo Norte celeste, el meridiano del observador y el meridiano solar. ω es igual a 0 en el mediodía solar, y aumenta 15° por cada hora desde el mediodía, siendo positivo por la mañana y negativo por la tarde.

$$N_d = \frac{2}{15} \cos^{-1}(-\tan \phi \tan \delta) \quad (1.11)$$

1.3 RADIACIÓN SOLAR SOBRE SUPERFICIES HORIZONTALES E INCLINADAS

Debido a la trayectoria elíptica de la Tierra alrededor, la radiación extraterrestre existente en el exterior de la atmósfera, I_0 , varía según la siguiente expresión aproximada:

$$I_0 = I_{CS} [1 + 0.034 \cos(360 n/365.25)] = I_{CS} E_0(n) \quad (1.12)$$

Donde I_0 es la Constante Solar (ver sección 1.1) y n el Número de Día. Si no se considera el efecto de la atmósfera, la irradiancia solar directa sobre una superficie horizontal se obtendría multiplicando la Ec. (1.12) por el coseno del ángulo de incidencia, que en este caso coincide con el ángulo cenital, θ_z (Ec. 1.7), por lo que:

$$I_0 = I_{CS} E_0(n) \cos \theta_z \quad (1.13)$$

Y por lo tanto, la energía recibida por unidad de superficie, en un intervalo de tiempo dt , viene dada por:

$$dI_0 = I_{CS} E_0(n) [\sen \delta \sen \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega] dt \quad (1.14)$$

En la Ec. (1.14) las unidades de la constante solar, I_{CS} , son $\text{kJ m}^{-2} \text{h}^{-1}$, el tiempo está expresado en horas y el ángulo horario en radianes. El tiempo puede ser convertido en ángulo horario a través de la siguiente expresión:

$$dt = \frac{12}{\pi} d\omega \quad (1.15)$$

Durante una hora determinada, el valor correspondiente se estima integrando la expresión anterior, pudiéndose aproximar a la misma expresión.

La radiación integrada sobre un período de una hora se puede obtener a partir de la expresión anterior sustituyendo ω por ω_i , donde ω_i es el valor del ángulo horario centrado en la hora correspondiente (Ec. 1.16).

$$I_h = I_{CS} E_0(n) \left[\sen \delta \sen \phi + \frac{24}{\pi} \sen \left(\frac{\pi}{24} \right) \cos \delta \cos \phi \cos \omega_i \right] \quad (1.16)$$

donde:

$$(24/\pi) \operatorname{sen}(\pi/24) = 0.9972 \approx 1 \quad (1.17)$$

Finalmente, para estimar la radiación diaria acumulada sobre una superficie horizontal, se calcula la integral de la Ec. (1.14) desde el ángulo de salida del sol, ω_s , hasta su puesta, resultando:

$$I_d = (24/\pi) I_{CS} E_0(n) [(\pi/180) \omega_s (\operatorname{sen} \delta \operatorname{sen} \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega_s)] \quad (1.18)$$

Las fórmulas que dan la radiación integrada en superficies inclinadas son más complicadas de obtener y aplicar que las de las superficies horizontales. Sin embargo esta información es altamente interesante, ya que es la forma más generalizada de disposición de los sistemas captadores de la radiación solar. La radiación que incide sobre una superficie inclinada orientada hacia el Ecuador (hacia el Sur en el hemisferio Norte y hacia el Norte en el hemisferio Sur) un ángulo β , viene dada por la Ec. (1.19) [Iqbal, 1983].

$$I_{d\beta} = I_d R_\beta \quad (1.19)$$

Donde R_β es un factor de conversión geométrico cuya expresión es la indicada en la Ec. (1.20).

$$R_\beta = \frac{\omega_s \operatorname{sen} \delta \operatorname{sen}(\phi - \beta) + \cos \delta \cos(\phi - \beta) \operatorname{sen} \omega_s}{\omega_s \operatorname{sen} \delta \operatorname{sen} \phi + \cos \delta \cos \phi \operatorname{sen} \omega_s} \quad (1.20)$$

Donde ω_s es el ángulo de salida del sol, δ la declinación solar y ϕ la latitud.

Resulta evidente que la atmósfera reduce considerablemente esta energía recibida (sus efectos se analizan más detalladamente a continuación y en el capítulo 4), pero las ecuaciones indicadas, al igual que otras existentes [Temps y Coulson, 1977; Klucher, 1979] son altamente útiles para estimar la energía máxima disponible en un lugar determinado.

1.4 LA RADIACIÓN SOLAR Y LA ATMÓSFERA TERRESTRE

Antes de llegar a la superficie terrestre, la radiación solar sufre una serie de modificaciones al atravesar la atmósfera debido a la composición de la misma. Los principales fenómenos que tienen lugar en la atmósfera son debidos a la absorción y dispersión de la radiación por los diferentes componentes atmosféricos [Hay, 1993]. La atmósfera está constituida por una mezcla de gases y vapor y materias sólidas en suspensión finamente divididas. Sus principales constituyentes son (U.S. Estándar Atmosphere): N_2 (78,048%), O_2 (20,948%), Ar (0,934%), CO_2 (0,033%) y otros gases como

el ozono y el vapor de agua, pero en mucha menor proporción [Feagle y Bussinger, 1963]. La densidad del aire disminuye con la altitud y está ligada a la presión, a la temperatura y en menor grado a la humedad. La mitad de la masa gaseosa de la atmósfera está comprendida entre 0 y 5 km, a cuya altura la presión es aproximadamente la mitad de la que existe a nivel del mar. El 90% de la misma se encuentra por debajo de los 15 km (100 mb). Si se considera estructurada en diversas capas concéntricas, desde la superficie hacia el espacio exterior, la atmósfera se puede dividir en las siguientes regiones [Godoy y Yung, 1989]:

- **Troposfera.** Es la región de la atmósfera que se halla en contacto con el suelo, por lo que factores como la presión y la densidad suelen disminuir en magnitud de forma regular con la altitud. La temperatura también disminuye, pero con menor regularidad y el vapor de agua se encuentra distribuido muy irregularmente. El límite superior de la troposfera, denominado tropopausa, se halla por término medio a unos 12 km sobre el nivel del mar, pudiendo oscilar entre los 6 y los 18 km.
- **Estratosfera.** Nivel inmediatamente superior a la troposfera y que, en oposición a esta, muestra escaso movimiento de las masas de aire que la forman, aunque si es suficiente para mantener cierta homogeneidad en su composición. La temperatura permanece estacionaria en sus capas inferiores pero aumenta bruscamente en su límite superior o estratopausa, a 50 km de altitud. La humedad relativa muy escasa y solo raramente se producen nubes, a altitud bastante elevada y de muy lento recorrido horizontal. En esta capa se encuentra la práctica totalidad del ozono atmosférico. El oxígeno (O_2) se transforma en ozono (O_3), como resultado de reacciones fotoquímicas, por la absorción de rayos ultravioleta.
- **Mesosfera.** Zona de transición, como su nombre indica, situada a continuación de la estratosfera. La presión, al llegar a los 50 km de altitud, se reduce a la milésima parte de la registrada a nivel del mar. La temperatura, que alcanza su máximo valor en la estratopausa, desciende a -100°C en el límite superior o mesopausa, hacia los 85 km de altitud media.
- **Termosfera.** Siguiente región que llega hasta los 300 km de altitud. En esta zona, la temperatura va creciendo gradualmente hasta alcanzar los 1.550°C en su límite superior. Considerada desde el punto de vista de otros fenómenos físicos que se desarrollan en ella, también recibe el nombre de ionosfera, por existir en ella ciertas capas o niveles donde se acumulan partículas cargadas de electricidad. En esta región se localizan las auroras polares, que se desarrollan desde los 100 hasta los 1.200 km de altitud, y cuya parte superior alcanza el dominio de la exosfera.

- **Exosfera.** Última región que se considera normalmente como el límite superior de la atmósfera. Aquí las partículas materiales están en tan escaso número que puede efectuar largos recorridos, a veces de más de 100 km, sin chocar unas con otras. La fuerza expansiva de los gases hacia los 500 km de altura se encuentra ya en equilibrio con la fuerza de la gravedad, cuya intensidad va disminuyendo proporcionalmente con el cuadrado de la distancia al centro de la tierra.
- **Magnetosfera.** Más allá de este límite de 500 km, y hasta los 1.200 km, la aparición de auroras polares y la inflexión de las ondas electromagnéticas permiten comprobar la existencia todavía de partículas materiales, aunque en un grado de extremado enrarecimiento. Aún así, los satélites artificiales han demostrado la existencia de una envoltura toroidal, que se denomina magnetosfera.

Como consecuencia de todas estas regiones de la atmósfera, la radiación solar global que llega a la superficie de la Tierra ha modificado su naturaleza y, sobre todo, su componente direccional [Fligge y col., 1998]. Esta radiación global consta de tres componentes: radiación directa, difusa y reflejada.

La **radiación directa (I)** es la aportación de la radiación que viene "directamente" del disco solar sin sufrir alteraciones y, por tener carácter vectorial, puede ser concentrada por lentes o reflectores. Esta componente puede significar el 90% de la radiación global en días muy soleados (cielo claro), siendo nula en días completamente cubiertos por nubes [Liou, 1980]. Con respecto a una superficie de captación determinada, la radiación solar directa efectiva que se está recibiendo será la componente perpendicular a dicha superficie, por lo que si denominamos θ al ángulo que forma el vector solar con la normal a dicha superficie (también denominado ángulo de incidencia), la radiación directa efectiva sobre la misma, I_e , para un instante determinado, vendrá dada por la Ec. (1.21). Con los sistemas de seguimiento se puede conseguir maximizar esta aportación.

$$I_e = I \cos \theta \quad (1.21)$$

La **radiación difusa (D)**. Parte de la radiación solar, a su paso por la atmósfera, se pierde al ser absorbida por los componentes atmosféricos mientras que otra parte es reflejada por estos componentes provocando múltiples cambios de dirección y una considerable disminución de energía. La parte de esta radiación multidireccional que llega a la superficie de la Tierra es lo que se denomina radiación difusa y puede modelarse como participada por tres componentes [Kondratyev, 1969]:

- **Circumsolar:** la componente que llega de la zona brillante alrededor del disco solar. Algunos investigadores [Temps y Coulson, 1977] han llegado a obtener que valores

entre el 10 y el 40%, del total de radiación difusa incidente sobre una superficie determinada, son debidos a la radiación circumsolar.

- Banda del horizonte: la componente que proviene de la zona sobre el horizonte.
- La componente correspondiente al resto de la bóveda celeste.

La radiación difusa varía en un rango desde menos del 10% de la radiación global, para condiciones de cielo claro y elevaciones solares altas (mediodía), hasta el 100% cuando el disco solar no está visible debido a la existencia de nubes.

La **radiación reflejada (R)**, también denominada albedo, es la radiación que llega a una superficie determinada como consecuencia de la reflexión de la radiación solar en el suelo o en superficies verticales. Normalmente es muy pequeña, pero puede llegar a ser algo más del 40% de la radiación global, en el caso de planos verticales o junto a un suelo de color blanco.

La radiación global sobre una superficie horizontal es la suma de estos tres componentes (Ec. 1.22).

$$G = I + D + R \quad (1.22)$$

En el caso de una superficie inclinada, el método más usual para determinar la radiación global sobre dicha superficie se basa en descomponer los valores de radiación global disponibles sobre superficie horizontal en sus componentes directa y difusa [Liu y Jordan, 1960, 1961 y 1967]. Estas componentes se transforman a continuación en las correspondientes sobre la superficie inclinada obteniendo el valor total como la suma de estas componentes, al igual que en la Ec. (1.22).

Dado que los datos que con mayor frecuencia están disponibles son valores de radiación global medidos sobre plano horizontal, se han desarrollado múltiples correlaciones entre este parámetro y el resto de componentes de la radiación solar sobre un plano determinado. Estas expresiones son normalmente válidas tanto para valores medios diarios como mensuales.

Una de estas expresiones utilizadas para correlacionar los valores individuales de la radiación global diaria (G_d) y su componente difusa (D_d), sobre una superficie horizontal, es la indicada en la Ec. (1.23) [Collares-Pereira, 1979].

$$\frac{D_d}{G_d} = 1,188 - 2,272 K_{Gd} + 9,437 K_{Gd}^2 + \lambda K_{Gd}^3 + 14,648 K_{Gd}^4 \quad (1.23)$$

Donde el coeficiente K_{G_d} , también denominado índice de transparencia atmosférica, se define como la relación entre la radiación global diaria, sobre plano horizontal, y la radiación extraterrestre diaria, I_{0d} (Ec. 1.24) [Iqbal, 1979].

$$K_{G_d} = G_d / I_{0d} \quad (1.24)$$

Y el valor del parámetro λ , viene dado por la Ec. (1.25), en función del coeficiente K_{G_d} .

$$\lambda = \begin{cases} -21,856 & \text{Si } 0,17 \leq K_{G_d} < 0,8 \\ 0,99 & \text{Si } K_{G_d} < 0,17 \end{cases} \quad (1.25)$$

Otra expresión utilizada para correlacionar los valores medios mensuales de radiación global diaria (G_{dm}), y su componente difusa (D_{dm}), también sobre superficie horizontal, es la indicada en la Ec. (1.26).

$$\frac{D_{dm}}{G_{dm}} = 1 - 1,13 K_{G_{dm}} \quad (1.26)$$

Donde $K_{G_{dm}}$ es el índice medio mensual de la transparencia atmosférica diaria, definido de la misma forma que en la Ec. (1.24), en función de la media mensual de la radiación extraterrestre diaria, I_{0dm} . Los índices de transparencia atmosférica son ampliamente utilizados para análisis y determinaciones tanto atmosféricas como climatológicas en función de la radiación solar disponible [Coppolino, 1994; Marty y Philipona, 2000].

Para calcular la radiación difusa sobre una superficie inclinada orientada hacia el Ecuador un ángulo β , se puede utilizar, entre otros, el modelo anisotrópico indicado en la Ec. (1.27) [Hay y Hanson, 1985].

$$D_{d\beta} = \left\{ (G_d - D_d) \frac{R_d}{I_{0d}} + \frac{1}{2} (1 - \cos \beta) \left[1 - \frac{G_d - D_d}{I_{0d}} \right] \right\} \quad (1.27)$$

Donde G_d , D_d y R_d son los componentes respectivos sobre superficie horizontal de la radiación global, difusa y reflejada media diaria.

La radiación reflejada que incide sobre la misma superficie anterior inclinada se puede calcular mediante la expresión indicada en la Ec. (1.28), en la que se supone una reflexión isotrópica. En caso de $\beta = 0$ se tiene, obviamente, el caso de una superficie horizontal.

$$R_{d\beta} = \frac{1}{2} G_d \rho (1 - \cos \beta) \quad (1.28)$$

Donde ρ es el coeficiente de albedo de la superficie reflectora. Este valor se considera alrededor de 0.2 para el caso de un suelo ordinario o de hierba y en torno a 0.8 para el caso de un suelo nevado [Goswami y col., 2000].

En el caso de la radiación solar directa, I , para calcular la componente correspondiente sobre un plano inclinado, basta con aplicar las relaciones trigonométricas correspondientes a partir del valor medido directamente (mediante radiómetro) sobre la dirección del vector solar.

1.5 CONVERSIÓN DE RADIACIÓN LUMÍNICA EN ENERGÍA

Una vez sobre la superficie terrestre, para poder ser aprovechada en procesos tecnológicos, la radiación debe ser eficientemente captada y, en la mayoría de los casos, concentrada. La concentración óptica de la radiación solar mediante sistemas de espejos concentradores permite obtener energía térmica con temperaturas elevadas, o lo que es lo mismo, con un alto valor exergético, para su posterior utilización en procesos tecnológicos (generación de electricidad, desalación de agua, refrigeración, etc.).

Debido a ello, se analizan a continuación los principios básicos para la conversión de energía radiante en energía térmica y su concentración, considerando a tal efecto el comportamiento del Sol como el de un cuerpo negro.

Conversión de radiación lumínica en energía térmica. Principios básicos

Para analizar la conversión de la radiación lumínica en energía térmica desde un punto de vista termodinámico, se considera al Sol como un cuerpo negro que constituye una fuente de radiación isentrópica y no polarizada a 5.800 K [Weinstein, 1960]. Dado que toda radiación electromagnética se propaga en un medio a una velocidad finita c , en un espacio finito y con una cantidad finita de energía, es posible considerar la existencia de una “densidad espacial de radiación” o simplemente “*densidad de radiación*”. Por consiguiente, el estado de campo de radiación va a poder ser determinado a partir de esta función de densidad de radiación, que se puede definir como la cantidad de energía electromagnética existente por unidad de volumen, por unidad de frecuencia (ν) y por unidad de ángulo sólido (Ω) sobre una dirección dada en un determinado estado de polarización [Landsberg, 1961; Kabelac y Drake, 1992]:

$$f(\nu, n, \Omega, T) \quad (1.29)$$

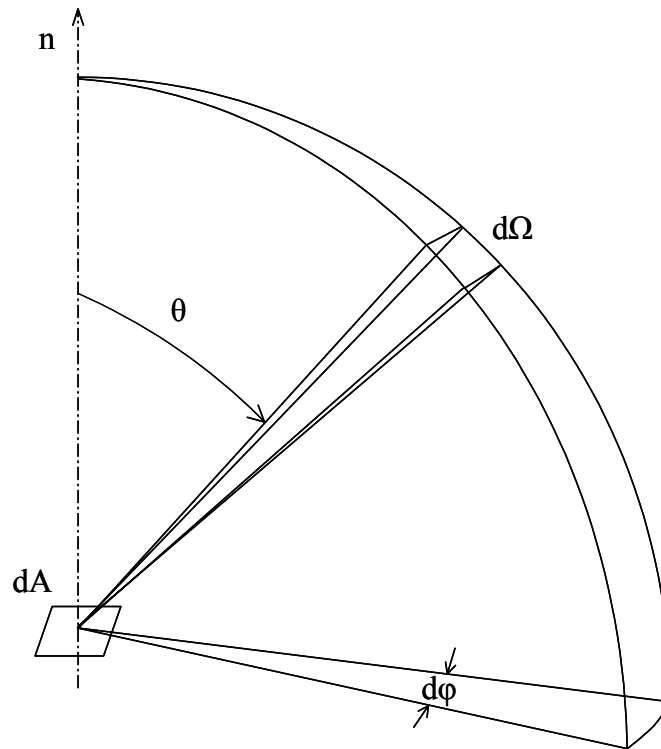


Figura 1.4.- Nomenclatura usada en la geometría de la radiación. Ángulo sólido

Donde ν es la frecuencia y \mathbf{n} el vector unitario en la dirección de propagación de la radiación y T la temperatura absoluta. En el caso particular de la radiación solar, en la función de densidad no consideramos dependencia alguna con la posición ni con la polarización. Por lo tanto, cuando el campo de radiación se encuentra en equilibrio termodinámico a una temperatura T , la intensidad espectral de energía, I_ν , para radiación no polarizada debe corresponder a la siguiente expresión indicada por Planck (Ley de la Radiación de Planck) [Gribik y Osterie, 1984]:

$$I_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} x \quad (1.30)$$

donde x es simplemente una variable con la siguiente expresión:

$$x = \left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^{-1} \quad (1.31)$$

Donde k es la constante de Boltzmann ($k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), c la velocidad de la luz en el vacío ($c = 299.792.458 \text{ m s}^{-1}$) y h la constante de Planck ($h = 6,626075 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$). De igual modo, la intensidad espectral de entropía, L_ν , viene dada por la siguiente expresión:

$$L_\nu = \frac{2k\nu^2}{c^2} [(1+x)\ln(1+x) - x\ln x] \quad (1.32)$$

La Ecuación (1.2) es la Ley de la Radiación de Planck y la Ecuación (1.32) puede ser obtenida a partir de la anterior mediante la aplicación directa de argumentos y conceptos termodinámicos.

I_ν y L_ν son la energía radiante y entropía, respectivamente, propagadas por unidad de tiempo en una dirección dada en un determinado punto del espacio por unidad de área normal a esa dirección, por unidad de ángulo sólido en esa dirección y por unidad de frecuencia en un intervalo alrededor de ν .

Si se asume que no existe dispersión o absorción alguna entre el Sol y la atmósfera terrestre, las intensidades de energía y entropía van a permanecer constantes al propagarse la radiación solar a través del espacio hasta la capa exterior de la atmósfera terrestre. El proceso va a ser por lo tanto sin disipación o, lo que es lo mismo, reversible y por lo tanto, la radiación que alcanza esa capa exterior de la atmósfera va a tener la misma energía y entropía que una radiación de cuerpo negro (isentrópica) a la temperatura del Sol [Gribik y Osterie, 1984]. Si se considera que no existe tampoco dispersión o absorción en la atmósfera terrestre se puede concluir que la radiación que llega a un dispositivo solar es una radiación de cuerpo negro a la temperatura de 5.800 K.

La radiación de cuerpo negro, con intensidades de energía espectral y entropía dadas por las ecuaciones (1.30), (1.31) y (1.32), va a tener unas densidades de energía, $u_\nu(T)$, y entropía, $s_\nu(T)$, dadas por:

$$u_\nu(T) = \frac{1}{c} \int_0^{4\pi} I_\nu d\Omega \quad (1.33)$$

y

$$s_\nu(T) = \frac{1}{c} \int_0^{4\pi} L_\nu d\Omega \quad (1.34)$$

Realizando las integraciones se obtiene:

$$u_\nu = \frac{4\pi}{c} I_\nu \quad (1.35)$$

y

$$s_\nu = \frac{4\pi}{c} L_\nu \quad (1.36)$$

Integrando ahora para todo el espectro de longitudes de onda:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{4\pi}{c} \frac{2h\nu^3}{c^2 \left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} d\nu = \frac{8h\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{\left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)} d\nu \quad (1.37)$$

se obtiene como resultado:

$$u = \left(\frac{8k^4 \pi^5}{15h^3 c^3} \right) T^4 = a T^4 \quad (1.38)$$

Donde a es la denominada constante de radiación, también denominada constante universal por otros, siendo su valor: $a = 7,5658 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$. La Ecuación (1.38) también se suele representar de la siguiente forma:

$$u = \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad (1.39)$$

Donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann:

$$\sigma = \frac{2}{15} \frac{\pi^5 k^4}{c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (1.40)$$

Y con respecto a la entropía, esta se puede obtener mediante [Moynihan, 1983]:

$$s = \int_0^\infty s_\nu d\nu = \int_0^\infty \frac{4\pi}{c} L_\nu d\nu = \frac{4}{3} \left(\frac{8k^4 \pi^5}{15h^3 c^3} \right) T^3 = \frac{4}{3} a T^3 = \frac{4u}{3T} \quad (1.41)$$

Concentración de energía radiante procedente de emisión de cuerpo negro

La radiación de cuerpo negro se puede asimilar a una radiación electromagnética que se encuentra en equilibrio en el interior de una cavidad cuyas paredes se encuentran a una temperatura fija T [Sparrow y Cess, 1978; Howell y Siegel, 1992]. Si en estas condiciones situamos una pequeña placa en el interior de la mencionada cavidad, eventualmente va a alcanzar un equilibrio termodinámico con las paredes, llegando ambos a la misma temperatura. En esta situación la radiación emitida por la placa va a ser igual a la que esta absorbe de la cavidad. Dado que esto va a suceder siempre de forma independiente de las

formas de la cavidad y de la placa y de las orientaciones de ambas, se puede concluir que la radiación de equilibrio es una función únicamente de la temperatura e independiente de los tamaños y naturaleza de las paredes.

Para determinar la eficiencia máxima en el proceso de conversión de radiación solar consideramos el sistema particular de la Figura 1.5 en el que se tiene un cilindro con vacío en su interior y conteniendo únicamente una partícula de cuerpo negro a una temperatura absoluta T_1 . Un pistón, que se encuentra por lo tanto recibiendo una radiación de cuerpo negro a la temperatura de T_1 , mantiene dicha radiación en equilibrio si el gas fotónico es expandido o comprimido. Tanto las paredes del cilindro como del pistón se comportan como espejos perfectos. En el otro lado del pistón existe también radiación de cuerpo negro a la temperatura ambiente T_0 .

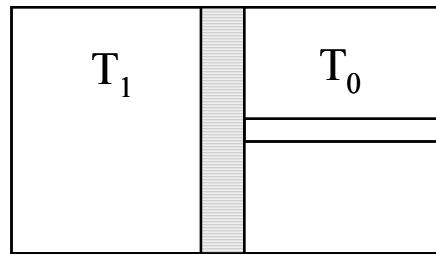


Figura 1.5.- Radiación de cuerpo negro en un cilindro con pistón

El pistón, cuyo objeto es el de mantener la radiación en equilibrio si el gas fotónico es expandido o comprimido, se va a mover hacia la derecha si $T_1 > T_0$ y hacia la izquierda en caso contrario. En esta situación Max Planck demostró que la presión que ejerce la radiación se puede determinar mediante la siguiente expresión [Petela, 1964]:

$$p = \frac{u}{3} = \frac{a}{3} T^4 \quad (1.42)$$

Donde T es la temperatura absoluta y a es la denominada constante de radiación o constante universal: $a = 7,5658 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$. Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.38) y (1.39), se puede comprobar que:

$$a = \frac{4\sigma}{c} \quad (1.43)$$

Igualmente se puede demostrar que la expansión isentrópica de una determinada cantidad de radiación de cuerpo negro en un volumen V , definido como volumen de radiación, sigue la ley [Petela, 1964]:

$$p V^{4/3} = cte \quad (1.44)$$

Volviendo a la expansión del cilindro de la Figura 1.5, el proceso de cambio adiabático sería el que aparece representado en diagrama (P,V) de la Figura 1.6.

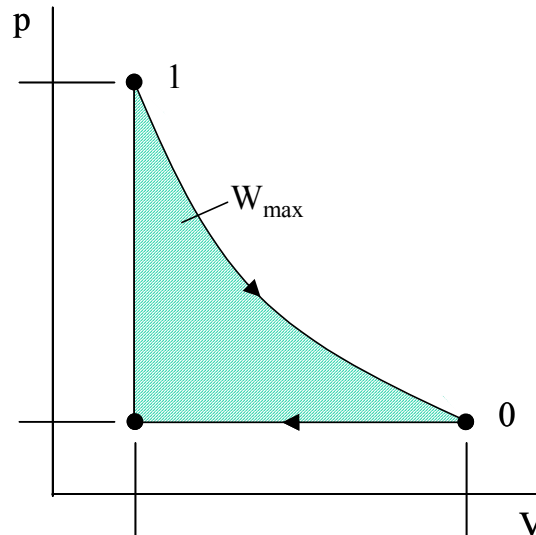


Figura 1.6.- Trabajo realizado por la expansión de un gas de fotones desde un estado 1 a un estado 0 (área sombreada)

Si a la radiación se le permite expandirse reversible y adiabáticamente del estado 1, donde $T_1 = T_s$ (temperatura de cuerpo negro de la fuente que en nuestro caso es el sol), a un estado 0, donde T_0 es la temperatura ambiente, el trabajo realizado en esta expansión va a ser el máximo posible y va a venir dado por la expresión [Kreith y Bohm, 1993]:

$$W_{\max} = \int_1^0 p dV - p_0 (V_0 - V_1) \quad (1.45)$$

Realizando la integral de la expresión (1.45) con ayuda de las ecuaciones (1.42) y (1.44), se obtiene:

$$\int_1^0 p dV = \int_1^0 cte V^{-4/3} dV = p_1 V_1^{4/3} \left[\frac{V^{-1/3}}{-1/3} \right]_1^0 = a T_1^4 V_1 \left[\frac{V_1^{1/3}}{V_1^{1/3}} - \frac{V_1^{1/3}}{V_0^{1/3}} \right] = a T_1^4 V_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \quad (1.46)$$

ya que de la expresión (1.44) se deduce que:

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_0^3}{T_1^3} \quad (1.47)$$

Resolviendo el segundo término de la Ecuación (1.45) se obtiene:

$$-p_0 (V_0 - V_1) = \frac{a}{3} T_0^4 V_1 \left(1 - \frac{V_0}{V_1}\right) = \frac{a}{3} T_0^4 V_1 \left(1 - \frac{T_1^3}{T_0^3}\right) = \frac{a}{3} T_1^4 V_1 \left(\frac{T_0^4}{T_1^4} - \frac{T_0}{T_1}\right) \quad (1.48)$$

Y por lo tanto el máximo trabajo que se puede obtener va a venir dado por la siguiente expresión:

$$W_{\max} = a T_1^4 V_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) + \frac{a}{3} T_1^4 V_1 \left(\frac{T_0^4}{T_1^4} - \frac{T_0}{T_1}\right) = a T_1^4 V_1 \left(1 - \frac{4}{3} \frac{T_0}{T_1} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_0}{T_1}\right)^4\right) \quad (1.49)$$

1.6 REFERENCIAS CAPÍTULO 1

- Batiles, F.J.; Barbero, F.J.; López, G.; Pérez, M.; Rodrigo, F.S.; Rubio, M.A. "Radiación solar y aspectos climatológicos de Almería, 1990-1996". *Monografías Ciencia y Tecnología*. Univ. de Almería, (1998).
- Boyd, Robert W. "Radiometry and the detection of optical radiation". *Wiley Series in Pure and Applied Optics*. Jonh Wiley & Sons, Inc. (1983).
- Collares-Pereira, M.; Rabl, A. "The average distribution of solar radiation-correlation between diffuse and hemispherical". *Solar Energy* **22**, pp. 155-166, (1979).
- Coppolino, S. "New correlation between Clearness Index and Relative Sunshine". *Renewable Energy* **4**(4), pp. 417-423, (1994).
- Coulson, K.I. "Solar and Terrestrial Radiation". Ed. Academic Press (1975).
- Cruz, A. "Magnitudes Radiométricas y Fotométricas". *Óptica Pura y Aplicada*, **13** (1980)
- Feagle, R.G. y J.A. Bussinger, J.A. "An Introduction to Atmospheric Physics". Ed. Academic Press (1963).
- Fligge, M; Solanki, S.K.; Unruh, Y.C.; Fröhlich, C.; Wehrli, Ch. "A Model of Solar Total and Spectral Irradiance Variations". *Astronomy and Astrophysics*, **335**, pp. 709-718, (1998).
- Fröhlich, C.; Lean, J. "Total Solar Irradiance Variations: The Construction of a Composite and its Comparison with Models". *Proceedings IAU Symposium 185: New Eyes to See*

- Inside the Sun and Stars*. F.L.Deubner, Ed., Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, pp. 89-102, (1998).
- Fröhlich, C. "Total solar irradiance since 1978". *Adv. Space Res.*, (2001) in press.
- Goswami, Y; Reith, F.; Kreider, J.F. "Principles of Solar Engineering". Taylor & Francis Eds. Philadelphia, PA, (2000).
- Goody, R.M. y Y. L. Yung "Atmospheric Radiation: Theoretical Basis". Ed. Oxford University Press (1989).
- Gribik, J.A. y Osterle, J.F. "The Second Law Efficiency of Solar Energy Conversion". *Journal of Solar Energy Engineering*. Vol. **106**, pp. 16-21 (1984).
- Hay, J.E. "Satellite based estimates of solar irradiance at the earth's surface: I. Modelling approaches". *Renewable Energy* **3**, pp. 381-393, (1993).
- Hay, J.E.; Hanson, K.J. "Evaluating the solar resource: a review of problems resulting from temporal, spatial and angular variations". *Solar Energy* **34**(2), pp. 151-162, (1985).
- Howell, J.R.; Siegel, R. "Thermal Radiation Heat Transfer". New York: McGraw-Hill Book Co. (1992).
- Iqbal, M. "Correlation of average diffuse and beam radiation with hours of bright sunshine". *Solar Energy* **23**, pp. 169-173.
- Iqbal, M. "An Introduction to Solar Radiation". Ed. Academic Press (1983).
- Johnson, F. "Solar constant". *J. Meteorol.* Vol. **11**, pp. 431, (1954).
- Kabelac, S.; Drake, F.-D. "The Entropy of Terrestrial Solar Radiation". *Solar Energy*. Vol. **48**, No. 4, pp. 239-248 (1992).
- Klucher, T.M. "Evaluation of models to predict insolation on tilted surfaces". *Solar Energy*, **23**, No. 2; pp. 111-114, (1979).
- Kondratyev, K.Y. "Radiation in the Atmosphere". Ed. Academic Press (1969).
- Kreith, F.; Bohm, M. "Principles of Heat Transfer", 5th ed. St. Paul, MN: West Publishing Co., (1993).
- Landsberg, P.T. "Non-Black-Body Radiation". *Thermodynamics*, pp. 291-303. Interscience Publishers (1991).
- Liou, K.N. "An Introduction to Atmospheric Radiation". Ed. Academic Press, Inc, (1980).
- Liu, B.Y.H.; Jordan, R.C. "The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse and total solar radiation". *Solar Energy*, **4**, pp. 1-19, (1960).

- Liu, B.Y.H.; Jordan, R.C. "Daily insolation on surfaces tilted toward the equator". *Trans. ASHRAE*, **67**, pp. 526-541, (1961).
- Liu, B.Y.H.; Jordan, R.C. "Availability of solar energy for flat-plate solar heat collectors". *Low Temperature Engineering of Solar Energy*, chap. 1. New York: ASHRAE.
- Marty, Ch.; Philipona, R. "The Clear-Sky Index to separate Clear-Sky from Cloudy-Sky Situations in Climate Research". *Geophysical Research Letters*, 27, No. 17; pp. 2649-2652, (2000).
- Moynihan, P.I. "Second-Law Efficiency of Solar-Thermal Cavity Receivers". Informe DOE/JPL-1060-65. Jet Propulsion Laboratory (1983).
- Petela, R. "Exergy of Solar Radiation". *Journal of Heat Transfer*, pp. 197-192. (1964).
- Robinson, N. "Solar Radiation". New York: Elsevier Publ. Co., (1966).
- Sparrow, E.M.; Cess, R.D. "Radiation Heat Transfer". Belmont, CA: Wadsworth Publ. Co., (1978).
- Spencer, J.W. "Fourier series representation of the position of the sun". *Search* **2**, 172, (1971).
- Temps, R.C.; Coulson, K.L. "Solar radiation incident upon slopes of different orientations". *Solar Energy* **19**(2), pp. 179-184, (1977).
- Thekaekara, M.P. "Solar energy outside the Earth's atmosphere". *Solar Energy* **14**, pp. 109-127, (1973).
- Voeikov Main Geophysical Observatory. "Worldwide Daily Solar Radiation". *Internet*: <http://www.mgo.rssi.ru>, (1999).
- Weinstein, M.A. "Thermodynamic Limitation on the Conversion of Heat into Light". *Journal of the Optical Society of America*. Vol. **50**, No. 6, pp. 597-602 (1960).
- Willson, R.C.; Hudson, H.S.; Fröhlich, C.; Brusa, R.W. "Long Term Downward Trend in Total Solar Irradiance". *Science* **234**, 1114, (1986).

Capítulo 2

TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EN AGUA

2.1 PROBLEMÁTICA GENERAL DE RESIDUOS

Una de las características, generalmente olvidada, que mejor define la sociedad actual en lo que se entiende por países desarrollados es la producción de residuos. Prácticamente no hay actividad humana alguna que no genere residuos existiendo además una relación directa entre el nivel de vida de una sociedad o país y la cantidad de residuos generados. Aproximadamente, el 23% de la población mundial vive en países desarrollados, consume el 78% de los recursos y produce el 82% de los residuos [Blanco y Malato, 1996]. Además se ha de resaltar que el volumen de residuos crece de forma exponencial con respecto al nivel de industrialización de un país. Existen actualmente registradas unos cinco millones de sustancias conocidas de las que aproximadamente 70.000 son ampliamente usadas en todo el mundo, estimándose en unas 1.000 las nuevas sustancias químicas que cada año son incorporadas a la lista. Dado que el 80% de la población mundial actualmente se encuentra en países o áreas no desarrolladas industrialmente, la dimensión global que puede alcanzar el problema de los residuos en un futuro requiere un desarrollo urgente de nuevos procesos y tecnologías que, por una parte, reduzcan o eliminen completamente la generación de residuos o, por otra, permitan la eliminación o reciclado de forma medioambientalmente benigna de aquellos residuos cuya generación no pueda evitarse.

Según la legislación vigente, se define residuo como "todo material resultante de un proceso de fabricación, transformación, utilización, consumo o limpieza, cuando su poseedor o productor lo destina al abandono". Entre dichos residuos, los más preocupantes

son los denominados no biodegradables o persistentes ya que, en caso de no recibir un tratamiento específico para su destrucción o inertizado, pueden acabar vertidos sobre el medio ambiente donde pueden producir una serie de daños muy diversos que van desde el deterioro o desaparición de un entorno determinado hasta la alteración de la salud de los individuos que viven en dicho entorno.

La legislación española, sin embargo, no define los residuos no biodegradables, sino un concepto más amplio que es el de "Residuo Tóxico y Peligroso". Según la Ley 20/1986, de 14 de mayo, Básica de Residuos Tóxicos y Peligrosos, este tipo de residuos se los define como "aquellos materiales sólidos, pastosos, líquidos, así como gaseosos contenidos en recipientes, que siendo resultado de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo, su productor destine al abandono y contengan en su composición alguna de las sustancias o materias que figuran en el anexo de la Ley o en las revisiones sucesivas que pueda tener la Directiva de la CE, en cantidades o concentraciones tales, que representen un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente y necesiten de un proceso de tratamiento o eliminación especial". La misma Ley indica que un residuo tendrá la consideración de tóxico y peligroso cuando cumpla alguna de las siguientes condiciones:

1. Punto de inflamación menor o igual a 55° C.
2. Características de corrosividad:
 - Residuo acuoso: $2 < \text{pH} < 12,5$
 - Residuo líquido que corroe más de 6,35 mm/año de acero a 55° C
 - Por inhalación o contacto durante 15 minutos causa graves daños a tejidos humanos.
3. Características de reactividad:
 - Inestabilidad y cambios violentos sin detonación
 - Reacciona violentamente con el agua
 - Forma mezclas potencialmente explosivas con agua
 - En contacto con agua o aire húmedo desprende gases inflamables y/o tóxicos
 - Contener cianuros, sulfuros y otros que, sometidos a pHs en el rango entre 2 y 12,5 genere gases tóxicos
 - Detonar bajo fuentes energéticas de incineración si se calienta bajo confinamiento
 - Detonación o reacción explosiva en condiciones normales de presión y temperatura
4. Contener productos cancerígenos en más de un 0,01% de acuerdo con la TARC.
5. Contener sustancias cancerígenas, mutagénicas o teratogénicas.
6. Toxicidad
 - Oral: $< 200 \text{ mg/l}$, en rata (DL50)

- Contacto con piel: < 400 mg/l, en rata o conejo (DL50)
 - Inhalación: 2 mg/l, durante 4 horas en rata (CL50)
7. Toxicidad de los lixiviados
- *Photobacterium phosphoreum*, < 3.000 mg/l
 - *Daphnia Magna*, < 750 mg/l

En la actualidad, la disposición vigente en España es la Ley 10/98 de Residuos, que derogó las anteriores leyes sobre Residuos Sólidos Urbanos y Residuos Tóxicos. Sin embargo, una parte del reglamento de la Ley de Residuos Tóxicos aún está vigente. Un nuevo Reglamento se encuentra actualmente en fase de preparación.

Una gran parte de este tipo de residuos son generados en solución acuosa y, debido a su propia naturaleza de no biodegradabilidad, los procesos de tratamiento biológico (los más comúnmente utilizados) no tienen ninguna acción sobre ellos por lo que, si no hay ningún tratamiento específico adicional, acaban vertidos sobre el medioambiente. La presencia de este tipo de contaminantes en disolución acuosa resulta especialmente problemática ya que el residuo no puede ser almacenado indefinidamente (como ocurre con algunos residuos sólidos) y tiene la particularidad de que pequeños volúmenes de agua pueden contaminar, a su vez, a otros volúmenes de agua mucho mayores. También es destacable que un amplio rango de compuestos pueden transformarse, a su vez, en sustancias potencialmente peligrosas durante el proceso de tratamiento de agua potable y particularmente por la cloración, como es el caso de los compuestos precursores de la formación de clorocarbonados [Marhaba, T.F y Washington M.B., 1998].

Como consecuencia de todo ello, durante la década de los 80, más de 700 compuestos específicos, todos ellos probados o potencialmente peligrosos, fueron identificados en cauces y conducciones de agua potable en Europa y Estados Unidos. La situación de los cauces de aguas subterráneas supone también un importante problema potencial a medio y largo plazo debido a que, con el tiempo, se producen migraciones y la consiguiente aparición de los contaminantes tras la entrada inicial de una sustancia contaminante.

Las técnicas disponibles para el tratamiento de residuos en general son muy diversas. En algunos casos se aplica únicamente una inertización del residuo y su traslado posterior a un vertedero controlado donde se almacena de forma segura para evite la posible filtración de los contaminantes. Otra posibilidad es el transporte de residuos a una planta de incineración. Este procedimiento, además de necesitar un importante aporte energético para llevar a cabo el proceso, tiene el problema de que, si no está perfectamente controlado, puede arrojar a la atmósfera emisiones de componentes no destruidos y compuestos tóxicos, lo que ha causado que la incineración sea una fuente de controversia continua. Por

otro lado, la incineración es muy cara y requiere largas distancias de transporte de los residuos a una instalación central [Dempsey Cl. R. and Oppelt E.R., 1993; Kakko R. y col., 1995; Steverson E.M., 1991].

2.2 CONTAMINACIÓN DE LAS AGUAS: PARÁMETROS GENERALES

El volumen total de agua en el mundo permanece constante, cambiando únicamente su calidad y disponibilidad. El agua está constantemente reciclándose, en un sistema conocido como ciclo del agua o ciclo hidrológico, dentro del cual el agua está en continuo movimiento, provocado por la energía solar. El Sol provoca la evaporación de los océanos, lo que forma las nubes y las precipitaciones. La evaporación también tiene lugar en lagos, ríos y suelo, donde las plantas contribuyen con cantidades significativas de agua por evapotranspiración.

Aunque el 80% de las precipitaciones vuelven a caer en los océanos, el resto cae sobre tierra. Es esta agua la que rellena el suelo y los acuíferos subterráneos, alimenta los ríos y lagos y provee todo el agua necesaria para plantas, animales y los seres humanos. Al tratarse de un ciclo continuo, el agua puede considerarse como una fuente renovable.

Los suministros de aguas provienen por lo tanto de dos fuentes principales dentro del ciclo del agua: aguas superficiales y aguas subterráneas. El término “aguas superficiales” describe en general cualquier tipo de agua que se encuentra discurriendo o estancada en la superficie. Es el caso de los arroyos, ríos, estanques, lagos y embalses y se originan por una combinación de distintas procedencias: escorrentías superficiales, precipitación directa, manto intermedio y descarga de la capa freática.

La calidad del agua superficial es un factor importante, necesitando normalmente un tratamiento complejo y caro antes de ser suministrada a los consumidores. Esta complejidad y costo de tratamiento se incrementa al mismo tiempo que la calidad del agua se deteriora por los vertidos realizados en la cuenca de captación, de forma que se deben extremar las precauciones para que la calidad del agua esté protegida.

En cuanto a las “aguas subterráneas”, en el caso de España, suponen alrededor del 25% del total del agua suministrada. Económicamente, y en condiciones normales de profundidad, este tipo de agua es mucho más barata ya que está disponible en el punto de demanda a un relativo bajo costo y no requiere la construcción de embalses o canales y, excepto en limitadas áreas donde los acuíferos han sido afectados por la contaminación, no suele presentar mayores problemas.

Según la Carta del Agua, “la polución consiste en una modificación, generalmente provocada por el hombre, de la calidad del agua, haciéndola impropia o peligrosa para el consumo humano, la industria, la agricultura, la pesca, las actividades recreativas, así como para los animales domésticos y la vida animal”. La contaminación de las aguas puede ser de dos tipos:

- Natural, originada por el arrastre de materias en suspensión o por dilución de componentes que existen en su recorrido, constituyendo un problema que, generalmente, suele ser fácil de solventar.
- Producida por la actividad humana, tanto agrícola, industrial y el propio uso del hombre. La eliminación de este tipo de contaminación es más complicada y difícil de alcanzar tanto técnica como económicamente.

El conocimiento de la naturaleza de un agua residual resulta esencial para poder abordar cualquier tipo de iniciativa dirigida a la recogida, tratamiento y evacuación de cualquier tipo de agua contaminada. Los parámetros que determinan la naturaleza de esta contaminación pueden ser de tres tipos: físicos, químicos y microbiológicos [Nemerow, 1991].

Parámetros físicos

- **Contenido en sólidos.** Es una de las características físicas más importantes de un agua residual. La naturaleza de estos sólidos es muy variable siendo una mezcla compleja de elementos minerales y orgánicos. La cantidad de sólidos no sólo es importante por sí misma sino también por la forma en que se encuentren, puesto que dará una idea del tratamiento que habrá que realizar para su eliminación. Se diferencia entre:
 - *Sólidos totales.* Analíticamente se definen como toda materia que queda como residuo de evaporación a 105°C.
 - *Sólidos en suspensión.* Incluyen los sólidos sedimentables que se depositan por gravedad y que representan una media aproximada de la cantidad de fango que se eliminará mediante sedimentación en un decantador primario. Son fáciles de tratar y su presencia indica una gran polución.
 - *Sólidos no sedimentables.* Se compone de sólidos coloidales y disueltos. No se pueden eliminar por sedimentación, requiriendo una coagulación u oxidación biológica. Están compuestos por moléculas orgánicas e inorgánicas e iones que se encuentran presentes en disolución verdadera en el agua.

- **Temperatura.** Es un factor muy importante, pues es determinante en la vida acuática, en las reacciones químicas y en la aplicación del agua a distintos procesos. Es una contaminación típica de de las industria (centrales eléctricas, siderurgia, industria química, destilerías, etc.).

Parámetros químicos

Los contaminantes químicos comprenden tanto productos orgánicos como inorgánicos. El aspecto fundamental resultante de la contaminación por compuestos orgánicos es la disminución de oxígeno disuelto como consecuencia del consumo para los procesos de degradación biológica de dichos compuestos. En el caso de la contaminación por compuestos inorgánicos, el resultado más importante es su efecto tóxico.

- **Materia orgánica.** Desde el punto de vista de la caracterización de las aguas residuales para su posterior depuración se suele evitar el estudio pormenorizado de la materia orgánica que existe en ellas; en lugar de ello, se utilizan unas medidas que dan idea del oxígeno necesario para su estabilización.
 - *Demanda bioquímica de oxígeno (DBO):* es el más ampliamente empleado y mide la cantidad de oxígeno consumida, durante un tiempo determinado y a una temperatura dada, para descomponer por oxidación bacteriana, todas las materias orgánicas biodegradables contenidas en el agua.
 - *Demanda química de oxígeno (DQO):* con este parámetro se determinan la capacidad de un efluente para consumir oxígeno, debido a los elementos reductores que lleva. La DQO de un agua es mayor que la DBO porque es mayor el número de compuestos que pueden oxidarse por vía química que biológica.
 - *Carbono Orgánico Total (COT):* parámetro que mide la cantidad total de carbono orgánico que hay en una muestra determinada de agua residual.
- **Nutrientes.** Son las especies utilizadas como alimento en el desarrollo de los microorganismos. Aunque este nombre abarca a un gran número de especies, el nombre se utiliza casi siempre para indicar las distintas formas de nitrógeno y fósforo, que son los que encuentran en mayor cantidad.
- **pH.** En los vertidos industriales existen ácidos y bases que modifican ampliamente el pH de las aguas. La medida del pH por sí misma no indica si el agua está o no contaminada, ya que un agua residual puede estar muy contaminada y tener pH neutro. El margen adecuado para el tratamiento biológico de un agua está en el intervalo 6,5-8,5. Otros intervalos no son tolerados por los microorganismos.

- **Aceites y grasas.** Su presencia en las aguas puede ser debida a restos orgánicos sobre todo si son vertidos urbanos, o a aceites de procedencia mineral que son los más comunes en la industria, como los aceites lubricantes, queroseno, materiales bituminosos. En su mayoría, los aceites y grasas flotan sobre las aguas extendiéndose sobre la superficie creando películas que afectan a la actividad biológica de las aguas ya que impiden la disolución del O₂ atmosférico en el agua y por tanto la respiración de los organismos que viven en ellos.
- **Compuestos tóxicos.** Por su toxicidad ciertos cationes y aniones son de gran importancia en el tratamiento y vertidos de las aguas residuales. Entre los primeros se encuentran los metales pesados y entre los segundos, los compuestos cianurados y cromatos, presentes en ciertos vertidos industriales.
 - *Metales pesados.* La presencia de los mismos en las aguas es motivo de preocupación, principalmente por su efecto tóxico y su capacidad de bioacumulación en la cadena trófica. Algunos metales son esenciales para la vida (Fe, Mn, Co, Cu, Zn) y sólo son tóxicos a altas concentraciones. El resto (Hg, Cd, Cr, etc.) son metales no esenciales y a bajas concentraciones ya pueden tener efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud.
 - *Aniones.* Este grupo es típico de contaminantes asociados a los vertidos industriales. Cabe destacar por su toxicidad el cromato y los cianuros.
 - *Materia orgánica biodegradable.* Son las sustancias relacionadas con la DBO, cuando existen en gran cantidad el consumo de oxígeno disuelto es mayor que el que se pueda redissolver de la atmósfera y el generado por fotosíntesis, pudiendo llegar a crearse una ausencia total de oxígeno.
 - *Materia orgánica refractaria.* Formada por los compuestos no degradables biológicamente. La mayoría de estos compuestos son de origen industrial (disolventes, derivados policíclicos clorados, aromáticos, pesticidas, etc). Estos compuestos además de su toxicidad directa sobre el medio consumirán oxígeno en su degradación química, ocasionando los mismos efectos que en el caso de la materia biodegradable.

Parámetros biológicos

El agua puede contener microorganismos de muchas clases, algunos de ellos perjudiciales para la salud por ser causantes de enfermedades. Los tipos de microorganismos más abundantes en las aguas residuales son las bacterias, los protozoos y los virus.

2.3 TÉCNICAS DE TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EN AGUA

Hoy día resulta bastante evidente que el agua es un recurso natural preciado y escaso cuyo cuidado constituye, además, una de las principales preocupaciones sociales. Como consecuencia, las normativas legales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr una mayor y mejor depuración de las aguas, como indica la reciente aprobación de una Directiva Marco sobre el agua a nivel Europeo [Comisión Europea, 2000a]. Esto lleva a su vez aparejada la necesidad de su adecuado uso y reciclaje [Comisión Europea, 1998].

El objetivo de cualquier tratamiento de contaminantes en agua es siempre el mismo: eliminar ciertos contaminantes, normalmente mezclas complejas de compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en un efluente de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. El mayor énfasis siempre ha sido puesto en una lista determinada de contaminantes. La primera de estas listas surgió a finales de los años 70 en Estados Unidos como consecuencia de la aparición creciente de contaminantes en aguas destinadas al consumo humano; debido a ello, la Agencia de Protección Medioambiental Norteamericana (EPA) centró su preocupación en 129 sustancias y elementos derivados de 65 clases distintas de contaminantes [Callahan, M.A. y col., 1979]. Estos "contaminantes prioritarios" eran, en su gran mayoría, sustancias orgánicas. Otras listas de contaminantes han sido publicadas por las Naciones Unidas [UNEP, 1999]. La última de estas listas ha sido recientemente publicada por la Comisión Europea [Comisión Europea, 2001] y hace referencia a un total de 33 sustancias o familias de compuestos.

Para estudiar los posibles tratamientos que hay que dar a un determinado efluente, lo primero que se ha de realizar es la caracterización del mismo, tanto en las materias contaminantes que pueda contener, como en los componentes mayoritarios que, aunque no sean tóxicos, pueden tener mucha influencia a la hora de decidir el tratamiento adecuado. También será necesario conocer el caudal del mismo, así como las posibles oscilaciones tanto en caudal como en composición, que puedan producirse. Para poder realizar una evaluación precisa se debe de contar, al menos con los siguientes datos de partida:

- Caudal ($m^3/día$): promedio, mínimo y máximo
- Origen de los diferentes vertidos: porcentaje, procesos de producción, tiempos de operación de los mismos, etc.
- Composición de todos y cada uno de los diferentes vertidos.
- Límites de vertido del efluente.
- Disponibilidad del agua, precio y posibilidad (o necesidad) de reutilización.

Los problemas del tratamiento de los efluentes contaminados pueden resolverse de varias maneras [Eckenfelder, 1989]:

- Reciclando el agua después de eliminar los contaminantes del efluente mediante las diversas técnicas existentes.
- Intercambiando residuos. Se trata de establecer una base de datos de los residuos producidos por diferentes industrias cercanas entre sí de manera que el residuo de una pueda ser materia prima en el proceso de otra.
- Minimizando los efluentes o no produciéndolos, a través del cambio de las especificaciones de los productos o cambiando el proceso de producción, de tal manera que que implique la generación de efluentes menos contaminantes.
- Segregando determinados efluentes con características especiales y tratándolos por separado antes de ser mezclados con el resto.
- Concentrándolos y llevándolos a una planta centralizada de tratamiento de residuos.

<u>Tratamientos Físicos</u>	<u>Tratamientos Químicos</u>
Arrastre mediante aire	Estabilización química
Absorción por carbón	Catálisis
Centrifugación	Clorolisis
Destilación	Electrólisis
Electrodiálisis	Hidrólisis
Evaporación	Descarga de microondas
Filtración	Neutralización
Floculación	Oxidación
Flotación	Ozonolisis
Cristalización por congelación	Fotólisis
Intercambio iónico	Precipitación
Destilación por vapor	Reducción
Adsorción en resina	<u>Tratamientos Biológicos</u>
Osmosis inversa	Lodos activados
Sedimentación	Lagunas aireadas
Extracción líquido-líquido	Digestión anaeróbica
Arrastre mediante vapor	Compostaje
Ultrafiltración	Tratamiento enzimático
	Filtros percoladores
	Balsa de estabilización

Tabla 2.1.- Técnicas convencionales de tratamiento de contaminantes en agua

En la actualidad se tiende claramente hacia el “vertido cero”, reciclando todo lo que sea posible y reutilizando el agua en la misma planta. En algunos casos quedarán una serie de soluciones concentradas, lodos y residuos sólidos que deberán ser enviados a una planta centralizada de tratamiento de residuos, que será la encargada de tratarlos o de llevarlos a un depósito de seguridad. Al producir una elevada concentración de los efluentes, se abaratan los costes de transporte y, por otra parte, la recuperación y/o eliminación de las sustancias presentes en los concentrados se hace a más bajo coste, debido a la economía de escala.

Los procesos y tecnologías de que se dispone en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos [Metcalf y Eddy, 1998; Cheremisinoff, 1995]. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia en la actualidad se pueden dividir en tres grandes grupos: tratamientos físicos, químicos y biológicos. Entre las técnicas convencionales, las más habituales son las que se relacionan en la Tabla 2.1. Sin embargo, y como norma general, los diferentes tratamientos existentes se dividen en los siguientes grupos generales:

- Tratamientos naturales
- Tratamientos primarios
- Tratamientos secundarios
- Tratamientos terciarios

Actualmente, en la mayoría de los casos sólo se utilizan los tratamientos primarios y secundarios, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes, pero con los cuales generalmente no se cumple la normativa vigente, cada vez más estricta como se ha comentado anteriormente. La tendencia es hacia la utilización cada vez mayor de tratamientos terciarios, tanto para cumplir la normativa, como para lograr un reciclado cada vez mayor del agua utilizada, que es el gran tema del futuro.

Se describen a continuación sucintamente las principales técnicas de tratamiento según la clasificación anterior.

a) Sistemas de Tratamiento Naturales

Estos sistemas de tratamiento no suelen ser muy utilizados en el caso de aguas residuales industriales debido a que requieren unas condiciones de contaminación muy específicas, debiendo tener los vertidos de partida unas condiciones comparables a los urbanos. Sin embargo son muy utilizados debido a su bajo coste y su naturaleza ecológica.

- El filtro verde. Se trata de un terreno cubierto de cultivos agrícolas, o plantaciones forestales, sobre el que se vierten periódicamente aguas residuales con el fin de conseguir su depuración mediante la acción conjunta del suelo, microorganismos y plantas, mediante una triple acción física, química y biológica. Tanto los cultivos a utilizar como los contaminantes a tratar deben de ser muy específicos para que el proceso funcione correctamente.
- Lagunaje. El concepto de lagunaje o lagunas de estabilización se aplica a cualquier estanque, o grupo de estanques, diseñado para llevar a cabo un tratamiento biológico. Pueden ser anaerobias o aerobias, facultativas, de maduración, etc.

b) Sistemas de Tratamiento Primarios

Se incluyen en este grupo aquellos procesos o conjunto de procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión que existan en el agua a tratar [Judson, 1971]. Se suelen incluir procesos como:

- Decantación. Consiste en la eliminación de los sólidos en suspensión por diferencia de densidad, de forma que las partículas más pesadas que el agua son separadas por la acción de la gravedad. Los decantadores pueden ser tanto estáticos como dinámicos, pudiendo estos últimos presentar multitud de configuraciones.
- Homogeneización. Con la homogeneización, proceso que normalmente se realiza mediante agitación, se elimina la sobrecarga del sistema de tratamiento causada por vertidos intermitentes o elevadas concentraciones puntuales, consiguiendo de esta manera reducir la unidad de tratamiento al obtener caudales y concentraciones más homogéneas.
- Cribado o filtrado. Se emplea para la reducción de sólidos de gran tamaño presentes en el agua. Se realiza normalmente mediante rejillas o filtros de diferente tamaño en función de los sólidos a retirar.
- Coagulación-floculación. Tratamiento que persigue la eliminación de partículas coloidales existentes en el agua. Para ello primero se desestabilizan dichas partículas coloidales mediante la adición de reactivos químicos que reciben el nombre de coagulantes, tras lo cual las partículas ya pueden unirse o agregarse. Este proceso es favorecido con la adición de compuestos floculantes que dan lugar a flóculos de mayor tamaño y densidad que precipitan con rapidez. Los procesos de coagulación-floculación están regidos sobre todo por el pH, los tiempos de contacto y el tipo de partículas.

- Precipitación. Consiste en la formación de compuestos insolubles a partir de los elementos que se quieren eliminar, mediante la adición de reactivos apropiados. Se emplea principalmente para la eliminación de metales pesados aunque también sirve para algunos aniones como fluoruros y fosfatos.
- Neutralización. Se trata de un ajuste de pH que se realiza antes de la descarga al mesio receptor (pH usualmente comprendido entre 5,5 y 9) o bien antes de un tratamiento biológico o químico (para asegurar una actividad biológica óptima el pH debe estar comprendido entre 6,5 y 8,5).

c) Sistemas de Tratamiento Secundarios

Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en dos grandes grupos:

- Procesos aerobios. Se realizan mediante la acción de microorganismos aerobios o facultativos que, en presencia de oxígeno, son capaces de metabolizar la carga orgánica, sintetizando materia celular y oxidando el carbono a CO₂. Se emplea en aguas con carga orgánica no muy elevada (< 500 mg DBO/L).
- Procesos anaerobios. Presentan un gran interés ya que, además de su función intrínseca de eliminación de materia orgánica, producen metano que es un gas con importante potencial energético. Este proceso consiste en la degradación de materia orgánica, en ausencia de oxígeno y por medio de bacterias específicas, a productos gaseosos o biogas y otros productos normalmente inorgánicos y compuestos no biodegradables [Speece y Richard, 1983]. El biogas contiene un alto porcentaje de metano (50-70%). Se emplea para efluentes con alta carga orgánica (mataderos, cerveceras, etc.).

La aplicación de cepas puras y consorcios microbianos a la degradación de contaminantes persistentes ha sido llevada a cabo para una amplia variedad de sustratos [Torres y Mijailova, 1997]. Aunque obviamente, estos procesos no tienen ningún sentido con aquellos compuestos que, por naturaleza, son no-biodegradables, contaminantes clorados como toxafeno, aldrin, dieldrín, heptacloro y epóxido de heptacloro, 2,4-D y DDT, entre otros, han sido degradados aceptablemente utilizando procesos biológicos. En algunos casos, los porcentajes de degradación obtenidos aplicando este tipo de procesos biológicos a compuestos de elevada toxicidad han sido de hasta 97% o mineralización de hasta 79% [Bandala y col., 1998; Camacho y col., 1997; Gelover y col., 1996; Torres y col., 1999].

A pesar de estos y otros resultados alentadores, esta tecnología, en el caso de compuestos de baja biodegradabilidad y/o elevada toxicidad, presenta los inconvenientes de

requerir un elevado tiempo de proceso (alrededor de 200 horas en los ejemplos anteriores) y la necesidad de prolongadas etapas de adaptación del sistema al ambiente tóxico provocado por el contaminante. El primero de los inconvenientes es relativamente aceptable puesto que es comparable al tiempo necesario en la aplicación de procesos biológicos para la degradación de otros contaminantes menos problemáticos. El segundo, sin embargo, es un serio inconveniente puesto que involucra largos periodos de adaptación del microorganismo a las condiciones adversas que genera la presencia del contaminante en el efluente [Benefield y Randall, 1980]. Además, restringe el sistema de tratamiento a los contaminantes para los cuales se ha llevado a cabo la adaptación de la cepa, con lo que el proceso no funciona si estos cambian.

d) Sistemas de Tratamiento Terciarios

Tradicionalmente se han considerado los tratamientos terciarios como procesos de afino para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Además, los tratamientos terciarios a utilizar dependían mucho del uso posterior que iba a hacer del agua ya depurada. Sin embargo en la actualidad esto ya no es así y los tratamientos terciarios se han convertido en uso corriente y, en el caso de las aguas con contaminantes industriales, muchas veces es el único que se realiza ya que se trata, normalmente, de eliminar contaminantes muy específicos.

- Adsorción. Técnica basada en la propiedad que presentan ciertos materiales (adsorbentes) de fijar en su superficie determinados compuestos del agua residual. Este procedimiento se utiliza con compuestos como fenoles, hidrocarburos aromáticos, derivados clorados, etc., y en general en procesos en que se generan problemas de olores. El elemento más usado es el carbón activo que se emplea en forma de polvo y granular, debiéndose regenerar posteriormente o almacenar de forma controlada.
- Intercambio iónico. Proceso consistente en la sustitución de uno o varios iones presentes en el agua por otros que forman parte de una fase sólida (intercambiador), siendo esta reacción de intercambio reversible. Esta técnica es costosa por lo que sólo se utiliza para elementos tóxicos o por su alto valor para recuperarlos, como es el caso de ciertos isótopos radioactivos, mercurio, cromatos, cianuros, recuperación de oro, platino y otros metales preciosos.
- Ultrafiltración. Se trata de una técnica basada en la separación de las moléculas en función de su tamaño, utilizando para ello una membrana porosa de tamaño definido donde quedan retenidas las moléculas que no la superen. Este procedimiento se

utiliza en el tratamiento de aguas de lavado de pinturas, aceites usados, recuperación de sueros de efluentes de queserías, etc. [Belfort, 1984].

- Procesos con membrana. Técnica mediante la que se hace pasar el agua a través de membranas semipermeables para lo que se debe de aplicar una presión electrostática que venza la presión osmótica del agua a tratar. La aplicación más conocida es la ósmosis inversa, que se utiliza para recuperar metales, eliminación de sales, reciclado de aguas de procesos, etc. [Marc y Poter, 1990].
- Electrodiálisis. Proceso consistente en aplicar a efluentes con una alta carga de iones una diferencia de potencial de forma que los cationes se vayan hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo, introduciendo entre ambas membranas de diálisis selectivas (unas permeables a cationes y otras a aniones). Con esto se consigue una parte de agua con alta concentración de iones y agua dulce por otra.
- Arrastre (“stripping”). Técnica que consigue la eliminación de ciertos compuestos volátiles por medio de arrastre con gas. Puede utilizarse vapor de agua (eliminación de amoníaco) ya que la solubilidad de los gases disminuye con la temperatura, y aire a presión para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs).
- Desinfección. Se utiliza sobre todo si se pretende realizar posteriormente una reutilización del agua. Su objetivo consiste en destruir los gérmenes patógenos mediante la utilización de procesos normalmente químicos. Se emplea para ello de forma prioritaria el cloro, el ozono, etc.
- Procesos de oxidación convencionales. Estas reacciones se utilizan para modificar el estado de ciertos metales o compuestos (nitrogenados, sulfurados, cianurados, etc.), con objeto de hacerlos insolubles o no tóxicos. Así por ejemplo se utiliza el bisulfito o el sulfato ferroso en medio ácido para convertir el Cr(VI) en Cr(III), mucho menos tóxico; también se utilizan elementos oxidantes como el cloro para transformar el cianuro en cianato, compuesto no tóxico. Los oxidantes más utilizados (de menor a mayor reactividad) son: oxígeno, agua oxigenada, hipoclorito sódico, permanganato potásico, cloro, ácido hipocloroso, peróxido de hidrógeno con catalizadores (Cu^{+2} , Fe^{+2}), dióxido de cloro y ozono. Tanto el dióxido de cloro como el ozono deben de ser generados in situ, mientras que los demás pueden ser transportados.
- Procesos de oxidación avanzada. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) se abordan en detalle a partir de la siguiente sección. Estos procesos pueden constituir en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el

tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales (industrias químicas, farmacéuticas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.), que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad [Chiron y col., 2000]

2.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Solo algunas de las técnicas descritas anteriormente son válidas para el tratamiento de contaminantes persistentes en agua ya que muchos de estos compuestos se caracterizan por una alta estabilidad y/o gran dificultad para ser mineralizados totalmente [Naciones Unidas, 1999; Comisión Europea, 2000b]. Además, algunas técnicas de tratamiento terciario, como es el caso del arrastre mediante aire, la ósmosis inversa o la adsorción en carbón activo granulado, meramente transfieren los contaminantes de un medio a otro, por lo resultan necesarias otras etapas de tratamiento que destruyan realmente dichos contaminantes [Zinkus y col., 1998]. Por ello, muchas veces es necesario adoptar sistemas más efectivos que los usados en los procesos de tratamiento convencionales [Andreozzi R. y col. 1999]. Entre estos sistemas se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada, comúnmente denominados POAs (Figura 2.1), y que son aquellos procesos de tratamiento terciario que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes.

Entre los diferentes POAs, tienen un especial interés aquellos procesos que están basados en la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) ya que esta especie es fuertemente oxidante [Andreozzi R. y col., 1999; Goswami D.Y. y col., 1996; Huston P.L. y Pignatello, 1999; Legrini O. y col., 1993; Rajeshwar K., 1996], debido a su elevado potencial de oxidación (Tabla 2.2). Aunque existen otros procesos de oxidación avanzada, como la oxidación por vía húmeda o los procesos de incineración (Figura 2.1), nos vamos a circunscribir únicamente a aquellos procesos que se basan en la generación de radicales hidroxilo.

Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno (Ec. 2.1) o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\cdot$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante [Buxton, y col., 1988]. Igualmente, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno.



Si bien los radicales hidroxilo tienen una elevada reactividad, sin embargo, su efectividad degradativa no siempre es elevada y pueden producir reacciones lentas con determinadas moléculas como ocurre con los compuestos clorados de cadena corta [Haag y col., 1992].

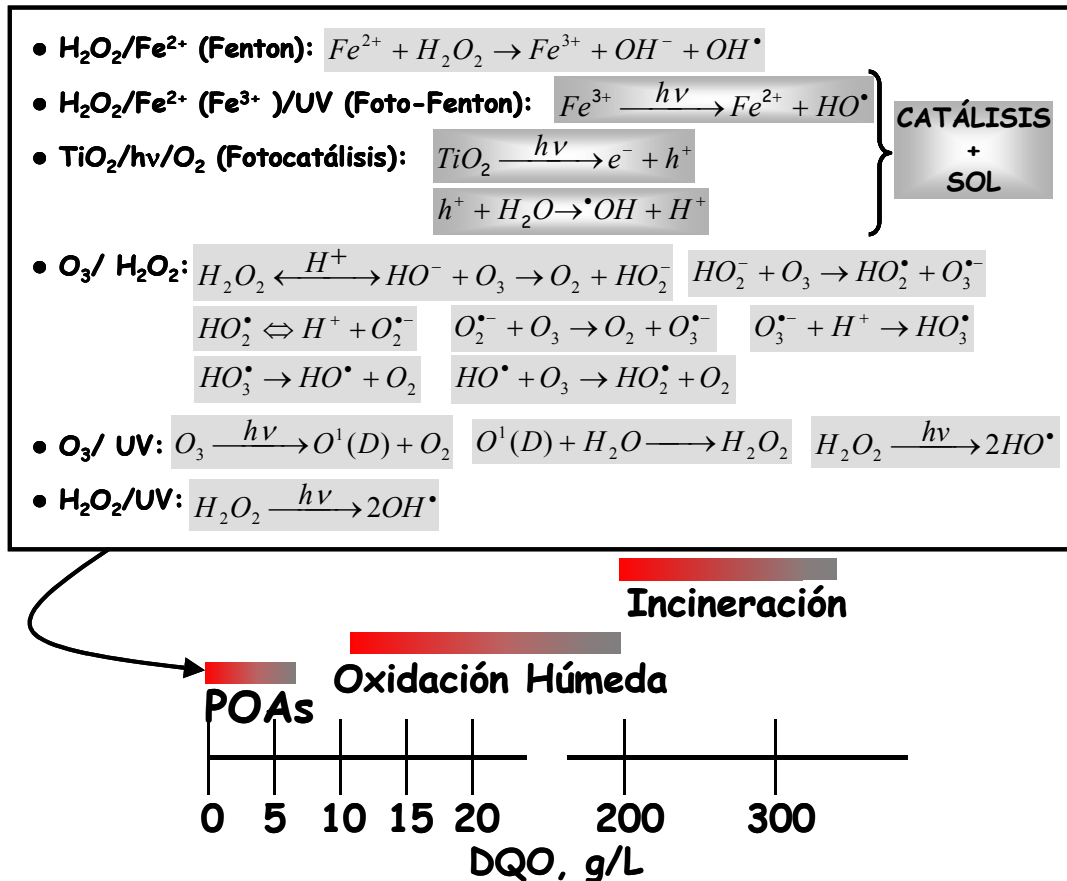


Figura 2.1.- Procesos de Oxidación Avanzada más habituales e idoneidad de los mismos para el tratamiento de aguas en función de la Demanda Química de Oxígeno (DQO).

El principal inconveniente de los POAs está en su elevado coste por el uso de reactivos caros (p.e. H₂O₂) y/o elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV) y es obvio que nunca deben utilizarse como alternativa a tratamientos más económicos, como la biodegradación. Otro aspecto importante relacionado con los POAs es su aplicabilidad en función del contenido orgánico de las aguas, expresado como DQO (Demanda Química de Oxígeno). Únicamente aguas residuales con un contenido orgánico inferior a 5 g L⁻¹ de DQO pueden ser susceptibles de ser tratadas mediante esas tecnologías, debido fundamentalmente al elevado coste de reactivos y/o energía, así como a razones de índole cinético (adsorción en catalizador, absorción de luz, consumo de oxígeno durante la

oxidación, etc). Aguas con contenidos mayores deben ser tratadas mediante otras técnicas como la oxidación húmeda y/o la incineración (Figura 2.1).

Sustancia	Potencial de Oxidación (V)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.42
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.49
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.45
Ácido hipoyodoso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 2.2.- Potencial de oxidación de algunas de las principales sustancias como oxidantes [Legrini y col., 1993]

Estos procesos están teniendo en la actualidad un importante desarrollo ya que pueden ser utilizados para el tratamiento de una gran cantidad de contaminantes industriales (procedentes de actividades químicas, agroquímicas, textiles, pinturas, etc.), que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad. Las características más positivas de los POAs pueden resumirse en las siguientes:

- Capacidad para llevar a cabo una total mineralización de los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruro, nitrato, sulfato, etc.
- Reactividad no selectiva ante la mayoría de los compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de productos de degradación tóxicos, que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación completa. Además, esta característica permite tratar aguas con diferentes contaminantes, siendo posible tratar todos simultáneamente.

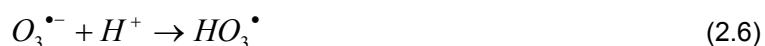
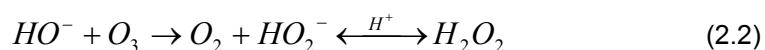
Entre los procesos que generan radicales $\cdot\text{OH}$ sin el uso de luz ultravioleta (ver Fig. 2.1) los más usuales son la ozonización y el uso conjunto de ozono y peróxido de hidrógeno. Existen también otros procesos, como el uso de peróxido de hidrógeno y

complejos de Fe(III), para la oxidación de compuestos orgánicos; algunos plaguicidas carbámicos han sido transformados en derivados de menor toxicidad con estas técnicas [Sun y Pignatello, 1993].

2.5 OZONIZACIÓN

Desde principios del siglo XX es conocida la acción desinfectante del ozono, sin embargo, es en los últimos veinte años cuando este agente químico ha adquirido una gran importancia en el tratamiento de aguas [Rice y Browing, 1981]. El ozono es un poderoso oxidante cuyo potencial de oxidación electroquímico es de 2,07 V (frente a 2,8 V del radical hidroxilo). El ozono se produce generalmente mediante una descarga eléctrica en presencia de aire u oxígeno puro. Este tipo de producción presenta un alto coste lo que dificulta su aplicación a escala industrial. La ozonización de compuestos disueltos en agua por sí misma puede constituir un proceso de oxidación avanzada en el que interviene el radical hidroxilo procedente de la descomposición de ozono catalizada por ión hidroxilo, o bien iniciada por la presencia de trazas de otras sustancias, como cationes de metales de transición [Hoigné y col., 1978].

En un proceso de ozonización hay que considerar dos posibles vías de acción oxidante: la directa debida a la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, donde se produce un amplio ataque selectivo del ozono sobre moléculas orgánicas a bajo pH y la radical derivada de las reacciones entre los radicales generados en la descomposición del ozono (radical hidroxilo) y los propios compuestos disueltos (la vía radical es potenciada a pH alcalino). Los radicales libres procedentes de la descomposición del ozono, pueden reaccionar no selectivamente con los compuestos orgánicos [Andreozzi y col., 1999].





La combinación de ambas vías para la eliminación de compuestos dependerá de la naturaleza de los mismos, del pH del medio y de la dosis de ozono, principalmente. Como ejemplo, en la Tabla 2.3 se presentan las contribuciones de la vía directa en la ozonización de tres contaminantes de diferente naturaleza: orto-clorofenol, mecoprope y atrazina.

Compuesto	pH	C ₀ (M)	P _{O₃} (Pa)	% vía directa
Ortochlorofenol	4	10 ⁻⁴	1.767	100
	7		790	100
	12		1.723	100
Mecoprope	2	10 ⁻⁴	551	100
	7		557	100
	12		557	0
Atrazina	2	5x10 ⁻⁵	1.019	0,4
	7		1.019	0
	12		1.019	0

C₀: Concentración inicial; P_{O₃}: presión parcial de ozono; Q = 50 L/h; T = 20°C

Tabla 2.3.- Porcentaje de degradación de algunos compuestos orgánicos mediante ozonización por vía directa

Los procesos de ozonización han sido ampliamente estudiados habiéndose establecido modelos cinéticos para la ozonización de múltiples compuestos y siendo numerosas las investigaciones sobre ozonización de compuestos individuales [Glaze y col., 1992; Masten y col., 1994]. Los procesos de ozonización se pueden dividir en dos etapas: una etapa inicial en la cual la velocidad de reacción es elevada, estando esta limitada principalmente por la transferencia de masa ozono-agua; esta etapa sigue una cinética de orden cero. Posteriormente se tiene una segunda etapa, donde los tiempos de reacción son mayores y la reacción se desarrolla mucho más lentamente, estando la velocidad limitada por las diferentes rutas de degradación que se producen [Glaze y col., 1989; Prado y col., 1994]. La eficiencia de la reacción es función de las sucesivas dosis de ozono que se aplican de forma continua. Las dosis típicas de ozono varían entre 3-15 mg/L en función del nivel de concentración inicial del compuesto orgánico [Do-Quang y col., 1998]. Con el fin de mejorar la liberación de radicales hidroxilo libres en el medio acuoso, el pH debe ser superior a 7 [Hoigné y col., 1976], (el pH óptimo está próximo a 9). Puesto que el ozono es poco soluble

en agua, la transferencia de masa del ozono en medio acuoso es el principal factor limitante en estos tipos de tratamiento. Este problema, suele resolverse técnicamente mediante un aumento del tiempo de reacción en el reactor o un aumento en la presión para incrementar la solubilidad del ozono.

Numerosos estudios demuestran que los distintos contaminantes orgánicos pueden tener muy diferentes comportamientos en los procesos de ozonización [Meijers y *col.*, 1995; Reynolds y *col.*, 1989]. En concreto, estos procesos han demostrado ser efectivos para la eliminación del medio acuoso de compuestos como plaguicidas organofosforados [Laplanche y *col.*, 1989; Tanaka y *col.*, 1992; Zwiener y *col.*, 1993], ácidos fenoxiacéticos [Beltrán y *col.*, 1994a; Doré y *col.*, 1978; Larson y *col.*, 1991], triazinas [Adams, y *col.*, 1992; Kearney y *col.* 1988; Lai, y *col.*, 1995], así como el herbicida fenilureico fenuron [Benítez y *col.*, 1995]. Compuestos piretroides como el permetrin se han degradado en un 65% mediante procesos de ozonólisis [Dureja y *col.* 1982] y también compuestos de diversas estructuras han sido degradados mediante procesos que combinaban ozono + Fe(III) [Klementová y Wagnerová, 1994]. Con otros compuestos, sin embargo, el ozono no ha demostrado ser efectivo; es el caso, por ejemplo, del lindano, DDT y sus derivados, HCB, α -endosulfán, etc. [Ormad y *col.*, 1994; Roche y *col.*, 1995].

2.6 SISTEMA O₃/H₂O₂

La acción directa del ozono sobre determinados contaminantes típicos del agua es ventajosa, tal y como se ha expuesto anteriormente, debido a su capacidad para degradar compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo, la ozonización en muchos casos conduce a pequeños compuestos que son refractarios al ozono, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un nuevo oxidante menos selectivo que el ozono molecular. Con este objetivo se ha investigado la conveniencia del peróxido de hidrógeno en combinación con el ozono. Esto es debido a que el sistema de oxidación combinado O₃/H₂O₂ produce mayores rendimientos de conversión que la ozonización en aquellos casos en los que la reacción directa ozono-contaminante sigue un régimen cinético lento debido a los problemas de transferencia de materia gas-líquido. En estas circunstancias resulta conveniente un proceso de oxidación avanzada como el que se puede conseguir añadiendo una pequeña cantidad de peróxido de hidrógeno a la disolución acuosa sobre la que se hace burbujear ozono [Glaze y *col.*, 1992].

El peróxido de hidrógeno en disolución acuosa se encuentra parcialmente dissociado en la especie iónica hidroperóxido, HO₂⁻ (Ec. 2.9), la cual reacciona con ozono provocando la descomposición del mismo (Ec. 2.10) y dando lugar a una serie de reacciones en cadena

con la participación del radical hidroxilo [Andreozzi y col., 1999]. De este modo el contaminante disuelto en agua es susceptible de oxidación por dos vías simultáneas: vía directa o reacción molecular con el ozono y vía radical o reacción con el radical hidroxilo.

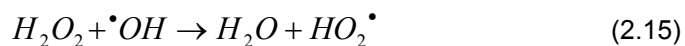


En los últimos años varios grupos de investigación han dedicado su actividad al estudio de este sistema, con objeto de determinar los casos de aplicación y las condiciones óptimas de utilización. Es el caso, por ejemplo, del estudio de la degradación mediante O_3/H_2O_2 de compuestos organoclorados como son el tricloroetileno y el tetracloroetileno [Aieta y col., 1988], que fácilmente se detectan en el agua tras el proceso de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Este estudio se ha realizado en una instalación con dimensiones de planta piloto provista de un contactor ozono-agua y un tanque desde el que se bombea el peróxido de hidrógeno. La conclusión más significativa de este trabajo es que este sistema de oxidación puede resultar económicamente rentable para la eliminación de determinados contaminantes específicos del agua, como podría ser el caso de los hidrocarburos halogenados. También se ha investigado la eliminación de hidrocarburos halogenados de aguas residuales mediante este proceso de oxidación, variando la relación másica de ambos agentes oxidantes, encontrándose como relación óptima 0,4 mg de peróxido de hidrógeno / mg de ozono [Bauman y col., 1990]. Una relación parecida (0,5 mg de peróxido de hidrógeno / mg de ozono) es obtenida en un trabajo realizado sobre la degradación de herbicidas con el grupo S-triazina [Paillard y col., 1988]. Plaguicidas triazínicos como atrazina, simazina y promazina han sido degradados utilizando la combinación O_3/H_2O_2 , observándose un aumento en la velocidad de la reacción en comparación con el uso únicamente de ozono [Yao y Haag, 1991].

Otra de las aplicaciones encontradas para este Proceso de Oxidación Avanzado es la decoloración del efluente acuoso de industrias papeleras [Murphy y col., 1993], donde se han estudiado en planta piloto la eliminación del color, compuestos organoclorados y reducción de la biotoxicidad en las aguas residuales alcalinas de una industria papeleras, obteniéndose una correlación experimental entre la pérdida de color, las dosis de ozono y peróxido de hidrógeno y el pH.

Sin embargo, uno de los campos de mayor estudio de este sistema de oxidación es la degradación de plaguicidas en agua. Estudios detallados realizados con varios plaguicidas, como lindano, mercoprop e isoproturon [Allemane y col., 1993] han permitido observar una conversión del compuesto orgánico superior al 99 % en todos los casos para unos 12 minutos de oxidación en un reactor semicontinuo al que se alimentaban unas dosis de ozono y peróxido de hidrógeno de 2,5 y 100 mg/h, respectivamente.

Con respecto a la comparación entre ozono y ozono combinado con peróxido de hidrógeno, estudios realizados sobre la degradación de mercoprop en agua [Beltrán y col., 1994b] han demostrado que si bien la adición de peróxido de hidrógeno resulta beneficiosa, dependiendo de las concentraciones, puede llegar a ser contraproducente. En diferentes experimentos en los cuales se mantenía constante la dosis de ozono y se variaba la concentración inicial de peróxido de hidrógeno se observaba, para un tiempo de reacción dado, que la velocidad de desaparición de mercoprop aumentaba al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un valor óptimo de 10^{-2} M a partir del cual se observaba un efecto negativo de la concentración de peróxido de hidrógeno sobre la velocidad de oxidación, llegando incluso, para concentraciones superiores a 10^{-1} M, a obtenerse conversiones de mercoprop más bajas que en la ozonización. La explicación de este hecho se fundamenta en que para elevadas concentraciones de peróxido de hidrógeno, la velocidad de consumo de radicales hidroxilo generados, por parte del peróxido de hidrógeno, se hace elevada no permitiendo la degradación del producto (Ec. 2.15) [Pichat y col., 1995]. El radical generado HO_2^{\bullet} es menos activo que el $^{\bullet}OH$ [Wolfrum y col., 1994]:



Otros trabajos de comparación de degradación de contaminantes por ambos métodos (O_3 y O_3/H_2O_2) [Roche y col., 1995] analizan plaguicidas como la atrazina, isoproturón, linurón, aldicarb, lindano, HCB, α -endosulfán, aldrin, malatión, metil-paratión y terbutryn.

No obstante la apreciable ventaja que pueden significar los POAs para la eliminación de contaminantes persistentes en agua, la aplicación de técnicas que utilizan solo agentes

oxidantes como el ozono o el peróxido de hidrógeno no es lo suficientemente eficiente para la eliminación de determinadas sustancias, como es el caso de la mayoría de los plaguicidas [Halmann, 1996] y, puesto que el potencial de oxidación de éstos es menor que el de su combinación con radiación UV, a menudo no son capaces de llevar a cabo la mineralización completa de los contaminantes generando residuos que podrían presentar complicaciones ambientales adicionales como alta toxicidad, persistencia, bioacumulación o biomagnificación.

2.7 REFERENCIAS CAPÍTULO 2

- Adams, C. D.; Randtke, S. J.; "Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters". *Environ. Sci. Technol.*, **26** (11), 2218-2227 (1992).
- Aieta, E. M.; Reagan, K. M.; Lang, J. S.; McReynolds, L.; Kang, J. W.; Glaze, W. H.; *Journal AWWA*, 64-72 (1988).
- Allemane, H.; Bourbigot, M. M.; Potter, T. L.; Legube, B.; "Oxidation of Selected Pesticides by the Ozone /Hydrogen Peroxide System". *11 World Ozone Congress. Vol. 1, S-3-41 – S-3-51. San Francisco (1993).*
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; "Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery". *Catalysis Today* **53**, 51-59 (1999).
- Bauman, L. C.; Stenstrom, M. K.; *Wat. Res.* **24**, 957-964 (1990).
- Belfort, G. "Synthetic Membrane Processes". Academic Press Inc. (1984).
- Beltrán, F. J.; García Araya, J. F.; Acedo, B.; "Oxidation of Mecoprop in Water with Ozone Combined with Hydrogen Peroxide". *Water Res.* **28**, 2165-2174 (1994a).
- Beltrán, F. J.; Gonzales, M.; Rivas, J.; Marán, M.; "Ozonation of Aqueous Solutions of Fenuron". *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 125-136 (1994b).
- Benfield, L.D. y Randall, C.W. "Biological Process Design for Wastewat Treatment". Prentice Hall Ic., Englewood Cliffs, (1980).
- Benítez, F. J.; Beltrán-Heredia, J.; González, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2390-2395 (1995).
- Blanco J. y S. Malato. *Tecnología de fotocatalisis solar*. Cuadernos Monográficos 31. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería. Almería, España (1996).

- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 1041-1100 (1988).
- Callahan, M.A., Slimak, M., Gbel, N. y otros. "Water Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants"; Report EPA-44014-79-029a, b, NTIS, 1979.
- Camacho, J.M., W. Joyner, R. Vermuri y B. Holderness. Proc. of the Fourth International In Situ and On-site Bioremediation Symposium. New Orleans, USA (1997).
- Cheremisinoff, Paul N. "Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology". Marcel Dekker, Inc. (1995).
- Comisión Europea. "Freshwater. A Challenge for Research and Innovation. A Concerted European Response". *European Commission*, DG XII, EUR 18098, (1998).
- Comisión Europea. "The Water Framework Directive". *Directive 2000/60/EC* del Parlamento Europeo y del Consejo (2000a).
- Comisión Europea. "Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive". *European Commission*, Directorate-General Environment, (2000b).
- Comisión Europea. "List of priority pollutants in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC". *Official Journal of the European Communities*. L 331/1, 15.12.2001, (2001).
- Chiron, S.; Fernández-Alba, A.; Rodríguez, A.; García-Calvo, E. "Pesticide chemical oxidation: State of the Art". *Wat. Res.* **34(2)**, 366-385, (2000).
- Dempsey Cl. R. y Oppelt E.R. "Incineration of Hazardous Waste: A Critical Review". *Air and Waste*, **43**, 25-73. (1993).
- Do-Quang, Z.; Duguet, J.P.; Roustan, M.; Laine, J.M. "Study of full-scale reactor performance for drinking water advanced oxidation treatment". Ozone ultraviolet light and advanced oxidation processes in water treatment; pp. 237-250, (1998).
- Doré, M.; Langlais, B.; Legude, B.; *Wat. Res.* **12**, 413-425 (1978).
- Dureja P., J.E. Casida y L. Ruzo. *Tetrahedron Letters* **23**, 5003-5004 (1982).
- Eckenfelder, W.W. "Industrial Water Pollution Control". McGraw-Hill. New York, (1989).
- Gelover S., E.R. Bandala y A. Hansen. *Proceedings of the 5th Latin American Congress on Organic Geochemistry*. Cancun, Q. Roo. México (1996).

- Glaze, W. H.; Kang, J. W.; "Advanced Oxidation Processes. Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compound with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1580-1587 (1989).
- Glaze, W. H.; Beltrán, F. J.; Tuhkanen, T.; Kang, J. W.; "Chemical Models of Advanced Oxidation Processes". *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**, 23-42, (1992).
- Goswami D.Y., D.M. Blake; *Mech. Engin.* August (1996), pp. 56
- Haag, W. R.; Yao, C. C. D.; "Rate Constant for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1005-1013 (1992).
- Halmann M.M. *Photodegradation of water pollutants*. CRC Press. New York, USA (1996).
- Hoigné, J.; Bader, H.; *Wat. Res.* **10**, 377-386 (1976).
- Hoigné, J.; Bader, H.; *ACS Symposium Series* **82**, 292-313 (1978).
- Huston P.L. y Pignatello. "Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Comercial Formulations in Water by the Photo-assisted Fenton Reaction". *J.J. Wat. Res.*, **33(5)**, 193-147, (1999).
- Judson King, C. "Separation Processes". McGraw-Hill. New York, (1971).
- Kakko R., Christiansen V., Mikkola E., Kallonen R., Smith-Hansen L. and Jorgensen K.H. "Toxic Combustion Products of three Pesticides". *J. Loss Prev. Process Ind.*, **8(2)**, 127-132, 1995.
- Kearney, P. C.; Muldoon, M. T.; Somich, C. J.; Ruth, J. M.; Voaden, D. Y.; "Biodegradation of Ozonated Atrazine as a Wastewater Disposal System". *J. Agric. Food Chem.* **36**, 1301-1306 (1988).
- Klementová S. Y D.M. Wagnerová. *Chem. Comm.* 59, 1066-1076 (1994).
- Lai, M. S.; Jensen, J. N.; Weber, A. S.; "Oxidation of Simazine: Ozone, Ultraviolet, and Combined Ozone/Ultraviolet Oxidation". *Wat. Environ. Res.*, **67**, 340-346 (1995).
- Laplanche, A.; Martin, G.; Tonnar, F; "Ozonation Schemes of Organo Phosphorus Pesticide Application in Drinking Water Treatment". *Ozone: Sci. Eng.* , **6**, 207-219 (1989).
- Larson, R. A.; Schauch, M. B.; Marley, K. A.; "Ferric Ion Promoted Photodecomposition of Triazines". *J. Agric. Food Chem.* , **39**, 2057-2062 (1991).
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.*, **93**, 671-698 (1993).

- Marc, C.; Porter, Ed. "Handbook of Industrial Membrane Technology". Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey, (1990).
- Marhaba, T.F y Washington M.B. Drinking water disinfection and by-products: history and current practice. *Advanced Environ. Res.* **2(1)**, 103-115 (1998).
- Masten, S. J.; Davies, S.H.R.; "The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters". *Environ. Sci. Technol.*, **28(4)**, 181A-185A (1994).
- Meijers, R. T. y col. "Degradation of Pesticides by Ozonation and Advanced Oxidation". *Ozone Science and Engineering.*, **17**, 673-686 (1995).
- Metcalj & Eddy. "Ingeniería de aguas residuales". Ed. McGraw-Hill, (1998).
- Murphy, J.K.; Hulsey, R.A.; Long, B.W.; Amarnath, R.K. "Use of ozono and advanced oxidation processes to remove color from pulp and paper mill effluents". Proceedings of the *Ozone World Congress*, Vol. 1, pp. S-10-24, S-10-37, (1993).
- Naciones Unidas. "Inventory of Information Sources on Chemicals. Persistent Organic Pollutants". *United Nations*, Environment Programme, Noviembre, (1999).
- Nemerow, N.L. "Industrial and Hazardous Waste Treatment". Van Nostrand Reinhold, (1991).
- Ormad, P.; Puig, A.; Sarasa, J.; Roche, P.; Martin, A.; Ovelleiro, J. L ; "Ozonation of Wastewater Resulting from the Production of Organochlorine Plaguicides Derived from DDT and Trichlorobenzene". *Ozone Science and Eng.*, **16**, 487-503 (1994).
- Paillard, H.; Brunet, R.; Doré, M.; *Wat. Res.* **22**, 91-103 (1988).
- Pichat, P.; Guillard, C.; Amalric, L.; Renard, A.; Plaidy, O.; "Assessment of the Importance of the Role of H₂O₂ and O₂^{*} in the Photocatalytic Degradation of 1,2-Dimethoxybenzene". *Solar Energy Mat. and Sol.Cells*, **38**, 391-399 (1995).
- Prado, J.; Arantegui, J.; Chamarro, E.; Esplugas, S.; "Degradation of 2,4-D by Ozone and Light". *Ozone: Sci Eng.* **16**, 235 (1994).
- Rajeshwar K.; *Chem. Ind.* June (1996), pp. 454
- Reynolds, G.; Graham, N.; Perry, R.; Rice, R. G.; "Aqueous Ozonation of Pesticides: A Review". *Ozone Sci. & Eng.* **11**, 339-382 (1989).
- Rice, R.G. y Browing, M.E. "Ozone Treatment of Industrial Wastewaters". Noyes Data Corporation. New Jersey, (1981).
- Roche, P.; Prados, M.; "Removal of Pesticides by Use of Ozone or Hydrogen Peroxide/Ozone". *Ozone Science and Engineering.* **17**, 657-672 (1995).

- Speece; Richard, E. "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment". *Env. Sci. and Tech.* Vol. **17**, No. 9, pp. 416A-427A, (1983).
- Steverson E.M. "Provoking a firestorm: waste incineration". *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1419-1427, 1991.
- Sun Y. F. y J.J. Pignatello. *J. Agric. Food Chem.* 41, 308-312 (1993).
- Tanaka, K.; Abe, K.; Sheng, C. Y.; Hisanaga, T.; "Photocatalytic Wastewater Treatment Combined with Ozone Pretreatment". *Environ. Sci. Technol.*, **26(12)**, 2534-2536 (1992).
- Torres, L.G. y P. Mijailova. *Ingeniería Hidráulica en México* 12(3), (1997).
- Torres, L.G., G. Santacruz y E.R. Bandala. En : Allema, B.C. y A. Leeson (Eds.) *Bioremediation of Nitroaromatic and Haloaromatic Compounds*. Battelle Press. Columbus, Ohio, USA (1999).
- Wolfrum, E. J. y col.; "Hydrogen Peroxide in Heterogeneous Photocatalysis". *Aquatic and Surface Photochemistry*, Helz, G. R. and Crosby, D. G. (eds.). Lewis Publisher. 451-465 (1994).
- Yao C., y W. Haag. *Wat. Res.* 25, 761-773 (1991).
- Zinkus, G.A.; Byers, W.D.; Doerr, W.W. "Identify appropriate water reclamation technologies" *Chem. Eng. Prog.*, May, 19-31, (1998).
- Zwiener, C.; Weil, L.; Niesser, R.; "Atrazine and Parathion-Methyl Removal by UV and UV/O₃ in Drinking Water Treatment". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **85**, 247-264 (1993).

Capítulo 3

PROCESOS FOTOQUÍMICOS Y FOTOCATALÍTICOS

3.1 PROCESOS BASADOS EN EL USO DE LUZ ULTRAVIOLETA

Los métodos fotolíticos y/o fotocatalíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales han de contener la energía requerida para excitar electrones específicos y formar radicales libres, dando lugar a una serie de reacciones en cadena. Estos radicales libres pueden generarse por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, originándose el radical superóxido (O_2^*), o hacia otros reactivos químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno, en cuyo caso se producen radicales hidroxilo (*OH). Los métodos basados en la acción de la luz utilizan normalmente radiación ultravioleta (UV) debido a la mayor energía de sus fotones como indica la ecuación de Planck (Ec. 3.1):

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda (λ) de la radiación; h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Se deben considerar tres aspectos fundamentales en el momento de analizar la efectividad de un determinado método fotolítico o fotocatalítico [Lemaire y col., 1982]:

- Capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar.
- Rendimiento cuántico de los mismos.
- Estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación.

El rendimiento cuántico (ϕ) se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos, existiendo propuestas de métodos de competición y métodos basados en diversos modelos de radiación para su cálculo [Esplugas y *col.*, 1983].

La radiación ultravioleta por si misma (fotólisis), no constituye un proceso de oxidación avanzada presentando además, de forma general, una baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua en comparación con otros procesos que implican la generación de radicales hidroxilo. Aún así, existen estudios basados en la generación de radiación UV de 254 nm mediante lámparas (de mercurio de baja y media presión o arcos de Xe/Hg). Atrazina, simazina, y metil-paratión son algunos ejemplos de plaguicidas que han sido degradados mediante radiación de 254 nm [Gal y *col.*, 1992; Lai y *col.*, 1995; Zwiener y *col.*, 1993]. Igualmente, diversas estructuras han sido degradadas mediante irradiación directa con luz solar [Woodburn y *col.*, 1993; Barceló y *col.*, 1993] y otros compuestos han sido transformados en derivados de menor toxicidad mediante la aplicación de radiación UV en presencia de oxígeno [Rejto y *col.* 1984]. Otros compuestos plaguicidas, sin embargo, presentan una baja eficiencia cuántica [Mansour M. y *col.*, 1989; Galadi y Julliard, 1996] por lo que la fotólisis directa no resulta una opción viable. No obstante, la fotólisis puede resultar interesante en aquellos casos en que tanto la absorptividad (coeficiente de extinción) como el rendimiento cuántico de los contaminantes tratados sea elevado.

Por otra parte, es bien conocida la capacidad de desinfección de la radiación UV, lo que resulta de gran interés para la potabilización de agua. Se ha observado como la acción conjunta de la radiación ultravioleta y las sustancias húmicas modifica la composición química del agua (acidez, densidad de carga...) además de inhibir la formación de algas [Gjessing y *col.*, 1991]. Estos efectos son atribuidos a reacciones radicalarias iniciadas por la fotosensibilización de las sustancias húmicas.

La luz UV utilizada en combinación con determinados agentes químicos es generadora de radicales hidroxilo. Como se ha indicado en el capítulo anterior, los procesos de Oxidación Avanzada están basados principalmente en la elevada reactividad química de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Estos radicales $\cdot\text{OH}$ se caracterizan también por tener muy poca

selectividad de ataque, lo cual es un atributo útil para su uso como oxidante. El radical libre HO_2^{\bullet} y su conjugado $\text{O}_2^{\bullet-}$ con frecuencia están también involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son mucho menos reactivos que los radicales $^{\bullet}\text{OH}$. Entre los procesos que generan radicales $^{\bullet}\text{OH}$ mediante el uso de luz UV se tienen los siguientes:

- Ozono + UV
- Peróxido de hidrógeno + UV
- Peróxido de hidrógeno + Ozono + UV
- Fotocatálisis heterogénea mediante TiO_2
- Fotocatálisis homogénea mediante Foto-Fenton

Estos dos últimos procesos resultan de especial interés ya que permiten utilizar la radiación UV solar [Goslich R. y *col.*, 1997; Bauer R. y *col.*, 1999] (ver Fig. 2.1). La principal ventaja de estos procesos de Oxidación Fotocatalítica es su potencial para incorporar energía solar en forma de fotones solares, adquiriendo entonces un importante valor añadido medioambiental. Además, desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, tanto la fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 como el proceso homogéneo de Foto-Fenton, son procesos fotocatalíticos ampliamente estudiados para el tratamiento de contaminantes no biodegradables en agua [Malato y *col.*, 2002].

3.2 COMBINACIÓN DE OZONO Y RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

Como se ha indicado en el capítulo anterior (sección 2.5) la ozonización constituye un proceso de oxidación avanzada que presenta varias ventajas frente a oxidantes químicos convencionales como el cloro o el dióxido de cloro; sin embargo, no genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo como para degradar los compuestos orgánicos disueltos en agua hasta la mineralización total. Compuestos como alcoholes saturados, organoclorados de bajo peso molecular o ácidos carboxílicos son resistentes al ozono, ya que las vías de degradación de la ozonización no resultan efectivas. Esto es debido al bajo valor de la constante cinética de la reacción directa ozono-contaminante (vía primaria de degradación), ya que la concentración de radicales hidroxilo generados por descomposición del ozono (vía secundaria de degradación) resulta insuficiente, a menos que se eleve el pH del medio lo que implicaría la utilización de agentes químicos externos. En definitiva, se trata de compuestos para cuya eliminación se hace necesario disponer de una mayor concentración de estos radicales. La Tabla 3.1 [Buxton y *col.*, 1988; Hoigné y *col.*, 1983]

permite comparar las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical $\cdot\text{OH}$ con varios compuestos orgánicos.

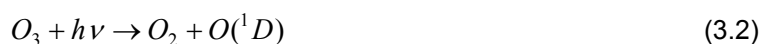
Sin embargo, la combinación UV/O₃ genera una mayor concentración de radicales hidroxilo, lo que puede resultar suficiente para este tipo de procesos de mineralización. Esta es la razón por la que este método se ha convertido en uno de los Procesos de Oxidación Avanzada más utilizado para la degradación de compuestos orgánicos en general como ácidos, alcoholes y organoclorados de bajo peso molecular (dihalometanos, trihalometanos, etc.).

Compuesto	$k_{\text{HO}\cdot}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{O_3} *(L mol ⁻¹ s ⁻¹)
Cloroformo	$1,5 \times 10^7$	< 0,1
Fenol	10^{10}	10^2
2-clorofenol	$1,2 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^3$
Etanol	$1,9 \times 10^9$	0,37
Benceno	$7,8 \times 10^9$	2
Nitrobenceno	$3,9 \times 10^9$	0,09
Naftaleno	5×10^9	3×10^3
2-cresol	$1,1 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^3$
Ácido acético	$1,6 \times 10^7$	< 3×10^{-5}
Ácido fórmico	$1,3 \times 10^8$	5
Ácido malónico	2×10^7	< 4
Ácido salicílico	$2,2 \times 10^{10}$	< 500
Piridina	$2,7 \times 10^9$	0,01
Tricloroetileno	$4,2 \times 10^9$	17

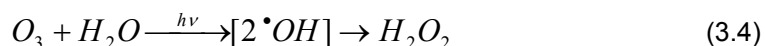
Condiciones: pH=2; T= 20° C. *Presencia de inhibidores de la vía radical (t-butanol)

Tabla 3.1.- Comparación de las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos.

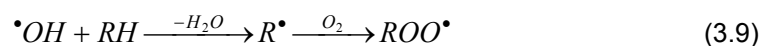
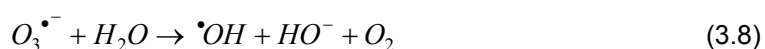
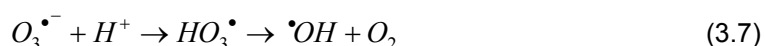
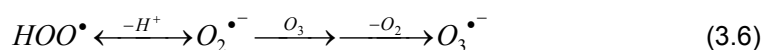
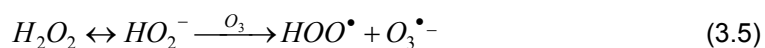
Para explicar la generación de radicales hidroxilo cuando se combina ozono con luz UV, se ha propuesto un proceso de dos etapas. En la primera etapa se produce la homólisis fotoinducida de la molécula de ozono (reacción. 3.2) y en la segunda la producción de radicales hidroxilo como consecuencia de la reacción de oxígeno atómico O(¹D) con agua (reacción 3.3) [Peyton y col., 1988; Yue, 1993]:



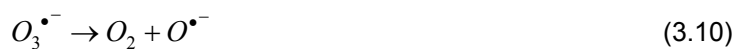
Sin embargo, los radicales hidroxilo pueden recombinarse generando peróxido de hidrógeno, por lo que la fotólisis del ozono en disolución puede ser representada por la reacción (3.4).



Y la química implicada en la generación de radicales hidroxilo mediante el proceso O_3/UV a partir del peróxido de hidrógeno se puede resumir como sigue [Prousek, 1996]:



Otros autores [Peyton y col., 1988] sugieren que la iniciación puede ocurrir por la reacción del ozono con las especies HO^- o HOO^- , o bien mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno. La reacción con agua del radical anión ozonato $O_3^{\bullet-}$ (reacción 3.8) es rápida y también ha sido propuesta por otros autores [Morkovnik y col., 1979] (reacciones 3.10 y 3.11) para dar lugar al radical hidroxilo que, como ya se ha indicado, es el que reaccionará con las sustancias orgánicas:



Uno de los principales inconvenientes con que se encuentra el sistema O_3/UV es la limitación en la transferencia de materia debido a la baja solubilidad del ozono en agua, por lo que el diseño de instalaciones experimentales juega un papel decisivo en la obtención de resultados óptimos. Algunos autores [Glaze, 1992] recomiendan reactores fotoquímicos tipo

tanque agitado para obtener los mejores rendimientos en la transferencia de materia, mientras que otros [Hayashi y *col.*, 1993] han comprobado la eficacia de los contactores líquido-gas en la eliminación de compuestos organoclorados.

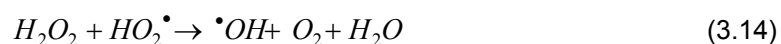
Como se ha comentado anteriormente, las sustancias orgánicas que generalmente son tratadas mediante el sistema O₃/UV son los alcoholes alifáticos saturados, ácidos carboxílicos y otros compuestos resistentes a la ozonización ya que la velocidad de degradación de estos compuestos se incrementa sensiblemente respecto a la ozonización. La degradación de compuestos como el ácido malónico [Ikemizu y *col.*, 1987], la atrazina y metil-paratión [Beltran y *col.*, 1994; Zwiener y *col.*, 1993], la simazina [Lai y *col.*, 1995] o plaguicidas en general [Philip, 1987], mediante el sistema O₃/UV, pueden encontrarse en la literatura. Además, este proceso también se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales de industrias como la papelera, observándose una reducción en los parámetros de DQO, color y concentración de compuestos halogenados y estableciendo, tras un estudio económico, las condiciones óptimas de equipos y procesos [Munter y *col.* 1993].

3.3 SISTEMA RADIACIÓN ULTRAVIOLETA-PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno parece ser muy interesante cuando se desea un agua con alto grado de pureza. Este Proceso de Oxidación Avanzada implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O-O por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo [Legrini y *col.*, 1993; Peyton y *col.*, 1986]:



A continuación el radical $\cdot OH$ puede atacar al peróxido de hidrógeno dando lugar a la secuencia indicadas en las reacciones (3.13) a (3.15) [Baxendale y *col.*, 1957]. Al mismo tiempo, cuando compuestos orgánicos estén presentes en el medio, se inician las reacciones de oxidación de éstos con los diferentes radicales formados.



En los últimos años se han realizado gran número de investigaciones acerca de la capacidad del sistema UV/H₂O₂ para degradar sustancias contaminantes disueltas en agua, especialmente trihalometanos y sus precursores. Algunos autores [Sundstrom y col., 1986] investigaron la eficacia del sistema con una gran variedad de compuestos alifáticos y aromáticos encontrando una gran dependencia entre la estructura del compuesto y su reactividad. Estos autores observaron que la secuencia de reactividad era tricloroetileno > cloroformo > diclorometano > tetracloroetano > tetracloruro de carbono para compuestos alifáticos y triclorofenol > tolueno > benceno > diclorofenol > fenol > clorobenceno > clorofenol para compuestos aromáticos.

Otros autores [Glaze y col., 1993] ensayaron la destrucción del TCE (tricloroetileno) con UV/H₂O₂ en un reactor tanque agitado que operaba en continuo, de 70 L de capacidad y dotado de una lámpara de Hg de baja presión, observando como el TCE se descomponía a una velocidad razonable. También se estudió este proceso de oxidación obteniendo un modelo cinético que fue comprobado para la oxidación de bajas concentraciones de 1,2-dibromo-3-cloropropano [Lay, 1989].

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en estos tratamientos también ha sido estudiada encontrándose cómo, en casi todos los casos, la velocidad de degradación del producto a eliminar aumenta al hacerlo la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un valor óptimo para el cual la velocidad de desaparición del producto es máxima. Se ha realizado este estudio para la atrazina y sus subproductos observándose cómo unas concentraciones de aproximadamente 10⁻³ y 10⁻² M en peróxido de hidrógeno son las óptimas para la atrazina y sus subproductos desetilatrazina y desisopropilatrazina, respectivamente.

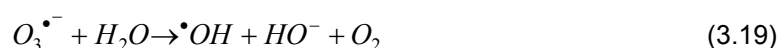
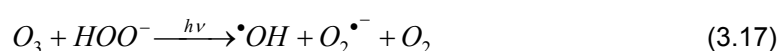
La mayor eficacia del sistema UV/H₂O₂ (para un valor óptimo de peróxido de hidrógeno) frente a la fotólisis mediante radiación UV y al H₂O₂ de forma aislada se ha comprobado en la degradación de diversos compuestos por diferentes autores. Como ejemplo, en el caso concreto del benceno [Sundstrom y col., 1992] y mediante el proceso UV/H₂O₂, se ha obtenido la degradación casi completa de una concentración inicial de 7.5 10⁻⁵ M de benceno con una concentración de H₂O₂ de 10⁻³ M y después de 90 minutos de reacción. En cambio, la degradación obtenida es del 50 % para el tratamiento con radiación UV únicamente y apenas un 5 % para la oxidación con H₂O₂.

El sistema de oxidación avanzada UV/H₂O₂ ha sido utilizado no sólo para la degradación de determinados compuestos individuales sino que su aplicación práctica se basa en su capacidad para el tratamiento de aguas con gran diversidad en la carga contaminante. También, algunos plaguicidas carbámicos han sido transformados en

derivados de menor toxicidad mediante la aplicación de radiación UV en presencia de peróxido de hidrógeno [Patel y Sugden, 1992].

3.4 SISTEMA O₃/H₂O₂/UV

Otra alternativa posible para la obtención de radicales hidroxilo es combinar los dos sistemas binarios anteriores UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂ obteniéndose la terna O₃/H₂O₂/UV. Las reacciones que conducen a la generación de radicales hidroxilo pueden resumirse como sigue [Prousek, 1996]:



De nuevo, los radicales hidroxilo son considerados los intermedios más importantes, iniciando la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos. La adición de H₂O₂ resulta una neta mejora debido a la producción mayoritaria de $\bullet OH$ y, además, está reforzada por la generación fotoquímica de $\bullet OH$ vista en apartados anteriores.

Los trabajos experimentales dedicados al proceso O₃/H₂O₂/UV están, en su mayor parte, enfocados al diseño de instalaciones industriales. Han sido construidos reactores en escala piloto para la explotación de este método a escala técnica [Lewis y col., 1990] y, algunos autores, han estudiado la degradación de trihalometanos en aguas superficiales. Para ello se ha utilizado un reactor semicontinuo con un volumen de 9 L provisto de una lámpara de mercurio de baja presión que proporcionaba radiación ultravioleta de 254 nm. Con unas dosis de 20 y 30 mg/L para el peróxido de hidrógeno y el ozono, respectivamente, se han conseguido reducir las concentraciones de trihalometanos por debajo del 40 % en una hora de reacción [Wallace y col., 1988].

Otros autores [Zeff y col., 1989 y 1990] han obtenido patentes de este sistema para la oxidación de varios compuestos orgánicos disueltos en agua como son dimetilhidrazina, cloruro de metileno, clorobenceno, benceno, tricloroetileno, etc. En la Tabla 3.2 se recoge un ejemplo de cada uno de los trabajos citados anteriormente.

Compuesto	Lámpara	pH/T (°C)	Dosis de H ₂ O ₂	Dosis de Ozono	C _o (mg L ⁻¹)	t (min.)	% degrad.
Trihalometanos clorofenol	Hg baja presión (6W)	7/-	20 mg L ⁻¹	30 mg L ⁻¹	-	60	60
TCE	Hg de baja presión (65W)	7,2/20	13 mg L ⁻¹	110 mg L ⁻¹	70	40	98

Tabla 3.2.- Degradación de compuestos mediante el sistema Ozono / Peróxido de Hidrógeno / Luz Ultravioleta

3.5 PROCESOS FOTOCALÍTICOS BASADOS EN EL USO DE LUZ SOLAR

La utilización de luz solar en la eliminación de productos químicos sintéticos está ampliamente documentada y, de manera natural, los compuestos químicos orgánicos disueltos en agua, adsorbidos en superficies minerales o en las hojas de las plantas, se descomponen con la incidencia prolongada de la luz del Sol. La descontaminación fotocatalítica solar es en la actualidad una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar. Corrobora el hecho la variedad de instalaciones y proyectos que están actualmente en operación [Ajona y Vidal 2000; Mukherje y col. 1999; Well y col. 1997; Blanco y col. 2000]. Un gran número de experiencias usando diferentes foto-reactores solares han sido llevadas a cabo en las instalaciones de la Plataforma Solar de Almería [Malato y col., 16 artículos, 1999]. Esto no sólo es debido a que la fotocatálisis solar es una excepcional demostración de la aplicación de la energía solar a la conservación medioambiental, sino también al hecho de que, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad permite que el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes.

Se define la fotocatálisis solar como la aceleración de una foto reacción química (reacción inducida por la presencia de luz solar) mediante la presencia de un catalizador [Mills y Le Hunte, 1997]. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatálisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador.

Hay básicamente dos tipos de procesos: fotocatálisis heterogénea y fotocatálisis homogénea. El concepto de fotocatálisis heterogénea es simple: el uso de un sólido semiconductor (ej.: TiO₂, ZnO, etc.) que forma una suspensión coloidal estable bajo

irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas. En el caso de la fotocatalisis homogénea el catalizador está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, también disueltos, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase. Por definición, en ambos casos, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos.

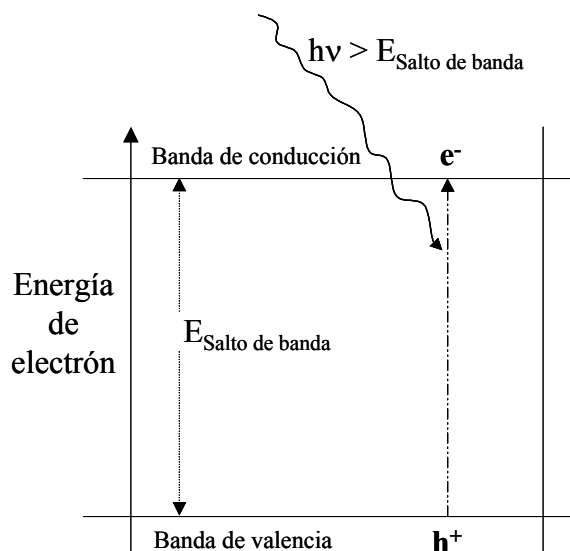
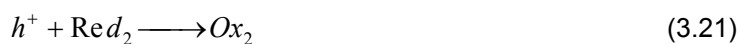


Figura 3.1.- Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotoexcitación

En el caso de los procesos heterogéneos, el mecanismo de fotorreacción (reacciones 3.20, 3.21 y 3.22) comienza cuando un semiconductor del tipo calcogénico (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc., o sulfuros como CdS , ZnS , etc.) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a su anchura de banda-gap E_G ($h\nu \geq E_G$) (Fig. 3.1). En esta situación, tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco (e^- y h^+), los cuales se disocian en foto-electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (que puede ser tanto líquida como gaseosa), tiene lugar una adsorción espontánea de reactivos y, de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) del catalizador, un electrón es transferido hacia una molécula aceptora (Ox_1), produciendo una reacción de reducción de la misma; al mismo tiempo, un foto-hueco es transferido hacia una molécula donadora (Red_2), que se oxidará. Cada ión formado reacciona para formar productos intermedios y finales. En ambas direcciones, el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado. La excitación fotónica

del catalizador aparece como el paso inicial de la activación de la totalidad del sistema catalítico.



Los óxidos y sulfuros metálicos representan una extensa clase de materiales semiconductores capaces de tener aplicaciones fotocatalíticas. En la Tabla 3.3 aparecen relacionados algunos compuestos semiconductores que han sido utilizados para reacciones fotocatalíticas. La columna final de la tabla indica la longitud de onda de la radiación requerida para activar el catalizador. La radiación capaz de producir el salto de banda (formación del par e^-/h^+) debe ser de una longitud de onda (λ) igual o menor que la obtenida mediante la aplicación de la ecuación de Planck (Ec. 3.23), donde E_G es la energía de salto de banda del semiconductor, h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (3.23)$$

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO ₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe ₂ O ₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO ₂	3,9	318
SrTiO ₃	3,4	365
TiO ₂	3,2	387
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

Tabla 3.3.- Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos

Una partícula de semiconductor es un fotocatalizador ideal para una reacción específica si se cumplen las siguientes características:

- Los productos formados son altamente específicos.
- El catalizador permanece inalterado durante el proceso.
- Se generan una cantidad suficiente de pares electrón/hueco (pares generados por absorción de fotones con energía igual o mayor para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción).
- La reacción es exotérmica, no almacenándose la energía de los fotones en los productos finales.

Multitud de sustancias semiconductoras han sido probadas para la degradación de compuestos. Sin embargo, el fotocatalizador con el que, ampliamente, se han obtenido mejores resultados es el dióxido de titanio (TiO_2) [Blake D.M., 1994, 1995, 1997, 1999 y 2001]. Sólo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO_2 , pero la fuerte resistencia del TiO_2 a la acción química y a la fotocorrosión [Pelizzetti, 1995] así como su bajo coste e inocuidad, han sido determinantes en la elección de esta sustancia como la más idónea. Además, el TiO_2 tiene la ventaja adicional de poder utilizar radiación UV solar, debido a que la separación energética entre las bandas de valencia y de conducción (ver tabla 3.3), es tal que los fotones con longitud de onda inferior a 387 nm tienen energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador [Herrmann J.M., 1999].

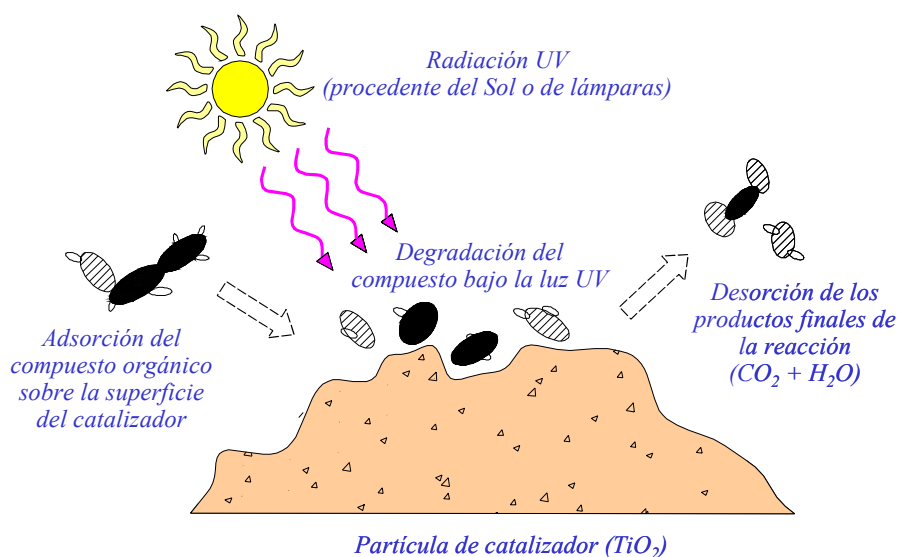


Figura 3.2.- Proceso de fotocatalisis heterogénea sobre una superficie de dióxido de titanio usado como catalizador semiconductor

Otras sustancias semiconductoras (como CdS o GaP) absorben grandes fracciones del espectro solar y pueden formar intermedios enlazados a la superficie químicamente activos, pero desafortunadamente, se degradan durante los distintos ciclos catalíticos que ocurren en la fotocatalisis heterogénea. Finalmente, otras sustancias semiconductoras deben ser descartadas por su elevado coste. Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico global puede dividirse en 5 pasos independientes (Fig. 3.2):

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción de los productos.
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación. En este caso la activación (normalmente térmica) es sustituida por una activación fotónica.

Estos procesos fotocatalíticos pueden ser aplicados a contaminantes peligrosos no biodegradables, con difícil tratamiento convencional, en el rango de varios cientos de mg L^{-1} de concentración máxima. Los procesos pueden ser también válidos para mezclas complejas de contaminantes orgánicos. Algunos ejemplos son los contaminantes persistentes como los residuos agroquímicos (plaguicidas), fenoles, hidrocarburos halogenados, compuestos biocidas procedentes de la industria farmacéutica, residuos de preservar la madera, cianuros, etc, están entre las aplicaciones de aguas residuales industriales [Vincent, 1998]. Otras aplicaciones interesantes son el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas, limpieza de vertederos contaminados y la desinfección de agua [Acher y col, 1990].

Se describen a continuación los dos procesos fotocatalíticos más importantes, desde el punto de vista de la utilización de la luz solar.

3.6 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA MEDIANTE TiO_2

El proceso fotoquímico heterogéneo mediante TiO_2 se muestra en la Fig. 3.3, donde la luz (que puede ser tanto solar como artificial) de longitud de onda superior al ancho de banda (387 nm) del catalizador semiconductor TiO_2 promueve el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para acabar generando, en presencia de agua, radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). El catalizador usualmente más utilizado para este proceso

es el denominado Degussa P-25, constituido por un 80% de anatasa y 20% de rutilo (estados cristalográfico y amorfo, respectivamente, del óxido de titanio), y con un área superficial de 50 m²/g.

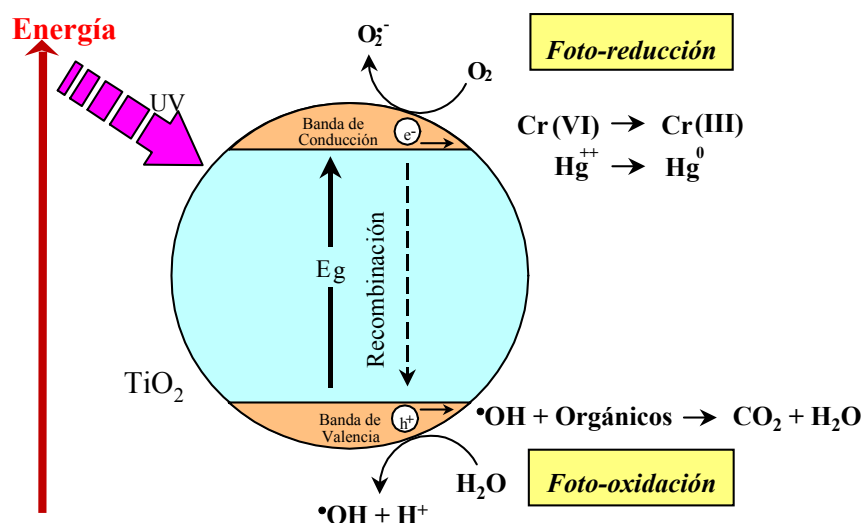
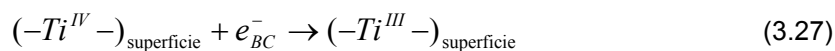
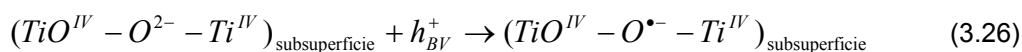
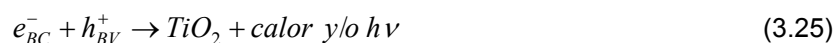
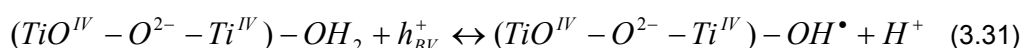
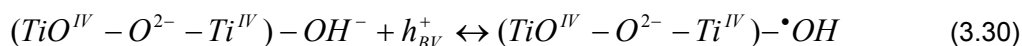


Figura 3.3.- Representación de proceso fotocatalítico heterogéneo en una partícula de catalizador TiO_2

La formación de los distintos radicales, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocatalisis mediante el uso de TiO_2 , se pueden explicar mediante las reacciones 3.24 a 3.32 [Serpone y *col.*, 1993]. La primera consecuencia, tras la absorción de radiación (UV cercano, $\lambda < 387$ nm), es la generación de pares e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la de conducción (Ec. 3.24). Ambos migran rápidamente hacia la superficie [Bahnmann y *col.*, 1993], donde el h^+ es atrapado por trampas de energía subsuperficial ($Ti^{IV}-O^{2-}-Ti^{IV}$) y el e^- por trampas superficiales ($-Ti^{IV}$, Ec. 3.26 y 3.27), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ($Red_{2,ads}$) y captadores de electrones ($Ox_{1,ads}$) respectivamente (Ec. 3.28 y 3.29).





Para impedir la recombinación de los pares generados (Ec. 3.25), se requiere que Red₂ y Ox₁ estén previamente adsorbidos en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es oxidorreductoramente activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO₂ hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales $\bullet OH$ enlazados a la superficie (Ec. 3.30 y 3.31). No obstante, debe remarcar que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (Ec. 3.25). Para prevenir este proceso el electrón debe ser capturado por oxígeno molecular preadsorbido formando el radical superóxido O₂^{•-} (Ec. 3.32).

En fase acuosa y en presencia de oxígeno el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones 3.28 y 3.29 se transforman, respectivamente, en las reacciones 3.33 y 3.34. Como consecuencia, tanto el agua y oxígeno resultan elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia.



Las evidencias han demostrado que los radicales $\bullet OH$ son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la ruptura progresiva de sus enlaces. Los estudios de Pelizzetti [Pelizzetti, 1995] junto con los de otros investigadores [Malato y col., 16 artículos, 1999], han demostrado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos (halogenados, derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas, etc) mediante fotocatalisis solar. En compuestos aromáticos, por ejemplo, se produce la hidroxilación de la parte aromática y sucesivos pasos de oxidación/adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente producen CO₂. Hay que tener en cuenta que, al tratarse de un proceso de oxidación-reducción, se puede usar también la vía

reductiva como fin último (Fig. 3.3). Un ejemplo puede ser la reducción mediante fotocátalisis de metales (como es el caso de Cr^{6+} a Cr^{3+}), de forma simultánea a la oxidación de compuestos orgánicos.

Dado que no existe ningún contacto óhmico para extraer los pares e^-/h^+ y transferir las cargas por un conductor externo hacia un segundo electrodo, la cantidad de carga transferida al electrolito debe ser igual y opuesta por cada una de las dos cargas del par. Cuando los pares e^-/h^+ son generados en una partícula de semiconductor, ambos migran desde el interior de la partícula del semiconductor hacia la superficie. Si los pares son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador como, por ejemplo, la oxidación o reducción de contaminantes (Fig. 3.4). No obstante, el principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación e^-/h^+ y la potenciación, en la interfase semiconductor/electrolito, de la transferencia electrónica para “capturar” los electrones y/o huecos fotogenerados y hacerlos reaccionar con las especies en disolución.

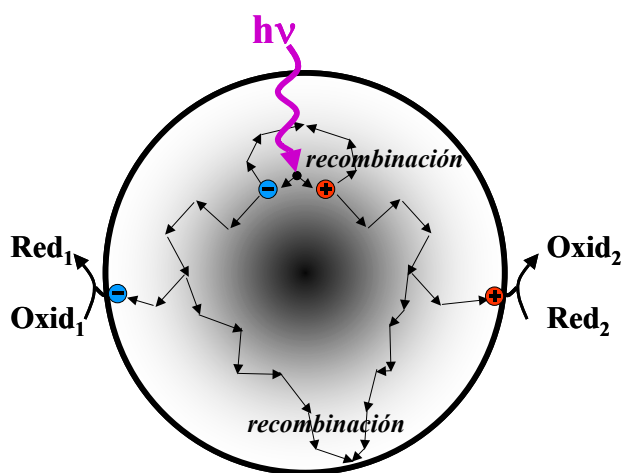
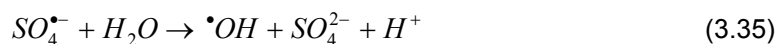


Figura 3.4.- Generación y recombinación de un par e^-/h^+ sobre una partícula de TiO_2

Una forma de potenciar el proceso es introduciendo reactivos que actúen como “captadores de electrones”, de manera que se reduzca la posibilidad de recombinación de los huecos y electrones generados antes de que estos den lugar al proceso de oxidación-reducción. Existen, y se han ensayado, multitud de reactivos con este fin [Al-Ekabi y col., 1993; Malato y col., 2000], pero uno de ellos resulta particularmente interesante; es el caso del persulfato, cuya adición al proceso puede mejorar significativamente el rendimiento del sistema [Pelizzetti y col., 1991; Malato y col., 1998]. El Sistema Fotocatalítico mejorado con TiO_2 -Persulfato se origina mediante las reacciones 3.34 y 3.35, además de las anteriores reacciones 3.24 a 3.32.



Como puede apreciarse, este sistema presenta la ventaja de producir radicales hidroxilo adicionales.

Durante la última década, el número de referencias y patentes relativas a la destrucción de sustancias tóxicas y peligrosas en agua y aire mediante fotocátalisis puede ser contado por miles [Blake D.M., 1994, 1995, 1997, 1999 y 2001]. El número de compuestos que se han ensayado mediante fotocátalisis con TiO_2 también puede ser contado por centenares. Prácticamente, la degradación fotocatalizada mediante TiO_2 de todo tipo de sustancias orgánicas, incluidas mezclas complejas, ha sido estudiada y se encuentra disponible en la literatura científica. Además, resulta notable que el número de publicaciones realizadas sobre este tema se haya ido incrementando de forma continua durante los últimos años (Fig. 3.5). Sin embargo, la gran mayoría de las experiencias realizadas hasta la fecha, lo han sido en el ámbito de laboratorio utilizando lámparas para la generación de los fotones necesarios.

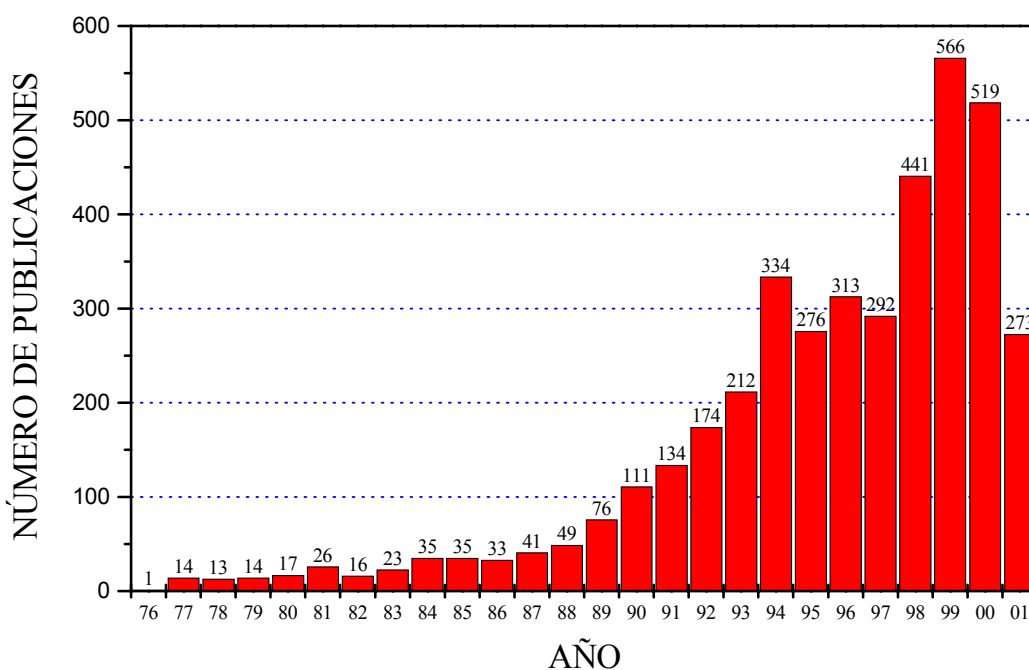


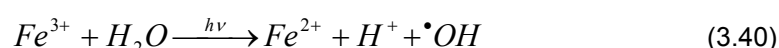
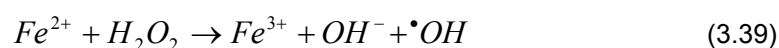
Figura 3.5.- Referencias publicadas entre 1977 y 2001 relacionadas con el proceso de fotocátalisis mediante TiO_2 (años 2000 y 2001 incompletos) [Blake D.M., 1994, 1995, 1997, 1999 y 2001]

3.7 PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA: MÉTODOS DE FENTON Y FOTO-FENTON

En el caso de los procesos fotocatalíticos homogéneos (reacciones 3.36, 3.37 y 3.38), la interacción de especies capaces de absorber fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos, etc.), un sustrato o reactivo (ej.: el contaminante) y luz pueden también conducir a la modificación química del sustrato. La especie capaz de absorber fotones (C) es activada a través de la luz a un estado de excitación (C*). La interacción posterior con el reactivo (R) lleva a este a un estado excitado (R*) que acelera el proceso hasta la obtención de los productos finales (P).



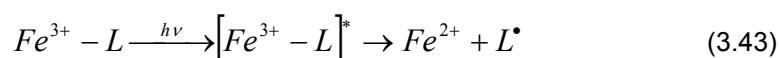
El reactivo de Fenton (descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo XIX) consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona una importante fuente de radicales hidroxilo (reacción 3.39). Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos [Ruppert y *col.*, 1993; Safarzadeh-Amiri y *col.*, 1996; Sun y *col.*, 1993a; Venkatadri y *col.*, 1993]. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible [Bauer y *col.*, 1999; Hoigné y *col.*, 1976; Huston y *col.*, 1999; Parra y *col.*, 2000; Pignatello, 1992; Ruppert y *col.*, 1994], llamándose entonces proceso o método Foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ión Fe^{2+} oxidado a Fe^{3+} en la reacción de Fenton (reacción 3.39) se reduce de nuevo a Fe^{2+} por acción de la radiación (reacción 3.40), con lo que se tiene ya un proceso fotocatalítico. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



El hecho de que esta reacción genera radicales hidroxilos ha sido probado químicamente [Lunak y *col.*, 1994]. Se observó también que el ión férrico acelera la fotodescomposición del peróxido de hidrógeno ya que la fotólisis directa de soluciones ácidas de H_2O_2 da radicales $\bullet OH$ como fotoproducto primario (reacción 3.41) junto con pequeñas cantidades de radicales $\bullet HOO$ (reacción 3.42).



Por otro lado, las reacciones (3.39) y (3.40) describen los procesos reales de una manera muy simple. Una descripción más detallada involucra a varios complejos de hierro (los posibles ligandos L son OH⁻, H₂O, HO₂⁻, HSO₃⁻/SO₃²⁻, Cl⁻, carboxilatos...) que, cuando están excitadas, exhiben transiciones de transferencia de carga ligando-metal, como se describe en la reacción (3.43), alcanzando la producción de los deseados radicales.



La principal ventaja del proceso Foto-Fenton con respecto al TiO₂ es su mayor sensibilidad de la luz hasta una longitud de onda de 580 nm, lo que podría suponer hasta 7 veces más energía solar que con el proceso mediante TiO₂ (Fig. 3.6). Esto, sin embargo, debe ser matizado ya que la absorptividad va disminuyendo con la longitud de onda de una forma mucho más progresiva que el TiO₂ (Fig. 3.7), con lo que la relación no es tan directa.

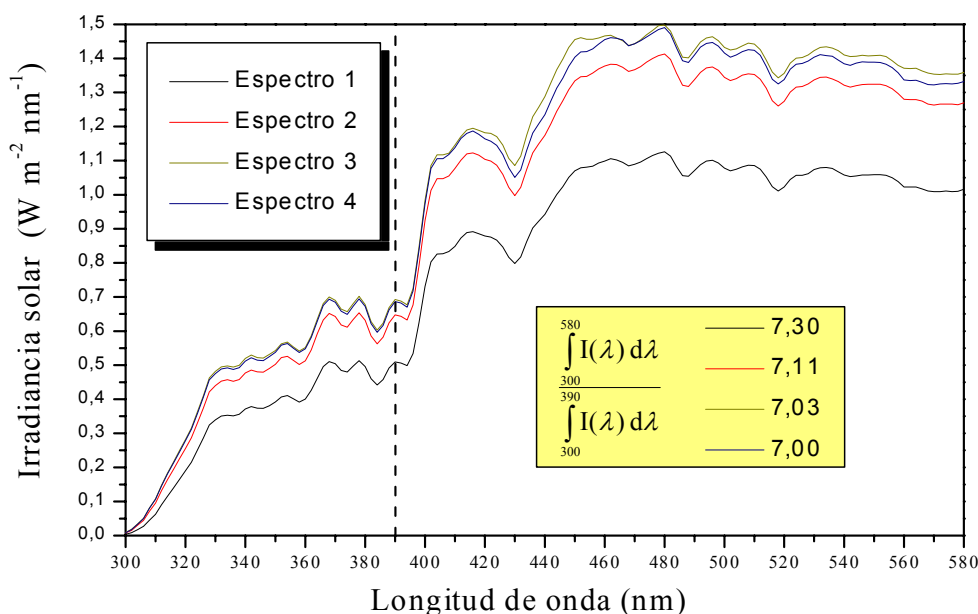


Figura 3.6.- Luz solar útil para procesos fotocatalíticos mediante TiO₂ (300-390 nm) y Foto-Fenton (300-580 nm). Espectro medido con espectroradiómetro Licor-1800

Otra ventaja del proceso de Foto-Fenton es que la profundidad de penetración de la luz es grande y, como la solución es homogénea, el contacto entre el contaminante y el agente oxidante es cercano (Bauer y col, 1999). Las principales desventajas son el bajo pH

requerido (menor que 3, para evitar la precipitación de hidróxidos) y la necesidad de separar el hierro después de concluida la reacción.

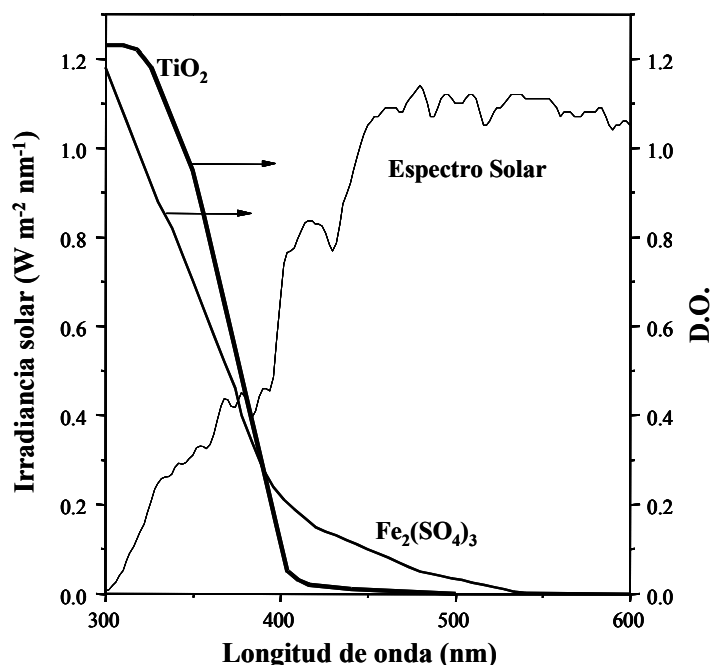


Figura 3.7.- Espectro de la irradiación solar comparado con los espectros de absorción de una solución de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.25 mM Fe) y una suspensión de polvo de TiO_2 (50 mg/L). D.O.: densidad óptica de muestras de 1 cm. de espesor

Ha sido demostrado que mediante Foto-Fenton se pueden destruir fenoles, fenoles clorados y plaguicidas en medio acuoso, así como reducir la demanda química de oxígeno (DQO) en aguas residuales municipales. Este método se ha ensayado satisfactoriamente para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con contaminantes fenólicos [Barbeni y col., 1987; Bauer y Fallmann, 1997; Brillas y col., 1998; Engwall y col., 1999; Kuo y col., 1998; Krutzler y col., 1999] y para la degradación de plaguicidas disueltos en agua [Balmer y col., 1999; Doong y col., 1998; Huston y col., 1999; Sun y col., 1993b]. Especialmente interesantes resultan los trabajos llevados a cabo en una planta piloto de la Plataforma Solar de Almería [Bauer y col. 1999; Fallmann y col., 1999a; Fallmann y col., 1999b] en los que se ha estudiado el proceso de degradación mediante radiación solar.

En general, la degradación de la mayoría de contaminantes es muy similar con ambos procesos fotocatalíticos (TiO_2 y Foto-Fenton), variando solamente el tiempo necesario de exposición a la iluminación en función de la distinta resistencia de cada sustancia a la degradación.

3.8 REFERENCIAS CAPÍTULO 3

- Acher, A.; Fischer, E.; Zellingher, R.; Manor, Y. Photochemical disinfection of effluents. Pilot plant studies. *Wat. Res.* **24**(7), 837-843, (1990).
- Ajona J. A. and Vidal A. *Solar Energy*, **68**(1), 109-120. (2000).
- Al-Ekabi, H.; Butters, B.; Delany, D.; Ireland, J.; Lewis, N.; Powell, T.; Story, J. "TiO₂ advanced photo-oxidation technology: effect of electron acceptors". *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), Elsevier Science Publishers, 321-335, Amsterdam (1993).
- Bahnemann, D. W.; y col.; "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalyst, Mechanism and Solar Applications". *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), Elsevier Science Publishers, 301-319, Amsterdam (1993).
- Balmer; M. E.; Sulzberger, B.; "Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate". *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2418-2424 (1999).
- Barbeni M. y col. "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent (Fe⁺²+H₂O₂)". *Chemosphere*, **16** (10-12), pp. 2225-2237, (1987).
- Barceló D., G. Durand y N. DeBertrand.. *Toxicol. Environ. Chem.* **38**, 183-199 (1993).
- Bauer R. y Fallmann H. "The photo-fenton oxidation – a cheap and efficient wastewater treatment method". *Res. Chem. Intermed.*, **23**(4), 341-354, (1997).
- Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P.; "The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments". *Catalysis Today*, **53**, 131-144, (1999).
- Baxendale, J. H.; Wilson, J. A.; *Faraday Soc. Trans.*, **53**, 344-356 (1957).
- Beltrán, F. J.; Gonzales, M.; Rivas, J.; Marán, M.; "Ozonation of Aqueous Solutions of Fenuron". *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 125-136 (1994).
- Blake D.M., (a) "Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air". (b) "Update Number 1 To June 1995". (c) "Update Number 2 To October 1997". (d) "Update Number 3 To January 1999". (e) "Update Number 4 to October 2001". *National Technical Information Service*, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA, (1994), (1995), (1997), (1999) y (2001).
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J. C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K.-H., Sattler

- C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J. F., Rangel C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**(4-6), 317-330. (2000).
- Brillas E. y col. "Degradation of 4-chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and Peroxi-Coagulation Processes". *J. Electrochem. Soc.*, **145**(3), 759-765, (1998).
- Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513-520 (1998).
- Doong, R.; Chang, W.; "Photoassisted Iron Compound Catalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides with Hydrogen Peroxide". *Chemosphere*, **37**(13), 2563-2572 (1998).
- Engwall M.A. y col. "Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-fenton reaction". *Wat. Res.*, **33**(5), 1151-1158, (1999).
- Esplugas, S.; Ibarz, A.; Vicente, M.; *The Chem. Eng. J.*, **27**, 107-111 (1983).
- Fallman, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; "Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides". *Catalysis Today*, **53**, 131-144 (1999a).
- Fallmann, H; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J.; "Detoxification of Pesticide Containing Effluents by Solar Driven Fenton Process". *Z. Phys. Chemie.* **213**, 67-74 (1999b).
- Gal, E.; Aires, P.; Chamarro, E.; Esplugas, S.; "Photochemical Degradation of Parathion in Aqueous Solutions". *Water Res.*, **26**(7), 911-915 (1992).
- Galadi A. y Julliard M. Photosensitized Oxidative Degradation of Pesticides. *Chemosphere*, **33**(1), 1-15, 1996.
- Gjessing, E. T., Källqvist, T.; *Water Res.*, **25**, 491-494 (1991).
- Glaze, W. H.; "New Advances in Ultraviolet Lamp Technology". *IWSA Workshop on Advanced Oxidation Processes, Coral Gables, FL. American Water Works Association.* Denver (1992).
- Glaze, W. H.; Kenneke, J.K.; Ferry, J.L.; "Chlorinated Byproducts from the TiO₂-mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Water". *Envirom. Sci. Technol.*, **27**, 177-184 (1993).

- Goslich R., R. Dillert, D. Bahnemann; *Wat. Sci. Tech.*, Vol. **35**, **4**, pp. 137, (1997).
- Hayashi, J.; Ikeda, J.; Kusakabe, K.; Moroka, S.; "Decomposition rate of Volatile Organochlorines by Ozone and Utilization Efficiency of Ozone with Ultraviolet Radiation in a Bubble-Column Contactor". *Wat. Res.* **27**, 1091-1097 (1993).
- Herrmann J.M. Heterogeneous Photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53**, 115-129 (1999).
- Hoigné, J.; Bader, H.; *Wat. Res.* **10**, 377-386 (1976).
- Hoigné, J.; Bader, H.; "Rate Constants of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-II". *Water Res.* **17**, 173-183 (1983).
- Huston, P. L; Pignatello, J. J.; "Degradation of Selected Pesticide Active Ingredients and Commercial Formulations in Water by the Photo-assisted Fenton Reaction". *Wat. Res.*, **33**(5), 1238-1246 (1999).
- Ikemizu, K.; Orita, M.; Sagiike, M.; Morooka, S.; Kato, Y. J.; *Chem. Engin. Of Japan.* **20**, 369-373 (1987).
- Kuo C.H. y col. "Oxidation of aqueous chlorophenols with photo-fenton process". *J. Environ. Sci. Health*, **B33**(6), 723-747, (1998).
- Krutzler T. y col. "Solar driven degradation of 4-chlorophenol". *Catalysis Today*, **54**, 321-327, (1999).
- Lay, Y. S.; *Tesis Doctoral*. Los Angeles (1989).
- Lai, M. S.; Jensen, J. N.; Weber, A. S.; "Oxidation of Simazine: Ozone, Ultraviolet, and Combined Ozone/Ultraviolet Oxidation". *Wat. Environ. Res.*, **67**, 340-346 (1995).
- Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.*, **93**, 671-698 (1993).
- Lemaire, J.; Campbell, I.; Hulpke, H.; Guth, J. A.; Merz, W.; Philip, J.; Von Waldow, C.; *Chemosphere*, **11**, 119-164 (1982).
- Lewis, N.; Topudurti, K.; Foster, R. *Hazard. Mater. Control.* **3**(42), (1990).
- Lunak S., Muzart J. y Brodivolá J. *Collect. Czech. Chem. Común.*, vol. **59**, pp. 905, (1994).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M.I. "Enhancement of the Rate of Solar Photocatalytic Mineralization of Organic Pollutants by Inorganic Species". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. **17**, 347-356, (1998).

- Malato S., J. Blanco, J.M. Herrmann (Eds.), "Solar Catalysis for Water Decontamination", *Catalysis Today* Vol. **54**, 2-3 (1999). 16 artículos.
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A. "Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. **28**, 163-174 (2000).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B: Environ.* **37**, pp. 1-15, (2002).
- Mansour, M.; Feicht, E.; Meallier, P. "Improvement of the photostability to selected substances in aqueous medium". *Toxicol. Environ. Chem.*, **20-21**, 193-147, 1989.
- Mills y Le Hunte. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **108**, 1-35 (1997).
- Morkovnik, A. F.; Okhlobystin, O.Y.; *Russ. Chem. Rev.* 48, 1055 (1979).
- Mukherje P.S. y col. *Chem. Eng. Technol.*, 22, 253-260. (1999).
- Munter, R.; Pikkov, L.; Preis, S.; Kamenov, S., Kallas, J.; "Ozonation and AOP for Treatment of the Waste-water from Oil Shale and Pulp and Paper Industries". *Proc. 11th Ozone World Congress*, Vol. I, San Francisco, USA, 5/10/38-5/10/53 (1993).
- Parra, S.; Sarria, V.; Pulgarín, C.; Malato, S.; Peringer, P.; "Photochemical vs. Coupled Photochemical-Biological Flow System for the Treatment of Two Biorecalcitrant Herbicides: Metobromuron and Isoproturon". *Appl. Catal. B: Environ.*, **27(3)**, 153-168 (2000).
- Patel R. y J.K. Sungden. *Pharmazie* 47, 113-115 (1992).
- Pelizzetti, E.; Carlin, V.; Minero, C.; Grätzel, M. "Enhancement of the Rate of Photocatalytic Degradation on TiO₂ of 2-Chlorophenol, 2,7-Dichlorodibenzodioxin and Atrazine by Inorganic Oxidizing Species". *New J. Chem.* **15(5)**, 351-359 (1991).
- Pelizzetti, E. "Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis". *Solar En. Mat. Sol. Cells.* **38**, 453-457 (1995).
- Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; "Photochemistry of Environmental Aquatic Systems". *American Chemical Society: Symposium Series 327*. Washington. 76-88 (1986).
- Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **22**, 761 (1988).
- Philip, C. K.; "UV-Ozonation of Eleven Major Pesticides as a Waste Disposal Pretreatment". *Chemosphere*, Vol. **16** (10-12), 2321-2330 (1987).
- Pignatello, J. J.; *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944-951 (1992).

- Prousek, J. "Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Photochemical Processes". *Chem. Listy*, **90**, 307-315 (1996).
- Rejto M., S. Saltzman y A.J. Archer. *J. of Agric. Food Chem.* **32**, 226-230 (1984).
- Ruppert, G.; Bauer, R.; *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **73**, 75-78 (1993).
- Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G.; "UV-0₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton Reaction. Comparison of Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment". *Chemosphere* **28**, 1447-1454 (1994).
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater S. R.; "The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes". *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1(1)**, 18-26 (1996).
- Serpone, N. y col. "Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Phenol, Cresols, and Fluorophenols in TiO₂ Aqueous Suspension". *Adv. Chem. Ser.*, **238**, 281-314 (1993).
- Sun, Y.; Pignatello, J. J.; "Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe⁺³/H₂O₂/UV". *Environ. Sci. Technol.* **27(2)**, 304-310, (1993a).
- Sun, Y.; Pignatello, J. J.; "Activation of Hydrogen Peroxide by Iron (III) Chelates for Abiotic Degradation of Herbicides and Insecticides in Water". *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 308-312 (1993b).
- Sundstrom, D. W.; Klei, H. E.; *NTIS PB87-149357*, (1986).
- Sundstrom, D. W.; Weir, B. A.; Barber, T. A.; Klei, H. E.; "Destruction of Pollutants and Microorganisms in Water by UV Light and Hydrogen Peroxide Sundstrom". *Water Poll. Res. J. Canada* **27**, 57-58 (1992).
- Venkatadri, R.; Peters, R. W.; "Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light/Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis". *Hazardous Waste & Hazardous Materials.*, **10 (2)** (1993).
- Vincent, M. "Solar Detox Market". En Proceedings of Training and Mobility of Researchers Summer School: Industrial Applications of Solar Chemistry. Almería, Septiembre 1998. CIEMAT (Ed). 1998.
- Wallace, J. L.; Vahadi, B.; Fernandos, J. B.; Boyden, B. H.; *Ozone Sci. Eng.*, **10**, 103-112 (1988).
- Well M. Van y col. *J. Sol. En. Eng.*, **119**, 114-119. (1997).
- Woodburn K.B., F.R. Batzer, F.H. White y H.D. Schultz. *Environ. Toxicol. Chem.* **12**, 43-55 (1993).

Yue, P. L.; "Modelling of Kinetics and Reactor for Water Purification by Photo-Oxidation". *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1 (1993).

Zwiener, C.; Weil, L.; Niesser, R.; "Atrazine and Parathion-Methyl Removal by UV and UV/O₃ in Drinking Water Treatment". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **85**, 247-264 (1993).

Zeff J. D.; Leitis, E. (Ultrox International); U. S. US 4, 792, 407 (1988); *Chem. Abst.* **110**, 198 661 (1989).

Zeff J. D.; Leitis, E. (Ultrox International); U. S. US 4, 849, 114 (1989); *Chem. Abstr.* **112**, 41 929 (1990).

Capítulo 4

RADIACIÓN SOLAR ULTRAVIOLETA

4.1 EL ESPECTRO SOLAR Y LA RADIACIÓN UV

Dado que el elemento común denominador de los tres capítulos anteriores lo constituye la radiación solar ultravioleta, el análisis de la misma resulta especialmente interesante ya que del conocimiento de su naturaleza y características se pueden extraer importantes conclusiones de utilidad que afectan a la tecnología del proceso de fotocatalisis. Además de su utilización como recurso energético, la radiación UV es objeto de estudio dado su carácter de potencial peligrosidad debido a la consabida disminución de la capa de ozono en los últimos años.

La radiación UV puede dividirse en diferentes intervalos espectrales según el criterio utilizado. Desde un punto de vista astrofísico, la radiación solar UV puede ser: cercana (380 a 300 nm), media (300 a 200 nm), lejana (200 a 100 nm) y extrema (100 a 40 nm). Desde un punto de vista fotobiológico, la radiación UV se divide en tipo A (rango de 400 a 315 nm), tipo B (rango de 315 a 290 nm) y tipo C (radiación de longitud de onda menor de 290 nm).

Debido a la absorción que efectúa la capa de ozono conjuntamente con otros elementos como el O, N, O₂ y N₂, cuando la radiación solar alcanza la estratosfera, esta absorbe toda la radiación por debajo de 200 nm. Posteriormente la atmósfera absorbe fuertemente radiación entre 200 y 300 nm y mucho más débilmente entre 300 y 335 nm. Debido a ello, la radiación UV existente sobre la superficie terrestre es fundamentalmente de tipo A con una componente muy pequeña del tipo B y nada del C.

Del total de la energía asociada a la radiación solar, considerando el espectro estándar normalizado a 1.000 W/m², el 7,82% de dicha radiación es debido a radiación UV (longitud

de onda ≤ 400 nm); el 47,33% corresponde a la luz visible, y el 44,85% restante es debido a la radiación infrarroja (longitud de onda ≥ 700 nm) [Hulstrom y *col.*, 1985]. En la Figura 4.1 se muestra dicho espectro estándar de la radiación solar directa sobre la superficie terrestre (a nivel del mar y en un día claro), conjuntamente con el espectro de la radiación solar existente fuera de la atmósfera terrestre, cuya forma viene a constituir una envolvente del anterior. La absorción que tiene lugar a determinadas longitudes de onda modifica dicho espectro extraterrestre.

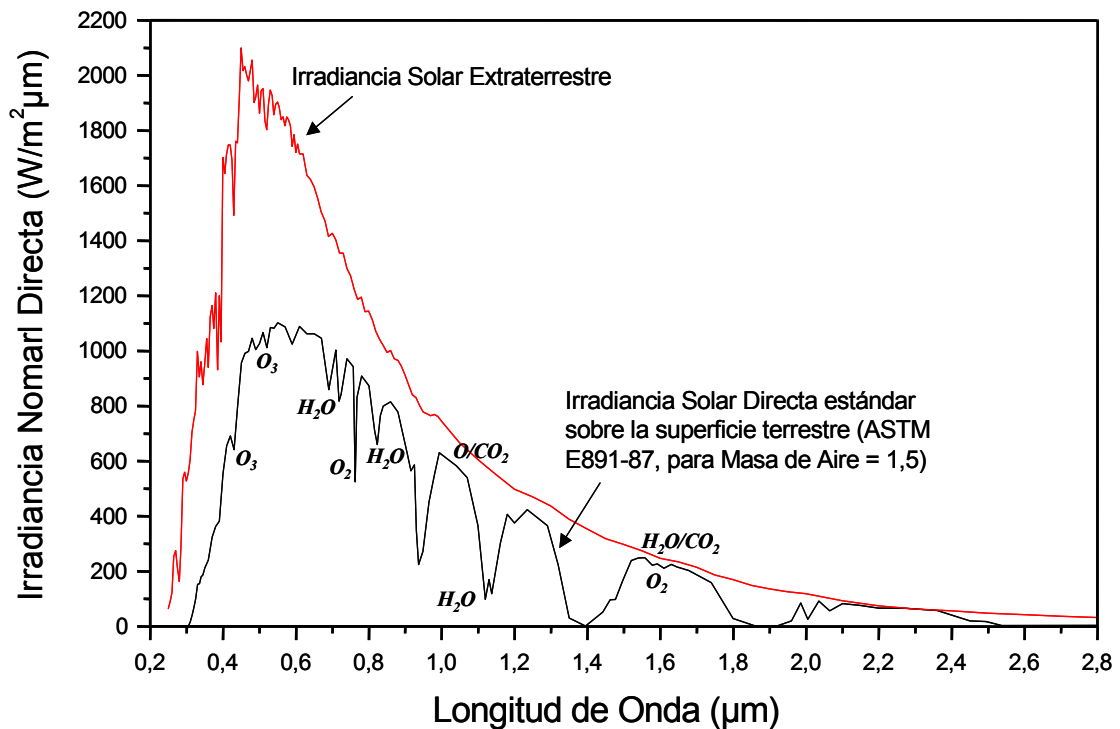


Figura 4.1.- Espectros terrestre [ASTM, 1987] y extraterrestre [Thekaekara, 1973] de la irradiancia solar directa. La absorción de la radiación por parte de diversas sustancias de la atmósfera reducen la radiación sobre la superficie terrestre a determinadas longitudes de onda.

Las unidades de medida de la radiación UV pueden ser desde las “tradicionales” de energía (W/m^2 ó erg/cm^2), el uso del Langley (equivalente a 1 cal/cm^2), o el Einstein ($1 \text{ mol} - 6,023 \times 10^{23}$ - de fotones). También se utiliza la unidad MPE (*minimum perceptible erythema*) que equivale a $2,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^2$ a 300 nm.

El espectro solar (Figura 4.1) experimenta escasas variaciones durante los ciclos de manchas solares, registrando la constante solar oscilaciones de corto periodo no superiores al 0,15%. Las mayores variaciones (porcentuales) se registran en la región de Lyman (120

nm), con oscilaciones en torno al 30%, y en la región de 250 nm, con oscilaciones en torno al 2%. A partir de 300 nm no se observan variaciones apreciables.

La Masa de Aire (AM o *Air Mass*), también denominada Masa Óptica, es un parámetro que indica la distancia relativa que recorre un fotón durante su paso a través de la atmósfera (se define como 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). Un valor de la Masa de Aire igual a uno ($AM = 1$) indica que el Sol está situado verticalmente sobre el observador y un fotón recorre la trayectoria mínima posible sobre la atmósfera (Figura 4.2); un valor de $AM = 1,5$ ocurre cuando el Sol está situado con una inclinación, o ángulo zenital, de $48,19^\circ$ sobre la vertical.

Al incrementarse el valor de la Masa de Aire la radiación directa recorre mayores distancias dentro de la atmósfera, lo que se traduce en una mayor dispersión y absorción de la radiación directa, para las mismas condiciones atmosféricas.

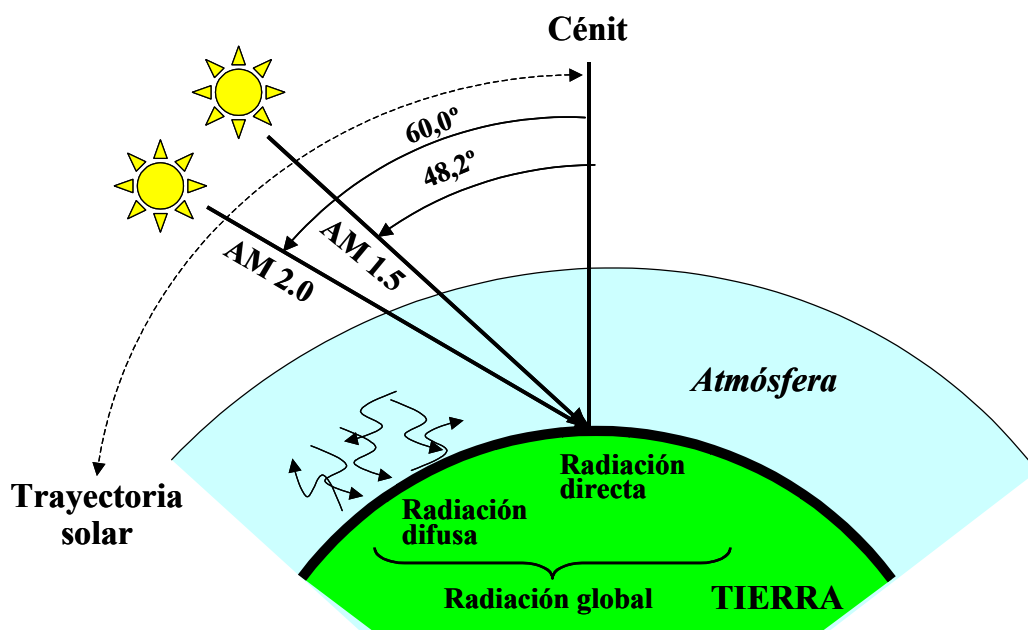


Figura 4.2.- Masa de Aire y componentes de la radiación solar [Riordanl, 1990]

La radiación solar UV, según puede apreciarse en la fig. 4.1, constituye una pequeña parte del espectro solar, representando un porcentaje que oscila entre el 3,5% y el 8% del total. Este porcentaje puede ser diferente para una misma localización en presencia o ausencia de nubes. La radiación UV aumenta, en promedio, un 6% por cada km de altura sobre la superficie terrestre a la que únicamente llega la UV-A y una muy pequeña fracción de UV-B (para una latitud similar a la de Almería, la fracción de UV-B es del orden del 3,5%

de la UV-A). Entre ambas componentes existen fuertes oscilaciones estacionales ya que la UV-B depende aún más de la Masa de Aire que la UV-A (el porcentaje indicado anteriormente es del 1,7% en enero y del 4,8% en julio). Otra diferencia entre ambas componentes es la componente difusa; en condiciones de cielo despejado la fracción difusa de la UV-A es del orden del 50%, mientras que de la UV-B alcanza el valor del 80%.

El principal factor que afecta a la radiación UV durante su paso a través de la atmósfera es la presencia de ozono en la misma. La sensibilidad de la transmisividad del O_3 se mide mediante el Factor de Amplificación ($\partial UV/\partial O_3$) que se estima mediante, en valor medio, entre 1,1 y 1,5. El espesor medio de la capa de ozono es de unos 30 km, pero a presión y temperatura de superficie la columna de ozono es de 3 mm.

La concentración de ozono se mide en unidades Dobson (DU, *Dobson Units*), siendo la equivalencia: 1 DU = 0,01 mm de ozono (en columna) a P y T de superficie terrestre. Valores típicos de O_3 están en torno a 325 DU, para latitudes medias de ambos hemisferios. En España el valor se sitúa entre 300 y 325 DU. Se considera que existe un agujero de ozono cuando en un área se tiene un valor menor de 220 DU.

4.2 ATENUACIÓN DE LA RADIACIÓN SOLAR UV

La expresión general de la transmitancia (T) de la radiación solar directa bajo un cielo sin nubes para una longitud de onda específica (λ), T_λ , es [Iqbal, 1983]:

$$T_\lambda = T_{R,\lambda} T_{a,\lambda} T_{o,\lambda} T_{n,\lambda} T_{g,\lambda} T_{v,\lambda} \quad (4.1)$$

Donde $T_{R,\lambda}$ es la transmitancia espectral resultado de la dispersión producida por las moléculas de aire; cuando las dimensiones de estas moléculas son alrededor de 1Å (que son las más abundantes en la atmósfera), se produce la denominada dispersión de Rayleigh. $T_{a,\lambda}$ es la transmitancia espectral relacionada con la absorción y dispersión producida por aerosoles (partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire); $T_{o,\lambda}$ corresponde al efecto de la capa de ozono; $T_{n,\lambda}$ es la absorción debida al dióxido de nitrógeno; $T_{g,\lambda}$ es la transmitancia resultado de la absorción de los gases atmosféricos uniformemente mezclados (como dióxido de carbono y oxígeno) y, finalmente, $T_{v,\lambda}$ corresponde a la absorción producida por el vapor de agua.

El efecto de cada uno de esos parámetros sobre la absorción de la radiación solar en general, y dentro del rango de la radiación solar ultravioleta (300 nm - 400 nm) en particular, sería el siguiente [Riordan y col., 1990; Gueymard, 2001]:

- Dispersión de Rayleigh. Fenómeno de dispersión que es una función de la longitud de onda ($\sim \lambda^{-4}$). La absorción de la luz UV depende fuertemente de la masa óptica, siendo proporcionalmente mayor que la absorción que sufre el rango visible. En general se considera que: $T_{R,\lambda} = \exp(-0,008735 \lambda^{-4,08} m)$, donde m es la masa óptica corregida por la altitud (ver Ec. 4.13). Una forma alternativa, más precisa, de calcular la transmitancia Rayleigh es a partir de la ley de Bouguer: $T_{R,\lambda} = \exp(-m_R \tau_{R,\lambda})$, donde m_R es la masa óptica de la dispersión de Rayleigh, obtenida a partir de la ecuación (4.27) indicada la sección 4.5, y $\tau_{R,\lambda}$ es el espesor óptico de Rayleigh que puede ser obtenido a partir de la siguiente expresión teórica [Kerker, 1969; McCartney, 1976]:

$$\tau_{R,\lambda} = 24\pi^3 \frac{H_R}{N_0 \lambda^{-4}} \left(\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{6 + 36}{6 - 7\delta} \right) \quad (4.2)$$

Donde H_R es la altura de escala atmosférica (8.434 km a 15°C), N_0 es el número de densidad de moléculas ($2,547305 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ a 15°C), n_0 es el índice refractivo del aire (función de longitud de onda), δ es el factor de depolarización (0,0279) [Young, 1981], y λ la longitud de onda.

- Dispersión por aerosoles. Las determinaciones espectrales completas del espesor de aerosoles son escasas por lo que no existe un modelo detallado justificándose, en la mayoría de los casos, el uso de una metodología simplificada [Bird, 1984]. Además, las características ópticas espectrales de los aerosoles troposféricos y estratosféricos pueden variar con el tiempo y con las condiciones meteorológicas. La transmitancia de los aerosoles se obtiene del espesor óptico de dichos aerosoles; este fenómeno es función también de la longitud de onda y de dos parámetros, α y β [$T_{a,\lambda} = \exp(-\beta \lambda^{-\alpha} m_a)$], que caracterizan distintas categorías de aerosoles (continentales, urbanos, marinos, rurales, etc). β es el denominado coeficiente de turbidez (también denominado coeficiente de Angström), que usualmente varía entre 0 y 0,5, y es un reflejo de la cantidad de aerosoles presentes en el aire; el parámetro α , en cambio, es un índice del tamaño de las moléculas aerosoles; m_a es la masa óptica de la dispersión de aerosoles (ecuación 4.27 de la sección 4.5). Dependiendo del grado de contaminación atmosférica, β puede variar fuertemente; si no hay contaminación, su variación será pequeña [Hulstrom y col., 1985]. El mismo razonamiento es válido para α .

- Absorción por ozono ($T_{o,\lambda}$). La concentración de ozono varía con respecto al espacio y al tiempo, situándose principalmente entre 15 y 30 km de altura, donde se produce y extingue debido a reacciones fotoquímicas. El ozono absorbe fuertemente en la luz UV, moderadamente la visible, y ligeramente en la infrarroja cercana. Este fenómeno de absorción es directamente proporcional al espesor de la capa de ozono ($\sim Mo_3$). El ozono puede ser tanto troposférico como estratosférico y presenta dos bandas principales de absorción de la radiación UV denominadas banda de Hartley (rango de 200 a 300 nm) y banda de Huggins (rango de 300 a 360 nm). Recientes datos espectroscópicos de laboratorio están disponibles para estas bandas a 0,01 nm de resolución [Daumont y *col.*, 1992]. La sección eficaz de absorción depende fuertemente de λ siendo, por ejemplo, la absorción a 250 nm 100 veces mayor que a 320 nm [Molina y Molina, 1986]. La ley de Bouguer también puede ser utilizada para describir la absorción por ozono: $T_{o,\lambda} = \exp(-m_o \tau_{o,\lambda})$, donde m_o es la masa óptica de ozono (ecuación 4.27 de la sección 4.5) y $\tau_{o,\lambda}$ es el espesor óptico de ozono que se puede obtener mediante la expresión: $\tau_{o,\lambda} = u_o A_{o,\lambda}$, donde u_o es el espesor reducido (en atm-cm) y $A_{o,\lambda}$ el coeficiente de absorción espectral del ozono.
- Absorción por dióxido de nitrógeno ($T_{n,\lambda}$). Al igual que el ozono, la transmitancia del NO_2 puede ser modelada mediante la ley de Bouguer: $T_{n,\lambda} = \exp(-m_n u_n A_{n,\lambda})$, donde m_n es la masa óptica de NO_2 (ecuación 4.27 de la sección 4.5), u_n su espesor reducido (en atm-cm) y $A_{n,\lambda}$ su coeficiente de absorción espectral. El NO_2 es un constituyente atmosférico altamente variable que juega un papel principal en el complejo ciclo de ozono, ambos en la estratosfera, donde está presente naturalmente, y en la troposfera, donde su concentración puede deberse principalmente a la contaminación (las grandes concentraciones de NO_2 sobre las grandes ciudades son responsables en gran parte de las típicas nubes marrones de contaminación [Husar y White, 1976]). El NO_2 es alrededor de 100 veces más eficiente que el ozono para absorber radiación siendo, además, de 20 a 10.000 veces menos abundante por eso su efecto solo es significativo en atmósferas contaminadas. Valores típicos estacionales de u_n son 0,1 matm-cm para el invierno y 0,2 matm-cm para el verano [Elansky y *col.*, 1984]; en una atmósfera industrial este valor puede llegar hasta 13 matm.cm [Schroeder y Davies, 1987].
- Absorción por gases atmosféricos ($T_{g,\lambda}$). Únicamente tiene influencia sobre longitudes de onda superiores al UV. Algunos constituyentes atmosféricos (principalmente O_2 y CO_2) tienen importantes bandas de absorción en el infrarrojo; su concentración a lo largo de la atmósfera disminuye con la altitud. La transmitancia

debida a los gases atmosféricos mezclados uniformemente se define como [Pierluissi y Tsai, 1986 y 1987]: $T_{g,\lambda} = \exp [-(m_g u_g A_{g,\lambda})^a]$, donde $m_g = m_R$ (Rayleigh) es la masa óptica obtenida a partir de la ecuación (4.27) indicada en la sección 4.5; $A_{g,\lambda}$ es el coeficiente de absorción espectral, y u_g es espesor reducido que es dependiente de la altitud. El exponente a varía entre 0,5641 (para $\lambda < 1\mu\text{m}$), o 0,7070 (para el resto de longitudes de onda).

- Absorción por el vapor de agua ($T_{v,\lambda}$). Tampoco afecta al espectro UV. Entre 0 y 5 km se encuentra contenido el 95% del vapor de agua total que existe en toda la atmósfera, y la capa por debajo de los 2 km contiene alrededor del 50%. Por encima de los 20 km el contenido es muy bajo aunque todavía existen nubes, pudiéndose admitir su desaparición total por encima de los 70 km. La concentración del vapor de agua depende mucho de las condiciones atmosféricas y es muy importante en los procesos radiativos de absorción y emisión. En el espectro de infrarrojo cercano, el vapor de agua es con diferencia el absorbedor más importante. Existen diversos modelos [Leckner, 1978; Pierluissi y col., 1989] para el cálculo de dicha absorción, cuya expresión analítica suele ser de la forma siguiente: $T_{v,\lambda} = \exp \{-(m_v w)^{1.05} (f_v)^n B_v A_{v,\lambda} f^c\}$, donde m_v es la masa óptica de vapor de agua (ecuación 4.27 de la sección 4.5), w el agua de lluvia total, B_v es un factor de corrección que compensa la variación de la absorción con la distancia al centro de banda, f_v es un factor de escala de presión que compensa la falta de homogeneidad en el espesor del vapor de agua y $A_{v,\lambda}$ es el coeficiente de absorción espectral del vapor de agua; c y n son dos exponentes dependientes de la longitud de onda. El agua de lluvia, w , necesita ser determinada con precisión para obtener cálculos de extinción correctos en el infrarrojo cercano. Para aplicaciones con atmósferas de referencia, hay disponibles valores precalculados. Alternativamente, para aplicaciones con condiciones atmosféricas reales, w puede medirse indirectamente por distintos métodos experimentales o estimados utilizando relaciones empíricas entre w , la temperatura y la humedad superficial [Gueymard y Garrison, 1998].

Teniendo en cuenta las diferentes transmisividades anteriores, puede asumirse que el espectro solar en la franja UV no va a variar sustancialmente, para una localización específica, por lo que el atenuador dominante va a venir dado por la presencia de nubes.

Es a menudo asumido que las nubes producen una atenuación, en el rango de la radiación UV, que es independiente de la longitud de onda; sin embargo, en la región del infrarrojo cercano (ver Figura 4.3), las nubes causan una atenuación mayor debido a la presencia de vapor de agua y agua líquida ($T_{v,\lambda}$) [Roman y col., 1991]. En esta región de la

radiación UV, las nubes modifican la cantidad de energía total que llega a la superficie terrestre, pero su distribución espectral no se ve afectada (Figura 4.3).

Esto se puede demostrar mediante la representación estandarizada de las distintas curvas espectrales mostradas en la Figura 4.3 [Malato, 1999]. Esta homogeneización es la representada en la Figura 4.4 y puede ser realizada para cada intervalo de longitudes de onda según el procedimiento indicado en la Ecuación 4.3.

$$f_{\lambda} = \frac{UV_{\lambda}}{\sum_{\lambda=300nm}^{\lambda=400nm} UV_{\lambda}} \quad \text{donde:} \quad \sum_{\lambda=300nm}^{\lambda=400nm} f_{\lambda} = 1 \quad (4.3)$$

Donde f_{λ} , es la fracción (%) de energía asociada a la longitud de onda λ (nm^{-1}), y UV_{λ} es la irradiancia ($\text{W m}^{-2} \text{nm}^{-1}$) correspondiente a cada longitud de onda, medida mediante espectro-radiómetro (el sumatorio es usado por tratarse de valores discretos). Si se normalizan de esta forma todas las curvas mostradas en la fig. 4.3, y se representan nuevamente, se obtiene la fig. 4.4, donde puede observarse la gran homogeneidad que presentan los distintos espectros en el intervalo solar UV (300 – 400 nm).

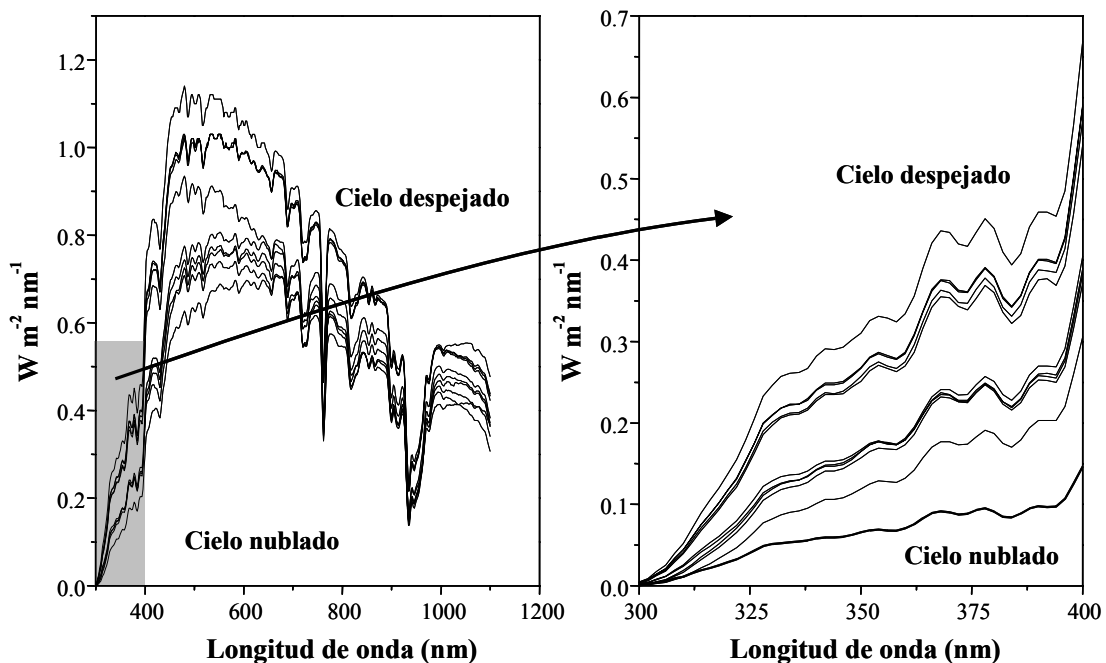


Figura 4.3.- Diferentes espectros de la radiación solar directa sobre la superficie terrestre entre 300 y 1100 nm y amplificación del intervalo entre 300 y 400 nm (observaciones realizadas en la Plataforma Solar de Almería)

Por lo tanto, si el espectro de radiación solar UV directa se asume que tiene una forma constante (independiente de la presencia o no de nubes), el espectro estandarizado se puede considerar entonces como constante para un lugar determinado (si no aparecen otros fenómenos de contaminación atmosférica antropogénica). Por lo tanto, se puede concluir que la cantidad de fotones para una longitud de onda determinada puede ser una función de la intensidad de la radiación UV (medida mediante radiómetro UV).

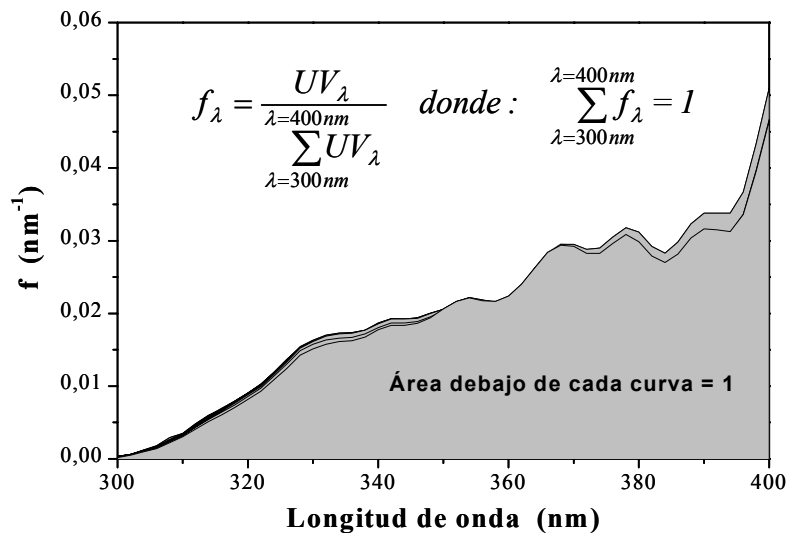


Figura 4.4.- Representación normalizada de los espectros UV de radiación solar directa representados en la Fig. 4.3.

La radiación global está compuesta por la suma de la radiación directa (aquella que no sufre interacción alguna durante su paso a través de la atmósfera) más la radiación difusa (aquella que sí sufre interacción y llega a la superficie terrestre con una dirección diferente). En presencia de un cielo cubierto no hay radiación solar directa y cuando se tiene un cielo parcialmente cubierto la radiación directa es normalmente intermitente. La radiación directa interesa cuando se quiere concentrar la luz solar, ya que esta concentración sólo se puede realizar cuando se conoce la dirección; cuando no se va a utilizar la luz solar concentrada, interesa fundamentalmente la radiación global.

En el caso de la irradiancia solar UV resulta de especial interés la componente difusa ya que ésta alcanza valores proporcionalmente mucho más elevados que los correspondientes a la fracción del visible de la luz solar, debido a que las nubes filtran en un grado elevado la radiación visible pero sólo parcialmente la ultravioleta [Sami Al-Aruri, 1990]. La explicación de este fenómeno se encuentra en que el vapor de agua atmosférico no posee capacidad de absorción sobre la parte ultravioleta del espectro solar y entonces,

cuando los fotones UV son interceptados por las partículas de agua de las nubes, sufren simplemente un cambio en su trayectoria como resultado del choque entre ambos. Como consecuencia, y si el número de choques para cada fotón es reducido, toda o gran parte de la radiación UV directa se va transformando en radiación UV difusa sobre la superficie terrestre de forma que el valor de la radiación UV global no se ve sensiblemente reducido.

Este fenómeno puede observarse en la Figura 4.5 donde se representa, para el mismo día, la evolución de la radiación UV (rango espectral de 300 a 400 nm) global (medida sobre un plano horizontal) y directa. El día representado tiene una ausencia casi total de nubes a excepción del período entre las 15:30 a 17:30 horas (aproximadamente) donde se tiene una fuerte nubosidad. En este período de tiempo la irradiancia UV directa es prácticamente inexistente, pero la irradiancia UV global (básicamente radiación difusa) mantiene unos valores que oscilan entre 15 y 20 Wm^{-2} .

El resultado es la existencia de valores de radiación UV global significativamente elevados aún en días totalmente nublados. Este fenómeno es la explicación del hecho, comúnmente conocido por la sabiduría popular, de que se puedan producir quemaduras en la piel en verano aún en días nublados.

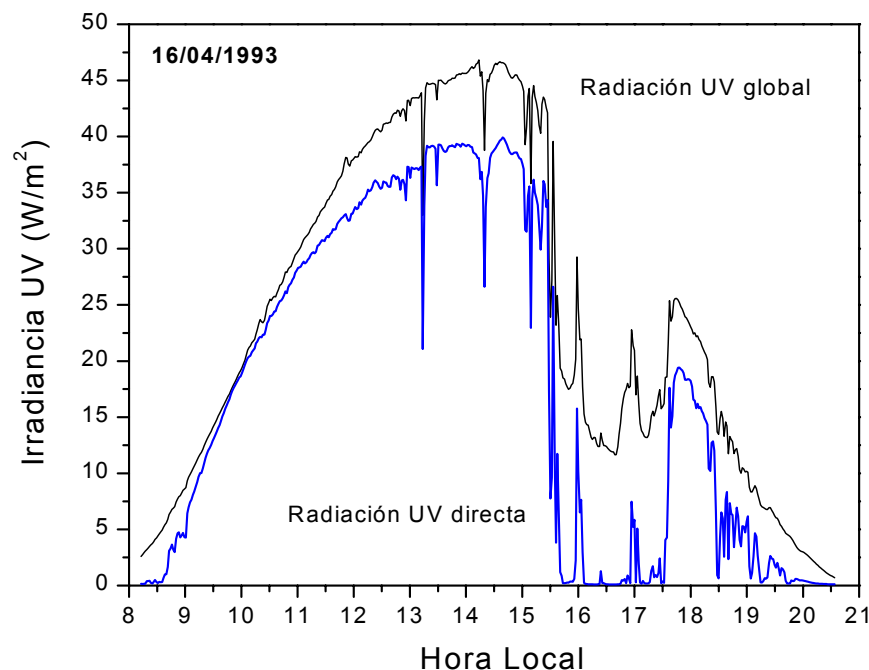


Figura 4.5.- Representación de la irradiancia solar UV global (negro) y directa (azul) en un día donde confluyen una buena radiación (mañana sin nubes) y una mala radiación (tarde nublada). Plataforma Solar de Almería

La gráfica (4.6) muestra los valores medios mensuales de irradiancia UV solar, tanto directa como global, obtenidos en la Plataforma Solar de Almería entre los años 1991 y 1995 y considerando desde la salida hasta la puesta del Sol [Malato y col, 2001]. El valor medio anual de la irradiancia global UV es de $19,20 \text{ W/m}^2$, mientras que el correspondiente de la irradiancia directa UV es de $14,94 \text{ W/m}^2$.

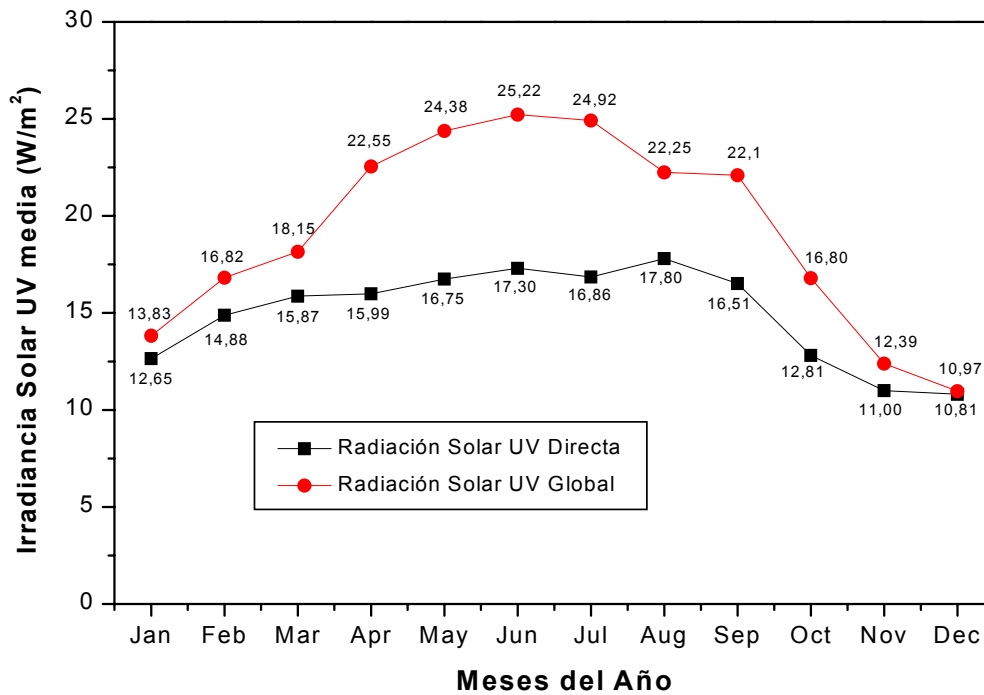


Figura 4.6.- Irradiación solar ultravioleta media (global y directa) para los diferentes meses del año medida en la Plataforma Solar de Almería (período: 1991-1995) [Malato y col., 2001]

4.3 CÁLCULO DE LA RADIACIÓN SOLAR UV

La determinación de la radiación UV (o de cualquier otro intervalo espectral) puede obtenerse a partir de la integración de la ecuación de transporte radiativo en la atmósfera (Ec. 4.4).

$$\mu \frac{dI_\lambda}{dz} = \rho [e_\lambda + \sigma_\lambda J_\lambda - (\sigma_\lambda + k_\lambda) I_\lambda] \quad (4.4)$$

Donde z es la profundidad geométrica (Figura 4.7), $\mu = \cos\theta$, ρ la densidad, K_λ representa la absorción, σ_λ el scattering y e_λ la emisión. Siendo I_λ la irradiancia solar espectral, la función J_λ vendría dada, por lo tanto, por la Ecuación (4.5):

$$J_{\lambda} = \frac{1}{4\pi} \oint I_{\lambda} d\omega \quad (4.5)$$

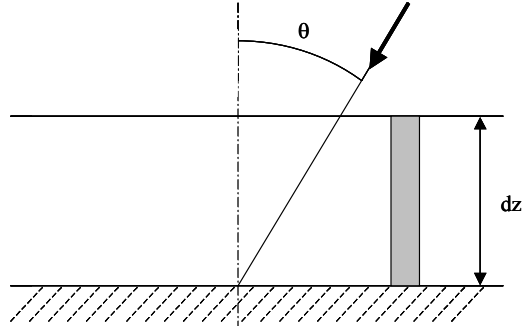


Figura 4.7.- Representación de haz de luz atravesando un medio continuo de espesor dz

La profundidad geométrica, z , puede transformarse en profundidad óptica, τ , mediante la expresión (4.6):

$$d\tau_{\lambda} = -(k_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) \rho dz \quad (4.6)$$

Con lo que la ecuación de transporte radiativo (4.4) se convierte en la Ec. (4.7).

$$\mu \frac{dI_{\lambda}}{d\tau_{\lambda}} = I_{\lambda} - S_{\lambda} \quad (4.7)$$

Donde S_{λ} es la función fuente, definida mediante la expresión (4.8).

$$S = \left(\frac{e_{\lambda} + \sigma_{\lambda} J_{\lambda}}{\sigma_{\lambda} + k_{\lambda}} \right) \quad (4.8)$$

La solución de la Ecuación (4.7) da lugar a expresiones del tipo de la Ec. (4.9), que se conoce también por Ley de Bourguer, Ley de Lambert o Ley de Beer. La Ec. (4.9) permite calcular la atenuación que sufre la luz al atravesar un medio continuo, como la atmósfera, si se conocen las características del medio y el valor exterior de la radiación (irradiancia solar extraterrestre).

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}(0) e^{-\tau(\lambda)} \quad (4.9)$$

La función $\tau(\lambda)$ (Ec. 4.6), se puede asimilar también a al expresión (4.10).

$$\tau_{\lambda} = c_{\lambda} m \quad (4.10)$$

Donde m es la masa de aire relativa y $c(\lambda)$, un coeficiente de atenuación de la radiación que engloba los distintos fenómenos que tienen incidencia para una longitud de onda determinada. Extrapolando el concepto para un intervalo de longitudes de onda, el coeficiente de atenuación es un índice de la transparencia atmosférica existente para el intervalo considerado y para una localización determinada. Este coeficiente de atenuación puede calcularse a partir de la relación que hay entre la irradiancia extraterrestre presente en un momento (fuera de la atmósfera) y la irradiancia solar medida sobre la superficie terrestre (Ec. 4.11), para un intervalo espectral dado como puede ser el caso del ultravioleta.

$$C_{\lambda} = - \frac{\text{Ln} \left(\frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda}(0)} \right)}{m} \quad (4.11)$$

I_{λ} es la irradiancia sobre la superficie terrestre que puede ser medida directamente mediante radiómetro (UV si se quiere obtener el coeficiente de atenuación de la radiación solar UV) e $I_{\lambda}(0)$ es la irradiancia extraterrestre para el mismo intervalo de longitudes de onda, que puede calcularse fácilmente (Ec. 4.12) de acuerdo con las conocidas expresiones para la radiación extraterrestre. Dado que la órbita terrestre alrededor del Sol es elíptica con una pequeña excentricidad, dicha radiación varía entre el $\pm 3.4\%$ a lo largo del año. La expresión de dicha variación de $I_{\lambda}(0)$ en función de N (número de orden del día a lo largo del año, desde el 1 al 365), es la siguiente [Camacho, 1986]:

$$I_{\lambda}(0) = I_{CS} \left[1 + 0,034 \cos \left(\frac{2\pi N}{365} \right) \right] \quad (4.12)$$

I_{CS} es la constante solar asociada al intervalo en el cual se quiere realizar todo el cálculo y se obtiene integrando la curva de radiación extraterrestre para dicho intervalo. Para el caso de todo el espectro solar (radiación total) dicha constante es 1.367 Wm^{-2} (ver sección 1.1) La masa de aire (m) puede ser obtenida a través de las ecuaciones (4.13) y (4.14).

$$m_0 = \sqrt{1229 + (614 \text{ sen } \alpha)^2} - 614 \text{ sen } \alpha \quad (4.13)$$

$$m_z = m_0 e^{-0,0001184 Z} \quad (4.14)$$

Donde m_0 es la masa de aire a nivel del mar y m_z la masa de aire corregida para una altitud z sobre el nivel del mar expresada en metros. α es la altitud solar (ángulo formado por el rayo directo solar incidente con la superficie horizontal terrestre). Esta altitud solar puede ser obtenida mediante la Ecuación 4.15.

$$\alpha = \arcsen [sen(L) sen(\delta_s) + cos(L) cos(\delta_s) cos(h_s)] \quad (4.15)$$

Siendo L la latitud del lugar y h_s , el ángulo correspondiente a la hora solar, que viene dado por 15° por cada hora de diferencia respecto del mediodía solar; este ángulo es cero al mediodía, positivo antes y negativo después. δ_s es la declinación solar dada por la Ec. (4.16) y $\mu = -23^\circ 27'$, correspondiente al ángulo compuesto por el eje de la tierra y el plano de la elíptica formada por la tierra y el sol.

$$\delta_s = sen(\mu) \cos \left[\frac{2\pi (10,5 + N)}{365,25} \right] \quad (4.16)$$

Un procedimiento alternativo para la determinación de la atenuación atmosférica (para poder estimar posteriormente la irradiancia) en la franja UV del espectro solar es la determinación de un “factor de transparencia atmosférica” que incluya todos los componentes atmosféricos que puedan absorber o desviar la irradiancia solar [Mehos y col., 1992]. La diferencia fundamental entre este factor de transparencia atmosférica de la irradiancia global, f_G (Ec. 4.17), y el coeficiente de atenuación anterior es que su obtención se realiza completamente a partir de datos experimentales.

$$f_G = 1 - \left(\frac{\overline{I_{UV(G)}}}{I_{UV(G)max}} \right) \quad (4.17)$$

Donde $\overline{I_{UV(G)}}$ es la radiación global UV media (donde intervienen todas las incidencias atmosféricas) representada previamente en la fig. 4.6, y $I_{UV(G)max}$ es el valor más elevado (valor integrado a lo largo de un día completo) alcanzado estadísticamente en ese día o época del año. Si se dispone de una base estadística lo suficientemente amplia, la determinación de este factor de transparencia atmosférica de la radiación UV global (igualmente puede realizarse para la radiación UV directa $-f_{UV(D)}$ - o cualquier otra radiación solar) puede permitir determinar cual será el valor más probable de irradiancia UV en un día, mes o época del año determinada, para una localización también determinada.

4.4 IRRADIANCIA FOTÓNICA PARA PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS

Dado que el interés de la irradiancia solar UV, dentro del presente trabajo, es para su utilización dentro de procesos fotocatalíticos, la irradiancia fotónica o flujo fotónico es un concepto muy útil para cálculos en aplicaciones fotocatalíticas (o fotoquímicas en general). Se define el flujo fotónico sobre un punto determinado como la cantidad de radiación que incide sobre un elemento infinitesimal de superficie que contiene el punto considerado,

dividido por el área de dicho elemento. Las unidades, en el Sistema Internacional, vienen expresadas en *fotones* $m^{-2} s^{-1}$. También se puede utilizar como unidad 1 mol de fotones ($6,023 \times 10^{23}$ fotones) o el Einstein (1 Einstein = 1 mol de fotones) siendo entonces sus unidades respectivas: *moles (de fotones)* $m^{-2} s^{-1}$ ó *Einstein* $m^{-2} s^{-1}$.

Para una fuente de energía monocromática de longitud de onda λ y de energía E_λ , el número de fotones emitido N_λ está relacionado con la energía de un fotón a dicha longitud de onda, Q_λ , mediante la Ecuación (4.18):

$$N_\lambda = \frac{E_\lambda}{Q_\lambda} = \frac{\lambda}{hc} E_\lambda \quad (4.18)$$

Siendo h la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s) y c la velocidad de la luz ($2,998 \times 10^{17}$ nm s^{-1}).

Si en vez de luz monocromática se tiene luz policromática, como ocurre en el caso de la irradiancia solar, el número de fotones viene dado por una integral que engloba todo el rango de longitudes de onda de dicha fuente [Riordan y col., 1990]. Si se quiere calcular la cantidad de fotones UV, los límites de la integral serán las longitudes de onda correspondientes (Ec. 4.19):

$$N_{UV} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N(\lambda) d\lambda = \frac{1}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_\lambda d\lambda \quad (4.19)$$

Si se asume que la distribución espectral de la irradiancia UV, tanto directa como global, es constante para una localización determinada (Ecuación 4.3), se tienen las expresiones (4.20) para la radiación UV directa y (4.21) para la global. El hecho de que el espectro solar UV se mantiene prácticamente constante en distintas épocas del año se ha comprobado que ocurre también en emplazamientos con una alta incidencia de contaminación atmosférica, como es el caso de Madrid [Fabero y col., 1990].

$$E_D(\lambda) = f_D(\lambda) UV_D \quad (4.20)$$

$$E_G(\lambda) = f_G(\lambda) UV_G \quad (4.21)$$

$$\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} f(\lambda) = 1 \quad (4.22)$$

Donde UV_D y UV_G son los valores de la irradiancia solar UV directa y global medidos mediante respectivos radiómetros. $f_D(\lambda)$ y $f_G(\lambda)$ representan la respectiva (directa y global)

función normalizada indicada en la Ec. (4.3). Esta metodología permite obtener con un buen grado de aproximación la distribución espectral UV a partir del valor obtenido mediante un radiómetro (medida de radiación global o directa). La Ecuación (4.19) se puede convertir entonces en la Ecuación (4.23), ya que al ser discretos los distintos valores medidos es más correcto utilizar el sumatorio en vez de la integral.

$$N = \frac{1}{hc} \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) \lambda \quad (4.23)$$

Considerando las ecuaciones (4.20) y (4.21), podemos obtener las siguientes expresiones para los flujos fotónicos de radiación directa y global UV:

$$N_D = \frac{UV_D}{hc} \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lambda f_D(\lambda) \quad (4.24)$$

$$N_G = \frac{UV_G}{hc} \sum_{\lambda_1^*}^{\lambda_2^*} \lambda f_G(\lambda) \quad (4.25)$$

Donde el intervalo (λ_1, λ_2) es el intervalo en el que se obtiene la medida UV_D (y debe coincidir con el utilizado para definir f_D) y el intervalo $(\lambda_1^*, \lambda_2^*)$ es el intervalo en el que se obtiene la medida UV_G (y debe coincidir con el utilizado para definir f_G) [Curcó y col., 1996]. Si el valor de UV viene dado en $W m^{-2}$, y h y c utilizan las unidades indicadas anteriormente, N indicará el número de fotones por metro cuadrado y segundo. Si se divide N por el número de Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$) se obtendrán como unidades: *Einstein* $m^{-2} s^{-1}$.

Una vez conocido el flujo fotónico se puede obtener la cantidad de fotones útiles que llegan a un reactor determinado, para una reacción específica, a partir de la geometría del mismo. De esta forma se pueden convertir los [*Einstein* $m^{-2} s^{-1}$] en [*Einstein* $L^{-1} s^{-1}$] para calcular la radiación que ha sido introducida dentro del volumen del reactor.

Una vez que la reacción fotocatalítica tiene lugar, el principal parámetro que mide la eficiencia del proceso es el Rendimiento Cuántico [Kuhn, 1989], $\Phi(\lambda)$, que para una reacción fotoquímica se define como la relación entre el número de moléculas que han reaccionado y el número de fotones absorbidos. Dado que este parámetro es muy difícil de calcular (una parte de los fotones incidentes en el reactor no excitan el catalizador, etc.), hoy en día es comúnmente aceptado el uso alternativo de la Eficiencia Fotónica, $\xi(\lambda)$, como parámetro representativo de la eficiencia del proceso [Serpone y Emeline, 2002], reemplazando la cantidad de fotones absorbidos por la cantidad de fotones útiles disponibles por el reactor.

Este parámetro (Ecuación 4.26), de una manera simplificada, supone la relación entre la velocidad de reacción (moles reaccionando) y la radiación recibida (moles de fotones incidentes sobre el reactor). En el proceso fotocatalítico, la velocidad de reacción (r , [moles $L^{-1} s^{-1}$]), indica la cantidad de moles de soluto que son degradados (o mineralizados) por unidad de tiempo y por unidad de volumen de reactor (en donde tiene lugar el proceso).

$$\xi_{\lambda} = \frac{r}{N(\lambda)} \quad (4.26)$$

4.5 APÉNDICE: MASAS ÓPTICAS

La posición aparente del Sol se define por sus ángulos zenital y azimutal (ver sección 1.2: Posición del Sol). Estos ángulos se pueden obtener, a su vez, como una función de la declinación y ángulo horario por medio del algoritmo descrito en el *Almanaque Astronómico* (Nautical Almanac Office, 1992). Este algoritmo [Michalsky, 1988], al igual que otros posteriores que lo han perfeccionado y mejorado [Blanco-Muriel y col., 2001], ha demostrado tener una excelente precisión, superior a $0,01^{\circ}$ para el caso de la declinación solar.

Los modelos más sencillos utilizan una masa óptica única (generalmente la masa óptica para moléculas de aire, también denominada masa de aire) para estimar la longitud total de la trayectoria inclinada para todos los procesos de extinción en la atmósfera. Sin embargo, en rigor matemático se deben de considerar diferentes masas ópticas correspondiendo cada una de ellas a un proceso de extinción diferente con un perfil de concentración vertical particular. Una de las expresiones más rigurosas para la masa óptica es la propuesta indicada en la ec. 4.27 [Gueymard, 2001]:

$$m_i = \left[\cos Z + a_{i1} Z^{a_{i2}} (a_{i3} - Z)^{a_{i4}} \right]^{-1} \quad (4.27)$$

Donde m_i representa tanto m_R (Rayleigh), m_a (aerosoles), m_n (NO_2), m_o (O_3), m_g (gases atmosféricos uniformemente mezclados) o m_w (vapor de agua), Z es el ángulo zenital, y los coeficientes a_{ij} son los indicados en la Tabla 4.1. En caso de $Z=0$, se tiene que $m_i = 1$.

La Tabla 4.1 indica también los valores de m_i para $Z=90^{\circ}$, pudiendo apreciarse la amplia dispersión que existe en los valores de masa óptica para el ozono (16,6) y para el vapor de agua o los aerosoles (71,4). En particular, la *masa de aire* que se obtiene para $Z=90^{\circ}$ es 38,1304, que concuerda con otros valores rigurosos determinados, tales como 38,1665 [Miskolczi y col., 1990] y 38,0868 [Kasten y Young, 1989]. Finalmente, las masas

ópticas deben ser utilizadas en conjunción con el ángulo solar zenital aparente, que se obtiene restando la refracción al verdadero ángulo zenital (astronómico). La refracción puede ser calculada, de acuerdo con el *Almanaque astronómico*, como una función del ángulo zenital, la presión y la temperatura.

Proceso de Extinción	a_{i1}	a_{i2}	a_{i3}	a_{i4}	$m_i (Z=90^\circ)$
Rayleigh	4,5665E-1	0,07	96,4836	-1,6970	38,130
Ozono	2,6845E+2	0,5	115,420	-3,2922	16,601
Dióxido de nitrógeno ^(a)	6,0230E+2	0,5	117,960	-3,4536	17,331
Gases mezclados	4,5665E-1	0,07	96,4836	-1,6970	38,130
Vapor de agua	3,1141E-2	0,1	92,4710	-1,3814	71,443
Aerosoles	3,1141E-2	0,1	92,4710	-1,3814	71,443

^(a) Para NO₂ estratosférico únicamente; para NO₂ troposférico resulta más adecuada la utilización de una media combinada del NO₂ estratosférico y la masa de vapor de agua.

Tabla 4.1. Coeficientes para las diferentes masas ópticas [Gueymard, 2001]

4.6 REFERENCIAS CAPÍTULO 4

American Society for Testing and Materials (ASTM); "Standard Tables for Terrestrial Direct Normal Solar Spectral Irradiance for Air Mass 1,5". Designation: E891-87. (1987).

American Society for Testing and Materials (ASTM); "Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1,5 for a 37° Tilted Surface". Designation: E892-87. (1987).

Bird, R.E. "A simple, solar spectral model for direct-normal and diffuse horizontal irradiance". *Solar Energy*, Vol. **32**, pp. 461-471 (1984).

Blanco-Muriel, M.; Alarcón-Padilla, D.C.; López Moratalla, T.; Lara Coira, M. "Computing the solar vector". *Solar Energy*, Vol. **70**, No. 5, pp. 431-441, (2001).

Camacho, C.G.; "Posición del Sol." Instituto de Energías Renovables, Plataforma Solar de Almería. Abril (1986).

Curcó, D. y col. "Photocatalysis and Radiation Absorption in a Solar Plant". *Sol. En. Mat. Sol. Cell.*, 44, pp. 199-217. (1996).

- Daumont, D.; Brion, J.; Charbonnier, J.; Malicet, J. "Ozone UV spectroscopy I: absorption cross-sections at room temperature". *J. Atmos. Chem.* Vol. **15**, pp. 145-155 (1992)
- Elansky, N.F.; Arabov, A.Y.; Elokhov, A.S.; Senik, I.A. "Spatial and temporal variability of the NO₂ total content based on annual observation data". In *Atmospheric Ozone (Proceedings of the Quadriennial Ozone Symposium)*, Zerefos C.S. y Ghazi A. (Eds), pp. 157-162, D. Reidel, Halkidiki, Grecia (1984).
- Fabero, F. y col. "Análisis de la Distribución Espectral de la Irradiancia Solar en Madrid". V Congreso Ibérico de Energías Renovables. ISES. Madrid. Octubre (1990).
- Gueymard, C.; Garrison, J.D. "Critical evaluation of precipitable water and atmospheric turbidity in Canada using measured hourly solar irradiance". *Solar Energy*, Vol. **62**, pp. 291-307 (1998).
- Gueymard, C. "Parametrized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance". *Solar Energy*, Vol. **71**, pp. 325-346 (2001).
- Hulstrom, R.; Bird, R.; Riordan, C.; "Spectral Solar Irradiance Data Sets for Selected Terrestrial Conditions". *Solar Energy Research Institute*, **15**, pp. 365-391. (1985).
- Husar, R.B.; White, W.H. "On the color of the Los Angeles smog". *Atmos. Environ.* Vol. **10**, 199-204 (1976).
- Iqbal, M. "An Introduction to Solar Radiation". Academic Press, Canada. (1983).
- Kasten, F.; Young, A.T. "Revised optical air mass tables and approximation formula". *Appl. Opt.* **28**, pp. 4735-4738 (1989).
- Kerker, M. "The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation". Academic Press, New York (1969).
- Kuhn, H.I. y col. "Chemical Actinometry". *Pure and Appl. Chem.*, Vol. **61**, 2, pp. 187-210. (1989).
- Leckner, B. "The spectral distribution of solar radiation at the Earth's surface – elements of a model". *Solar Energy*, Vol. **20**, pp. 143-150 (1978).
- Malato, S. "Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water". Colección Documentos CIEMAT. Editorial Ciemat (1999).
- Malato, S.; Maldonado, M.I.; Blanco, J. "Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocatalisis solar". CIEMAT, Madrid, (2001).
- McCartney, E.J. "Optics in the Atmosphere". Wiley, New York (1976).

- Mehos, M.S. y col. "Measurement and Analysis of Near Ultraviolet Solar Radiation". *Solar Engineering*, Vol. **1**, pp. 51-55. ASME (1992).
- Molina, L.T.; Molina, M.J. "Absolute absorption cross section of ozone in the 185 to 350 nm range". *J. Geophys. Res. (Atmos)*, **91**, 14501 (1986).
- Michalsky, J.J. "The Astronomical Almanac's algorithm for approximate solar position (1950-2050)". *Solar Energy*, Vol. **40**, pp. 227-235 (1988). Erratum, *Solar Energy* 41, 113 (1988).
- Miskolczi, F.M. y col. "High resolution atmospheric radiance-transmittance code (HARTCODE)". *Meteorology and Environmental Sciences*, p. 770. World Scientific, Singapore (1990).
- Pierluissi, J.H; Tsai, C.M. "Molecular transmittance band model for oxygen in the visible". *Appl. Opt.* Vol. **25**, pp. 2458-2460 (1986).
- Pierluissi, J.H; Tsai, C.M. "New LOWTRAN models for the uniformly mixed gases". *Appl. Opt.* Vol. **26**, pp. 616-618 (1987).
- Pierluissi, J.H.; Maragoudakis, C.E.; Tehrani-Movahed, R. "New LOWTRAN band model for water vapor". *Appl. Opt.* Vol. **28**, pp. 3792-3795 (1989).
- Riordan, C.J.; Hulstrom, R.L.; Myers, D.R.; "Influences of Atmospheric conditions and Air Mass on the Ratio of Ultraviolet to Total Solar Radiation". Solar Energy Research Institute (SERI)/TP--215-3895. August (1990).
- Roman, R.; Corvalan, R.; León, J. "Estudio de la Radiación Directa y Difusa en un Lugar de Alta Transparencia Atmosférica". *Era Solar*, Vol. **46**. pp. 15-18. (1991).
- Sami D. Al-Aruri. "The empirical Relationship between Global Radiation and Global Ultraviolet (290-385) nm Solar Radiation Components". *Solar Energy*, Vol. **43**, 2, pp. 61-64. (1990).
- Schroeder, R.; Davies, J.A. "Significance of nitrogen dioxide in estimating aerosol optical depth and size distributions". *Atmos. Ocean*, Vol. **25**, 107-114 (1987).
- Serpone, N.; Emeline, A.V. "Suggested Terms and Definitions in Photocatalysis and Radiocatalysis". *Int. J. Photoenergy*, **4**(3), pp. 91-131, (2002).
- Thekaekara, M.P. "Solar energy outside the earth's atmosphere". *Solar Energy*, Vol. **14**. pp.109-127 (1973).
- Young, A.T. "On the Rayleigh-scattering optical depth of the atmosphere". *J. Appl. Meteorol*, Vol. **20**, pp. 328-330 (1981).

Capítulo 5

SISTEMAS TECNOLÓGICOS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

5.1 INTRODUCCIÓN

La tecnología fotocatalítica solar puede definirse como aquella que capta eficientemente los fotones solares y los introduce en un reactor adecuado para promover reacciones químicas específicas. El equipo que realiza esta función se denomina colector solar. Tradicionalmente, los sistemas de colectores solares han sido clasificados en tres grandes grupos dependiendo del nivel de concentración que se puede alcanzar, lo que está directamente relacionado con el nivel de temperatura alcanzable por el sistema [Rabl, 1985]. El *factor de concentración* (FC) de un colector solar se define como la relación entre el área de apertura del colector y el área del absorbedor (en el caso de sistemas térmicos) o reactor (en el caso de sistemas fotoquímicos). El *área de apertura* es el área que intercepta la radiación, y el área del absorbedor, el área del componente que recibe la radiación solar (ya sea completamente iluminada o no). Estos tres grupos son los siguientes:

- Sistemas no concentradores o de baja temperatura (hasta 150°C).
- Sistemas de media concentración o de media temperatura (desde 150°C a 400°C).
- Sistemas de alta concentración o de alta temperatura (por encima de 400°C).

Los colectores solares sin concentradores son estáticos y no tienen seguimiento solar. Generalmente son placas de forma plana orientadas hacia el ecuador (hacia el sur en el hemisferio norte y hacia el norte en el hemisferio sur) con una inclinación específica, dependiendo de la situación geográfica, para maximizar la captación solar. Su principal

ventaja es su simplicidad y bajo coste. Un ejemplo es el tradicional calentador de agua doméstico (Figura 5.1). Los colectores de concentración media concentran la luz solar entre 5 y 50 veces, por lo que requieren un sistema de seguimiento solar. Los colectores cilindro-parabólicos y los colectores holográficos (lentes de Fresnel) están en este grupo. El primero tiene una superficie reflectante que concentra la radiación en un receptor tubular situado en el foco de la parábola. Lo normal es que este tipo de dispositivos sean de seguimiento en un solo eje, ya sea seguimiento azimutal (movimiento este-oeste alrededor de un eje orientado norte-sur) o seguimiento en elevación (movimiento norte-sur alrededor de un eje orientado este-oeste); sin embargo, también los hay con seguimiento de dos ejes (azimut + elevación). Los colectores de lentes Fresnel consisten en superficies reflectantes similares a las lentes convexas que desvían la radiación al mismo tiempo que la concentran en un foco lineal [Gupta y Traugott, 1990].

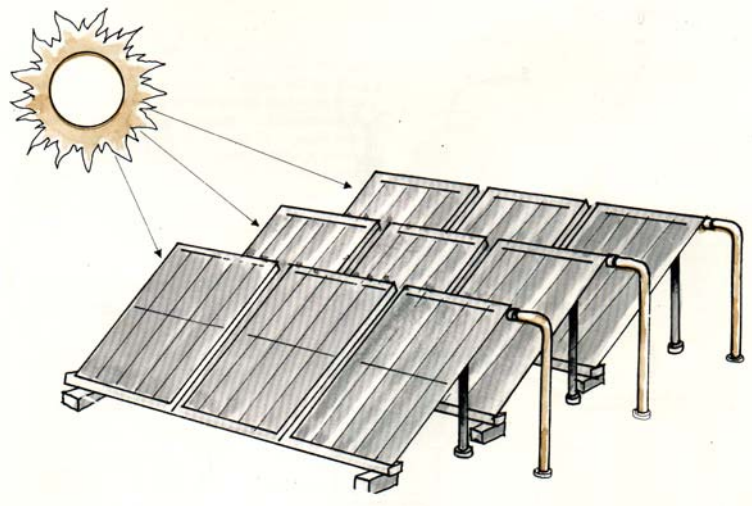


Figura 5.1.- Esquema de colectores solares estáticos para producción de agua caliente

Los colectores de alta concentración tienen un punto focal en lugar de un foco lineal y están basados en un paraboloide con seguimiento solar. Los valores típicos de concentración están en el rango de 100 a 1000 y se necesitan para ello elementos de alta precisión óptica. En este grupo se incluyen discos parabólicos, los sistemas de torre central y los hornos solares, que se usan fundamentalmente para la producción de energía a partir de la radiación solar concentrada [Geyer y Quaschnig, 2000].

Esta clasificación tradicional considera solamente el rendimiento térmico de los colectores solares. Los procesos solares térmicos y termoquímicos están basados en la captación y concentración de mayor número posible de fotones de cualquier longitud de onda para alcanzar un rango específico de temperatura, en oposición a los procesos

fotoquímicos, que están basados en la captación únicamente de fotones con gran energía (longitudes de onda cortas) para promover reacciones químicas específicas. La mayoría de los procesos solares fotoquímicos utilizan la luz solar UV (300 a 400 nm), pero algunos procesos de síntesis fotoquímica pueden absorber luz solar útil hasta 500 nm y en el caso de la fotocatalisis homogénea (proceso de Foto-Fenton), se utiliza luz solar hasta los 580 nm. La luz de longitud de onda superior a 600 nm normalmente no es válida para ningún proceso fotoquímico.

No obstante lo anterior, la tecnología necesaria para llevar a cabo aplicaciones de fotoquímica solar, en fase líquida, tiene mucho en común con la tecnología utilizada en aplicaciones térmicas. Esta es la razón por la que el diseño de sistemas y reactores fotoquímicos, en su fase inicial, se basó en diseños convencionales de colectores solares térmicos, como es el caso de los colectores cilindro-parabólicos. Sin embargo, existen también diferencias importantes entre los procesos térmicos y fotoquímicos, siendo las principales las siguientes:

- El fluido debe estar directamente expuesto a la radiación solar y, por lo tanto, el reactor debe ser transparente o translúcido a los fotones.
- Los elementos reflectantes y/o concentradores deben de estar optimizados para reflejar la radiación de longitud de onda adecuada para el proceso.
- No se requiere aislamiento térmico dado que la temperatura no juega un papel significativo en los procesos fotocatalíticos. A temperaturas elevadas o muy bajas se observa un descenso en la velocidad de reacción; sin embargo, esto no ocurre en los márgenes normales de temperatura ambiente.

Debido precisamente a este último punto, la tecnología asociada se ha basado desde un primer momento en dispositivos solares de media, baja o ninguna concentración solar.

5.2 SISTEMAS FOTOQUÍMICOS 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 tienen los colectores cilindro-parabólicos y los colectores holográficos.

5.2.1 Colectores Cilindro-Parabólicos

Como se ha indicado anteriormente, los primeros foto-reactores para aplicaciones de fotocatalisis solar que se diseñaron, a finales de los años 80, estuvieron basados en

Colectores Cilindro-Parabólicos (CCPs) [Pacheco y Tyner, 1990]. Eso era debido, por una parte, al énfasis histórico que se había puesto sobre este tipo de colectores para las aplicaciones solares térmicas, lo que hacía que la tecnología estuviese relativamente madura y resultase sencillo la adaptación de los sistemas existentes [Kreider, 1979]. En segundo lugar, entre los distintos sistemas concentradores existentes, los CCPs se consideraban los más adecuados para este tipo de aplicaciones [Bechtel Corp., 1991; Kelly y De Laquil, 1992].

El colector 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 colector 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).

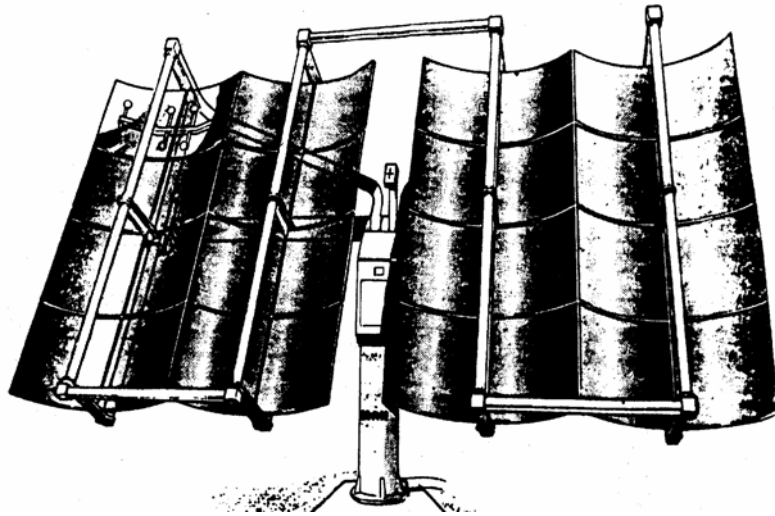


Figura 5.2.- Colector solar cilindro-parabólico Helioman con seguimiento en dos ejes para aplicaciones de fotocatalisis utilizado en la Plataforma Solar de Almería

Existen dos tipos de colectores 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 (Figura 5.2) consisten en una torreta en la que hay una plataforma que sostiene normalmente varios colectores 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 (el CCP mostrado en la Figura 5.2 tiene una concentración en torno a 10).

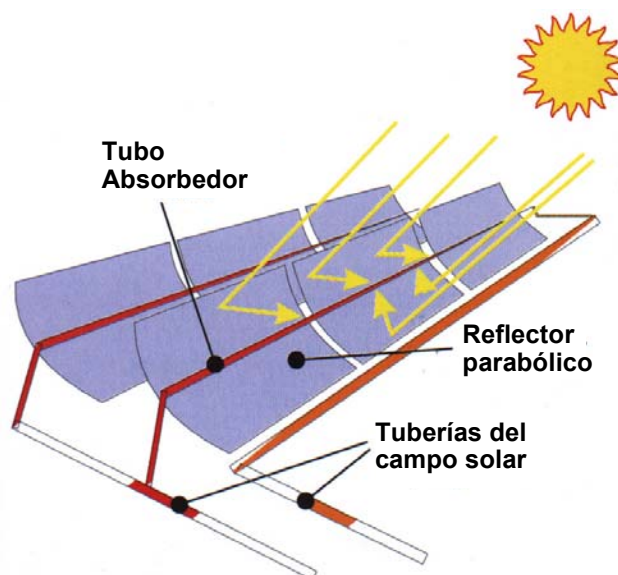


Figura 5.3.- Esquema de colector solar cilindro-parabólico con seguimiento en un eje. El tubo absorbedor está situado en el foco de la parábola formada por la superficie reflectora

Los CCPs con seguimiento solar en un eje (Figura 5.3) 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 colector como al vector solar. El ángulo formado por estos dos vectores se llama ángulo incidente de la radiación solar. La ecuación de la parábola del CCP es:

$$y = \frac{x^2}{4f} \quad (5.1)$$

Donde f es la distancia focal. Si D es la apertura de la parábola (anchura) y d el diámetro del tubo reactor, la concentración geométrica del colector C viene dada por la Ecuación (5.2).

$$C = \frac{D}{\pi d} \quad (5.2)$$

Los componentes básicos de un colector 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, con el siguiente desglose:

- Sistema de seguimiento: 90%-95%
- Reflector/Concentrador (reflectividad): 80%-90%
- Absorbedor/Reactor (transmitancia): 80%-90%
- Errores mecánicos del colector asociados a su construcción: 90%-95%

Los colectores 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 colector es pequeño, lo que puede traducirse en un reactor capaz de soportar mayores presiones y una elevada cantidad de energía por unidad de volumen [Mehos y Turchi, 1992]. 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.

5.2.2 Colectores 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. Ambas aplicaciones han demostrado ser tareas muy difíciles ya que, en el caso de las superficies fotovoltaicas, estas son altamente selectivas a las longitudes de onda y, en el caso de las aplicaciones solares térmicas, resulta necesario el espectro solar completo. Sin embargo, 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 fotoquímicas en general o fotocatalíticas en particular.

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 [Wendelin, 1992]. 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 5.4).

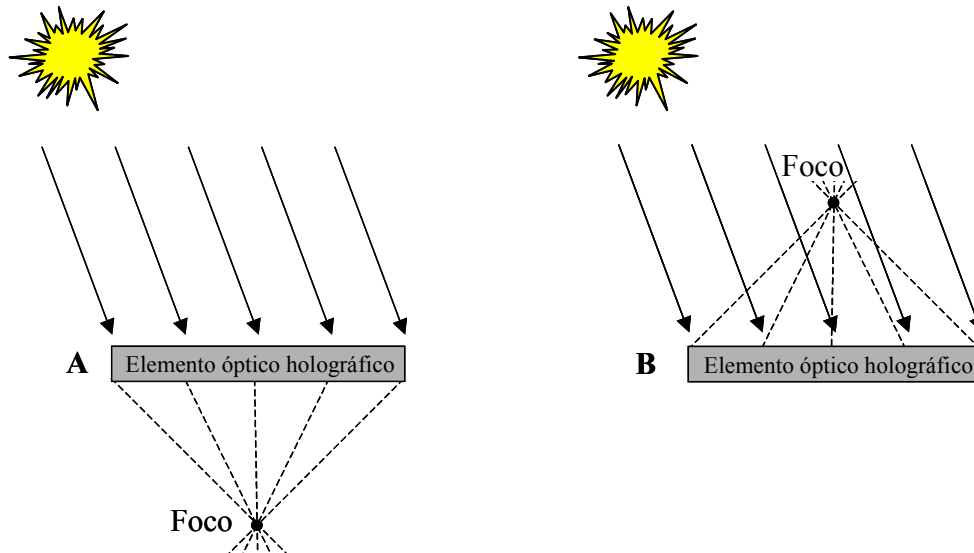


Figura 5.4.- Concentración holográfica de la luz solar. Existen dos posibilidades de concentración, según esta tenga lugar en la misma dirección que la fuente de luz (A) o en la opuesta (B)

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 laser 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 de degradación de contaminantes con TiO_2 , ya que utiliza 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 [Wendelin, 1992].

5.3 SISTEMAS EXPERIMENTALES DE FOTOCATÁLISIS BASADOS EN COLECTORES CILINDRO-PARABÓLICOS

El primer sistema experimental de fotocátalisis solar, a nivel pre-industrial, que se desarrolló en el mundo fue diseñado y construido a finales de los años 80 por el *Solar Energy Research Institute* (SERI), actualmente denominado *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), conjuntamente con *Sandia National Laboratories*. Este sistema fue instalado en 1989 en el *National Solar Thermal Test Facility*, situado en los laboratorios Sandia en Albuquerque, Nuevo México (Estados Unidos), para llevar a cabo experiencias e investigaciones de detoxificación de agua mediante fotocátalisis solar [Pacheco y col, 1990; Blake, 1994]. Inmediatamente después, en 1990, se diseñó y construyó una instalación semejante en la Plataforma Solar de Almería [Blanco y col, 1991]. Ambas instalaciones, a las que siguieron otras, estaban basadas en colectores cilindro-parabólicos con cientos de metros cuadrados de superficie colectora y pueden ser consideradas como el punto de partida en el desarrollo de la tecnología de fotocátalisis solar [Tributsch, 1989; Minero y col, 1993; Minero y col, 1996].

5.3.1 Instalación de Sandia National Laboratories (USA)

El primer sistema experimental de fotocátalisis solar desarrollado en el *National Solar Thermal Test Facility* (laboratorios Sandia, Albuquerque, NM, USA) estaba basado en colectores cilindro-parabólicos de seguimiento solar en un eje. Esta instalación estaba formada por un total de 6 colectores cilindro-parabólicos alineados y 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 (Figuras 5.5 y 5.6). El concentrador reflectante estaba constituido por una superficie parabólica recubierta con un material de alta reflectividad en el ultravioleta (polímero aluminizado suministrado por la firma 3M y que refleja el 69% de la radiación solar UV incidente sobre el reactor situado en el foco). El colector concentraba la luz solar unas 50 veces sobre el tubo absorbedor (reactor) que está situado a lo largo del foco de la parábola y por el cual circula el líquido de ensayo [Anderson y col, 1991].

El reactor consistía en tubos de vidrio borosilicatado de 38 mm. de diámetro interno y 36,4 m. de longitud en cada uno de los 6 colectores existentes. El valor máximo de potencia UV absorbida se encontraba en torno a 1600 W_{uv} (en el rango de luz UV, entre 300 y 400

nm), si se considera una intensidad de $38 W_{uv}$ por litro de reactor y después de tener en cuenta las diferentes pérdidas debidas a los rendimientos de la superficie reflectante y vidrio absorbedor. Durante la operación del sistema se hacían circular hasta 4000 litros de agua con un caudal variable entre 25 y 100 L/min. Los correspondientes tiempos de residencia oscilan en el rango entre 10 y 2,5 min. por paso [Pacheco y col., 1990; Pacheco y Tyner, 1990].

Diferentes tomas de muestra estaban situadas a la entrada de cada uno de los 6 colectores, así como en la salida de todo el sistema y en cada tanque. Debido al calentamiento excesivo del agua un intercambiador refrigerado por aire se encargaba de enfriarla para poder operar en recirculación y permitir realizar más de un paso a través del sistema.

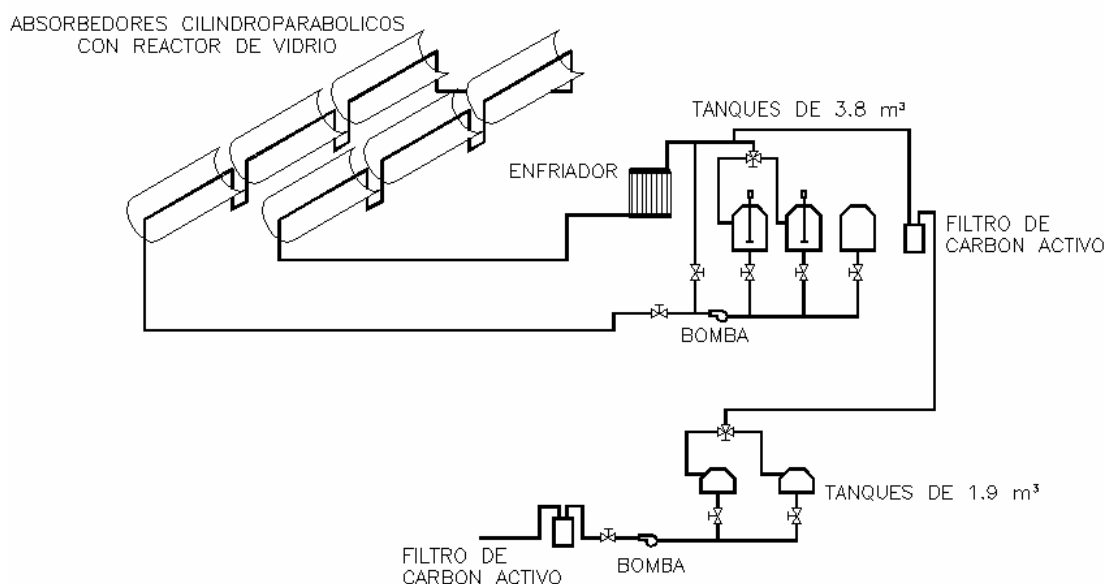


Fig. 5.5.- Esquema de la instalación para ensayos pre-industriales de detoxificación existente en Sandia National Laboratoires (USA)

Aunque esta instalación no se encuentra actualmente operativa, permitió realizar un gran número de ensayos y experiencias, que normalmente tenían lugar dentro de un intervalo de 90 minutos alrededor del mediodía solar y con una insolación directa cercana a los $1000 Wm^{-2}$ en días claros [Prairie y col., 1992]. Los primeros experimentos estuvieron encaminados a ver el efecto de la concentración de TiO_2 en el proceso de degradación del ácido salicílico con la adición de peróxido de hidrógeno. El porcentaje de catalizador fue variado desde 0 a 0,2% (en peso) con una concentración inicial de ácido salicílico de $30 mgL^{-1}$ y $300 mgL^{-1}$ de H_2O_2 .

Sin el catalizador y sólo con la presencia del oxidante, el proceso de degradación era bastante lento necesitándose más de 30 min para hacer descender la concentración del ácido salicílico por debajo de 1 mgL^{-1} . Con la presencia de 0,01% de TiO_2 la velocidad de reacción se incrementó 1,5 veces y 2,5 veces al subir dicha concentración al 0,03%. El valor óptimo se obtuvo para el 0,1% de TiO_2 ya que a porcentajes mayores (0,2%) la velocidad de reacción era prácticamente la misma. La explicación de este fenómeno se basa en que al aumentar la concentración de catalizador, se incrementa la superficie disponible para que la reacción tenga lugar hasta un máximo de utilización de la radiación disponible. A partir de ese máximo la iluminación disponible solo activa una parte del catalizador. Se ha observado que aumentos aún mayores de la concentración de TiO_2 reducen la eficacia global del sistema debido a que este exceso de catalizador crea un apantallamiento impidiendo el paso de la luz. Esta instalación constituyó el primer paso en procesos de fotoquímica solar en los que se pasó del tubo de ensayo al manejo de metros cúbicos.



Fig. 5.6.- Vista completa de la instalación de Sandia National Laboratories (USA)

5.3.2 Instalación desarrollada en la Plataforma Solar de Almería

Con el único precedente existente de la instalación de *Sandia* se abordó en las instalaciones de la PSA el diseño y construcción de un sistema similar que se denominó Lazo de Detoxificación. Este sistema se detalla a continuación ya que constituye el punto de partida de todos los desarrollos que posteriormente han tenido lugar y que son el objeto de la presente tesis doctoral. Esta instalación se encuentra actualmente operativa.

El Lazo de Detoxificación diseñado y construido en la PSA tenía por objeto disponer de la infraestructura necesaria para demostrar la viabilidad tanto del proceso de fotocátalisis solar como de su posible aplicación a problemas industriales concretos [Blanco, 1990; Blanco y Malato, 1990]. En su primera fase, este Lazo de Detoxificación estaba compuesto por 12 colectores solares del tipo cilindro-parabólico con seguimiento solar en dos ejes, inicialmente diseñados para transformar la radiación solar en energía térmica, calentando un aceite térmico hasta los 290°C (Heliomanes, Fig. 5.2) y transformados para aplicaciones fotoquímicas (Fig. 5.7).

El colector solar utilizado consiste en una torreta sobre la cual se encuentra una estructura que soporta un total de 32 espejos en 4 parábolas paralelas con un área de captación de 32 m². El factor de concentración que se alcanza en el tubo receptor es de 10,5, con una eficiencia en la franja ultravioleta del espectro solar estimada en torno al 58% (relación entre la energía útil existente sobre el plano de apertura del colector y la disponible en el interior del tubo reactor).



Fig. 5.7.- Colectores solares cilindro-parabólicos con seguimiento en dos ejes, modificados para tratamiento fotocatalítico de agua

Los 12 Heliomanes se encuentran conectados con un total de 4 tanques para alimentación y retorno del lazo; estos depósitos pueden ser llenados con agua destilada procedente de una Planta Desalinizadora mediante energía solar existente en la PSA. La sustancia cuya descomposición se quiere ensayar se añade al agua en la concentración deseada y posteriormente se añade el catalizador. Unas turbinas agitadoras se encargan de

homogeneizar perfectamente la mezcla antes de su entrada al lazo. Esta mezcla se hace circular a través del reactor (conjunto de tubos absorbedores) con los colectores en seguimiento solar. El caudal de trabajo puede ser variado desde 500 hasta 3000 L.h⁻¹ con objeto de conseguir mayor o menor tiempo de exposición a la radiación (Fig. 5.8); asimismo es posible conectar o desconectar todos y cada uno de los 12 Heliomanes al sistema de forma independiente [Blanco y col., 1991].

Un aspecto destacado ha sido el desarrollo de todo el software necesario para el control del conjunto de colectores. En particular uno de los principales factores que se controlan, en función del caudal y del número de Heliomanes conectados, es el Tiempo de Residencia que es el tiempo que permanece cada unidad de volumen en exposición a la radiación solar en el reactor tubular.

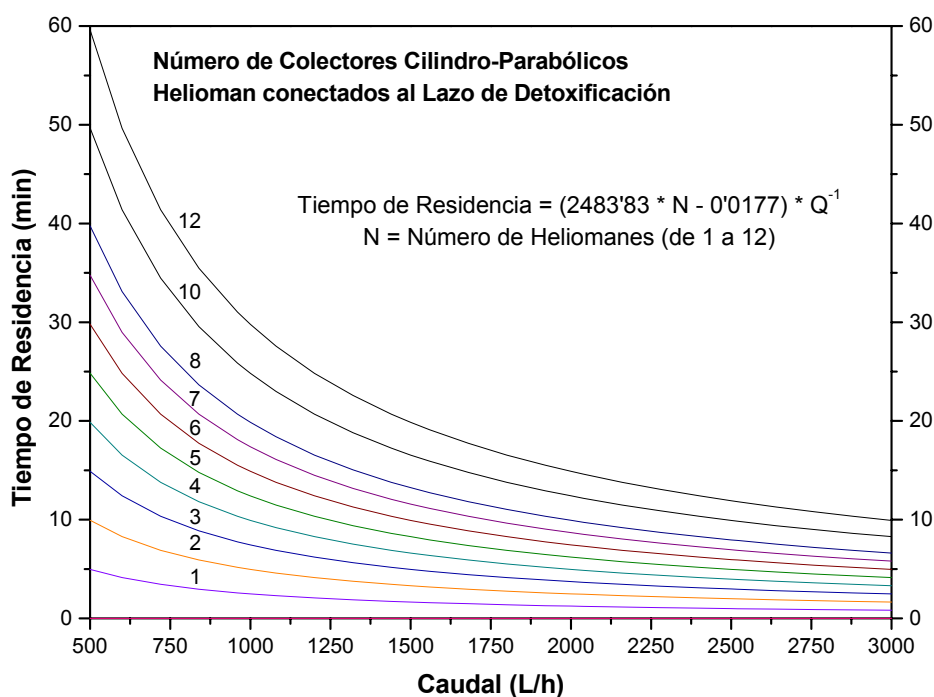


Fig. 5.8.- Tiempo de Residencia que se puede obtener en función del caudal y del número de colectores Helioman conectados. En el interior de la gráfica se indica la ecuación de ajuste obtenida [Blanco y col., 1991]

Todas las tuberías, depósitos y resto de instalaciones accesorias son de HDPE (polietileno), material de gran resistencia a la mayoría de agentes químicos. El tubo absorbedor es un vidrio borosilicatado de 2 mm. de espesor con una longitud de 16 m. por módulo, lo que totaliza 196 m. para todo el lazo con un volumen total de reactor de 484 litros. Dada la sinuosidad y complejidad del circuito hidráulico, el conseguir que la pérdida

de carga no alcanzase valores elevados constituía un parámetro importante en el diseño del sistema [Daily y Harleman, 1966]. La expresión teórica obtenida para la pérdida de carga del circuito hidráulico es la representada en la Fig. (5.9), cuyo ajuste es el indicado en la Ec. (5.3) [Blanco y col., 1991].

$$\Delta P = F_1(N) * Q^2 + F_2(N) * Q + F_3(N) \quad (5.3)$$

Donde N representa el número de heliomanes conectados y Q el caudal en L/h. Las funciones F_1 , F_2 y F_3 son las indicadas en las Ecs. (5.4) a (5.6).

$$F_1(N) = 1,9187 * 10^{-8} * N^2 + 9,71 * 10^{-8} \quad (5.4)$$

$$F_2(N) = 1,8638 * 10^{-6} * N^2 - 1,2362 * 10^{-5} * N + 6,2556 * 10^{-5} \quad (5.5)$$

$$F_3(N) = -0,0011 * N^2 + 0,0112 * N + 0,01 \quad (5.6)$$

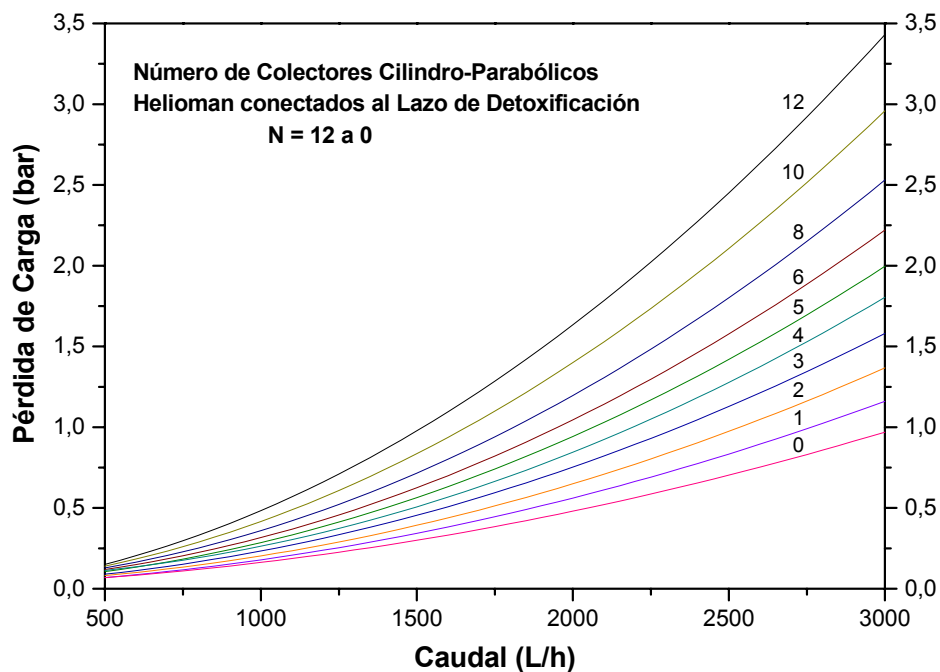


Fig. 5.9.- Pérdida de carga de la instalación en función del caudal y del número de colectores Helioman conectados [Blanco y col., 1991]

El ordenador que controla todo el sistema se encarga asimismo de recibir y almacenar los valores de los distintos parámetros transmitidos constantemente por los distintos sensores físicos (temperaturas a lo largo del lazo y ambiente, presiones en el circuito, caudal, etc), químicos (pH en distintos puntos del lazo y concentración de oxígeno al final

del mismo) y meteorológicos (radiación ultravioleta global sobre plano horizontal y directa) situados en línea a lo largo del lazo, a través de un Sistema de Adquisición de Datos (DAS).

Para el resto de variables químicas se toman muestras periódicamente a lo largo del circuito, en los puntos habilitados al efecto, y posteriormente se analizan en el laboratorio donde se cuantifica la degradación obtenida. Dado que la reacción necesita la presencia de oxígeno existe también un sistema de inyección automática del mismo gobernado por el ordenador, que permite igualmente la adición y/o inyección de H_2O_2 o cualquier otra sustancia que se quiera adicionar durante un ensayo determinado. Finalmente, un filtro de carbono en el circuito de vaciado se encarga de retener cualquier tipo de contaminante no degradado a la hora de renovar el agua de ensayo.

La Figura (5.10) muestra el diagrama de la instalación existente en la Plataforma Solar de Almería, donde puede apreciarse la inclusión de un segundo campo de colectores CPC, instalado en una fase posterior (vease la sección 5.5).

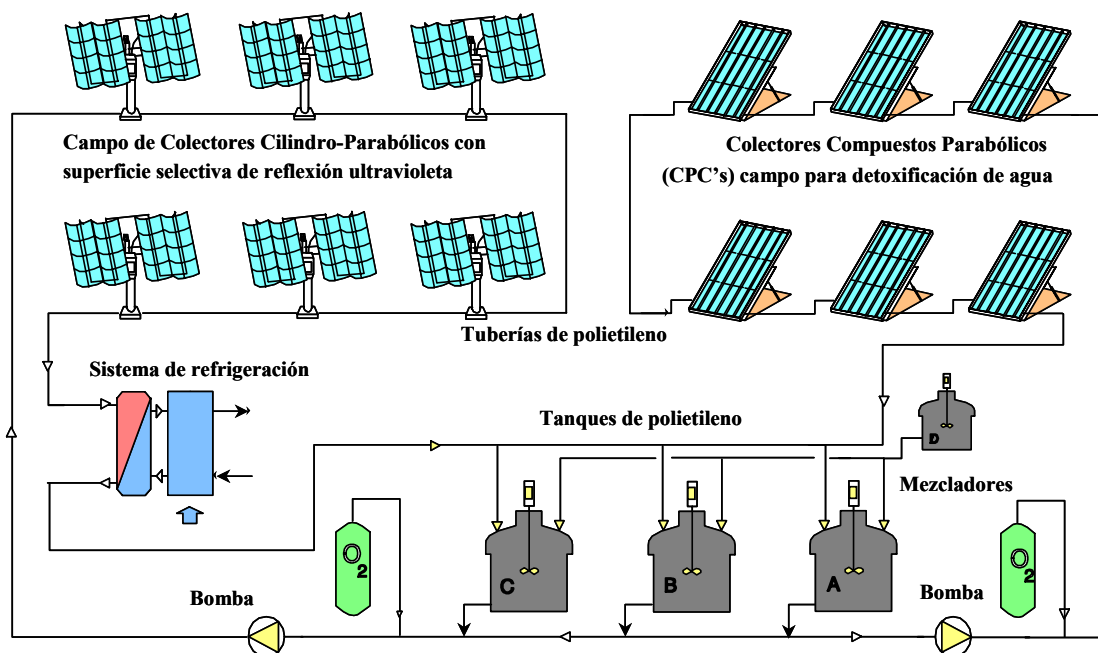


Fig. 5.10.- Esquema del Lazo de Detoxificación instalado en la PSA

5.4 EFICIENCIA DE LOS DIFERENTES SISTEMAS EN LA CAPTACIÓN DE LA LUZ SOLAR

Una vez desarrollados estos primeros sistemas tecnológicos y, tras constatar que los procesos fotocatalíticos utilizando luz solar son técnicamente viables para el tratamiento de

contaminantes en agua, comenzó a surgir la disyuntiva entre la utilización de colectores concentradores (dispositivos móviles con seguimiento solar) o dispositivos sin concentración solar (estáticos sin seguimiento solar) [Bockelmann y col., 1995]. El objetivo de los sistemas de seguimiento es poder concentrar la radiación solar directa, que es la única con un vector conocido, por lo que estos dispositivos están necesariamente asociados a sistemas de concentración. La ventaja obvia de los colectores con sistema de seguimiento es su mayor eficiencia en la captación de la radiación solar.

Para ilustrar el comportamiento relativo de estos dos sistemas entre sí se llevó a cabo un análisis del rendimiento de diferentes colectores solares, tanto estáticos como con seguimiento, en la captación de la energía solar. Este estudio [Blanco y Zarza, 1992] se encuentra resumido en las figuras (5.11) y (5.12), donde se representa la eficiencia de sistemas dinámicos con seguimiento solar y estáticos sin seguimiento, respectivamente. La radiación total anual disponible que aparece en ambas figuras 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 [Blanco y Zarza, 1992], con objeto de considerar únicamente factores geométricos (elevación y azimut de Sol frente a la disposición del plano de apertura del colector solar) en la eficiencia de captación de la luz solar.

En la Figura (5.11), la radiación directa total anual máxima disponible es la que puede ser captada por un CCP con seguimiento solar en dos ejes. El resto de curvas muestran el porcentaje de dicha radiación directa que estaría disponible sobre el área de apertura de los siguientes sistemas colectores:

- CCP (este-oeste): Colector cilindro-parabólico de un solo eje con seguimiento solar en elevación (giro del colector norte-sur alrededor de un eje orientado este-oeste). El rendimiento teórico máximo anual obtenido para la localización geográfica (latitud y longitud) de la PSA es del 76%.
- CCP (norte-sur): Colector cilindro-parabólico de un solo eje con seguimiento solar en azimut (giro del colector este-oeste alrededor de un eje orientado norte-sur). Rendimiento teórico máximo anual: 85%.
- CCP (norte-sur/+8°): Colector cilindro-parabólico de un solo eje con seguimiento solar en azimut (giro del colector este-oeste alrededor de un eje orientado norte-sur) con una inclinación de 8° hacia el sur con objeto de aumentar la ganancia debido a la latitud local de la PSA. El rendimiento teórico máximo anual en este caso es: 90%.

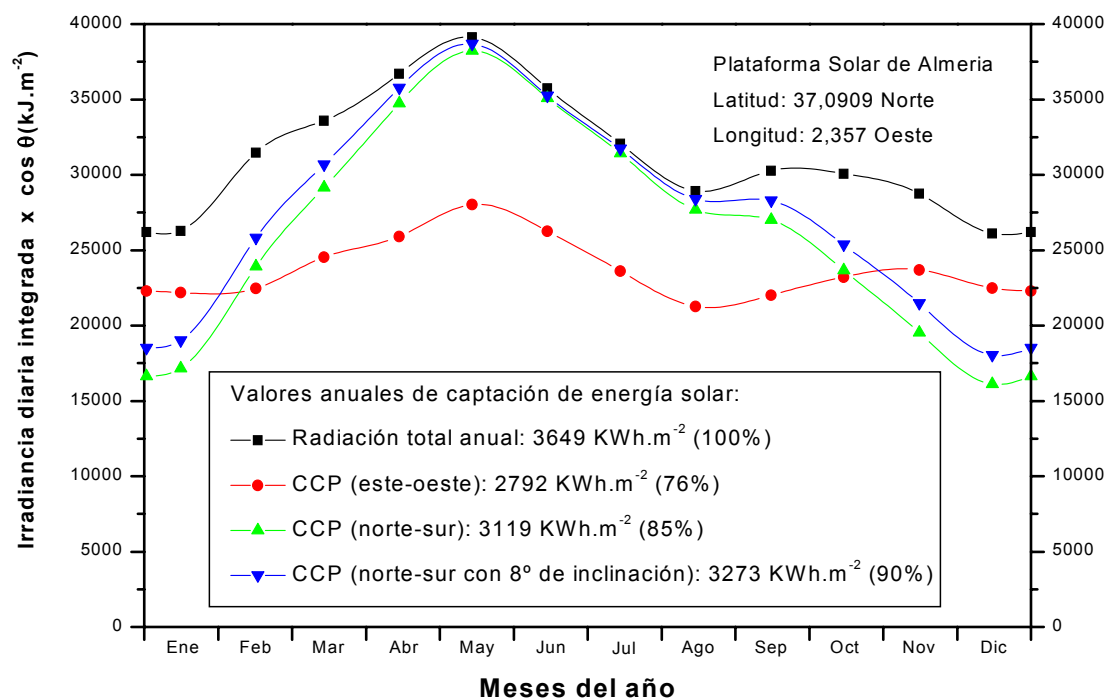


Figura 5.11.- Eficiencia anual de captación de luz solar mediante Colectores Cilindro Parabólicos (CCP) con diferentes orientaciones

En la mencionada Figura (5.11) puede observarse que el rendimiento anual de un CCP con seguimiento en azimut es alrededor del 10% mejor que en el caso de seguimiento en elevación. Además, en el caso también de seguimiento en azimut, este rendimiento aumenta notablemente en el verano y disminuye en el invierno (lo que ocurre tanto en el hemisferio norte como en el sur), mientras que en el caso de seguimiento en elevación, la captación solar es casi constante durante todo el año, independientemente de la estación. Este comportamiento específico es el que se utiliza para elegir entre un tipo de disposición u otra, dependiendo de lo que más interese para una aplicación determinada.

Los rendimientos obtenidos se basan en cálculos únicamente geométricos en función del coseno del ángulo de incidencia. Se recuerda que este ángulo es el formado entre el vector solar y la normal al plano de apertura del colector (ver capítulo 1.3). Para obtener la cantidad de radiación solar directa disponible en cada momento por un colector solar con una configuración determinada basta con multiplicar dicha radiación por el coseno del ángulo de incidencia.

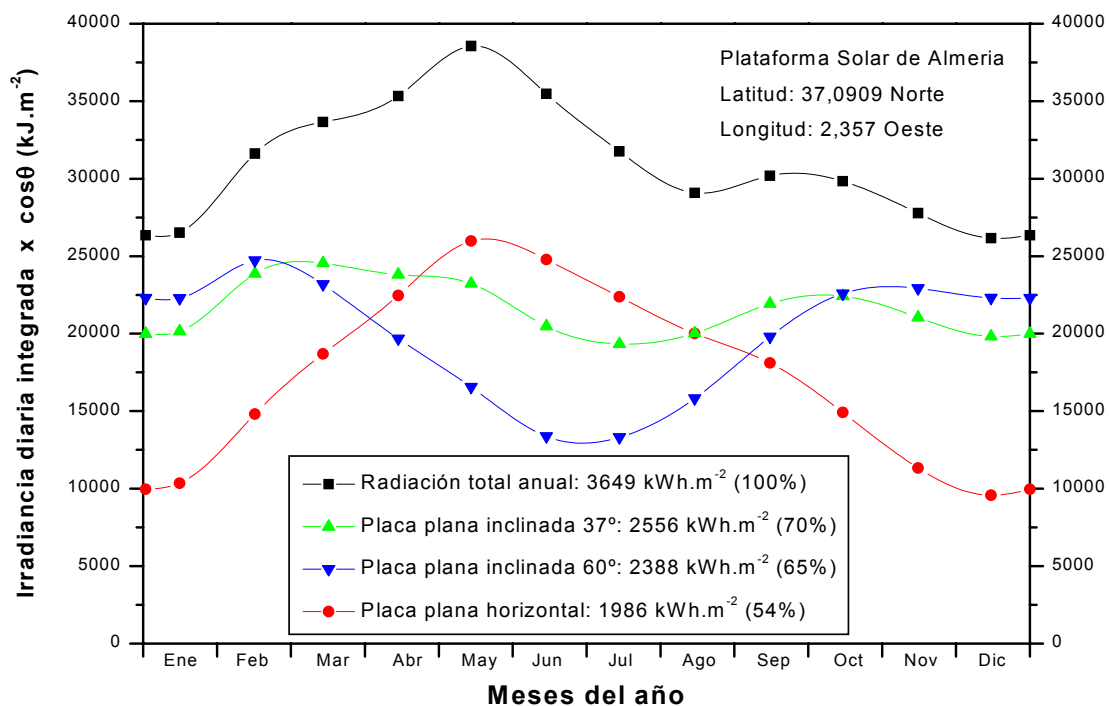


Figura 5.12.- Eficiencia anual de captación de luz solar mediante colectores planos estáticos con diferentes inclinaciones

En la Figura (5.12) se repite el estudio anterior, pero en este caso realizando el análisis sobre colectores estáticos sin concentración solar, que se asimilan a una placa plana. La radiación total disponible es la misma que en el caso anterior con objeto de poder comparar los resultados con respecto a los sistemas concentradores con seguimiento. El resto de curvas que aparecen en dicha Figura (5.12) muestran la radiación directa disponible sobre el área de apertura de diferentes placas inclinadas orientadas hacia el sur (por estar en el hemisferio norte):

- Colector plano estático con una inclinación sobre el plano horizontal igual a la latitud local (37° en el caso de la PSA). Rendimiento teórico máximo anual obtenido: 70%.
- Colector plano estático inclinado 60° respecto al plano horizontal. Rendimiento teórico máximo anual: 65%.
- Colector plano estático dispuesto horizontalmente (sin inclinación). Rendimiento teórico máximo anual: 54%.

De los resultados obtenidos a partir de la Figura (5.12) puede observarse que, en el caso de colectores estáticos sin seguimiento, la captación anual de energía solar se maximiza cuando el ángulo de inclinación con respecto al suelo coincide con la latitud del

lugar. Comparando entre si los resultados de las Figuras (5.11) y (5.12), puede apreciarse que las diferencias en el rendimiento anual entre sistemas con y sin seguimiento son menores de lo que inicialmente pudiera pensarse (76% para un CCP con seguimiento en elevación frente al 70% de una placa con inclinación igual a la latitud). Es importante recordar que, aunque los cálculos realizados son para una localidad y latitud específicas (PSA), las comparaciones de captación de radiación solar y las conclusiones obtenidas resultan cualitativamente válidas (aunque obviamente no cuantitativamente) para cualquier otra localidad.

Este análisis lleva automáticamente a considerar la posible conveniencia de sistemas estáticos para la implementación de procesos fotocatalíticos dado que la aparente pequeña desventaja en el rendimiento parece que podría ser fácilmente contrarrestada con el coste mucho más reducido de los sistemas estáticos. Sin embargo, existe también otro factor relevante a favor de los sistemas estáticos, como es el hecho de que éstos puedan aprovechar la radiación solar difusa, lo que no es factible con los colectores de concentración con seguimiento. Dado que la radiación difusa (aquella que tras interactuar con las partículas de la atmósfera alcanza la superficie de la tierra con una dirección aleatoria) puede suponer un porcentaje importante del total de radiación UV útil para el proceso, su posible aprovechamiento es algo que se debe de tener en cuenta.

Estas consideraciones llevan a concluir que, cuando no se necesita una temperatura elevada como ocurre en el caso de los procesos fotocatalíticos, una mayor eficiencia en la captación anual de luz solar directa puede no justificar, por si misma, la utilización de sistemas de concentración con seguimiento que siempre van a resultar más complejos y costosos que los sistemas estáticos [Blanco y Malato, 1996].

5.5 SISTEMAS FOTOQUÍMICOS NO CONCENTRADORES

Como se ha indicado, los colectores 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 [Dillert y *col.*, 1999a]. Además, las estructuras soporte de los colectores 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. A continuación se describen los principales tipos de reactores no

concentradores para aplicaciones de fotocatalisis, que pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los colectores parabólico-compuestos.

5.5.1 Reactores planos estáticos

Los colectores estáticos sin concentración solar 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.

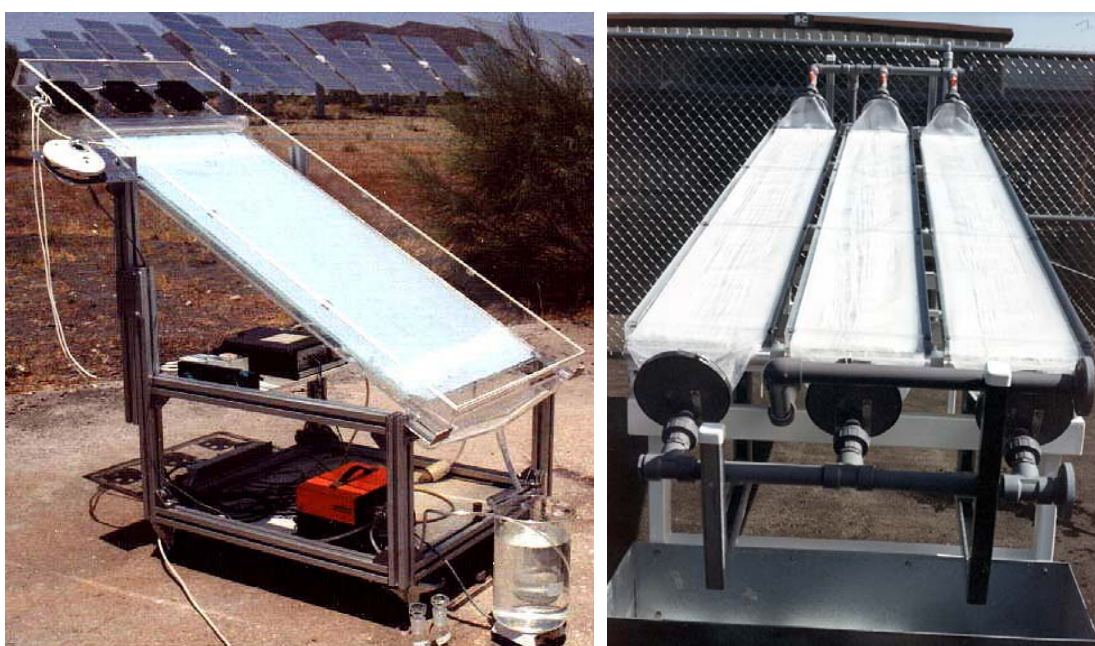


Figura 5.13.- Izquierda: colector solar estático de placa inclinada (cerrada) con catalizador (TiO_2) soportado para aplicaciones fotocatalíticas (Plataforma Solar de Almería). Derecha: prototipo de colector tubular (National Renewable Energy Laboratory, USA).

Basados en los grandes esfuerzos del diseño de colectores 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 [Pacheco y col., 1993; Márquez y col., 1999; Alfano y col., 2000; Malato y col., 2002]. Estos 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 5.13, izquierda). Normalmente, el catalizador

se encuentra fijado sobre esta superficie inclinada y el fluido suele estar al aire libre [Wyness y *col.*, 1994a; Feitz y *col.*, 2000].

- Placa cerrada, consiste en dos placas entre las cuales circula el flujo utilizando una pared de separación [Dillert y *col.*, 1999b]
- 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 5.13, 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 [Wyness y *col.*, 1994b; Franke y Franke, 1999].

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 [Bahnmann, 2000]. 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 colectores) deben ser diseñados para soportar elevadas presiones de operación para poder bombear el fluido a través del campo de colectores [Enzweilwer y *col.*, 1994].

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.

5.5.2 Concentradores Cilindro Parabólico Compuestos

Los colectores 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 fotoquímica solar [May y *col.*, 1991]. Los CPCs son colectores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor cilíndrico (Figura 5.14).

Los CPCs surgieron en los años 70 [Welford y Winston, 1978] para conseguir concentración solar mediante dispositivos estáticos [Collares-Pereira, 1995], ya que consiguen concentrar sobre el receptor toda aquella radiación que llega dentro del

denominado “ángulo de aceptación” del colector. 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.

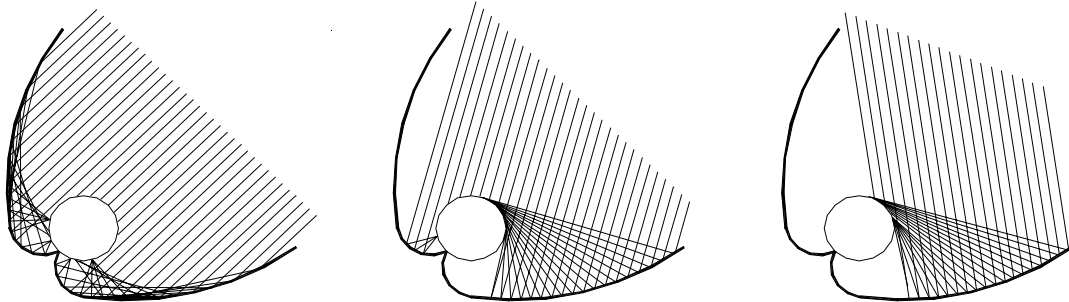


Figura 5.14.- Reflexión de luz solar sobre un reactor CPC: la luz reflejada se distribuye sobre la parte trasera del foto-reactor tubular

La ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular se puede obtener de la Figura (5.15), donde un punto reflector genérico S puede describirse en términos de 2 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) [Kreider, 1979].

$$\theta = \overline{OA} \triangleleft \overline{OR} \quad (5.7)$$

$$\rho = \overline{RS} \quad (5.8)$$

Un parámetro importante para la definición de CPC es el ángulo de aceptación ($2\theta_a$), indicado anteriormente, que es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes son, o interceptados directamente por el tubo receptor, o reflejados sobre el mismo.

La solución matemática para la curva de la Figura (5.15) viene dada por dos porciones separadas: 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 (5.9) y (5.10).

$$\rho = r\theta \quad \text{para } |\theta| \leq \theta_a + \pi/2 \quad \text{parte AB de la curva} \quad (5.9)$$

$$\rho = r \frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \text{sen}(\theta - \theta_a)} \quad \text{para } \theta_a + \frac{\pi}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{parte BC de la curva} \quad (5.10)$$

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).



Figura 5.16.- Vista de un colector CPC con factor de concentración cercano a la unidad (PSA) para aplicaciones de fotocatalisis

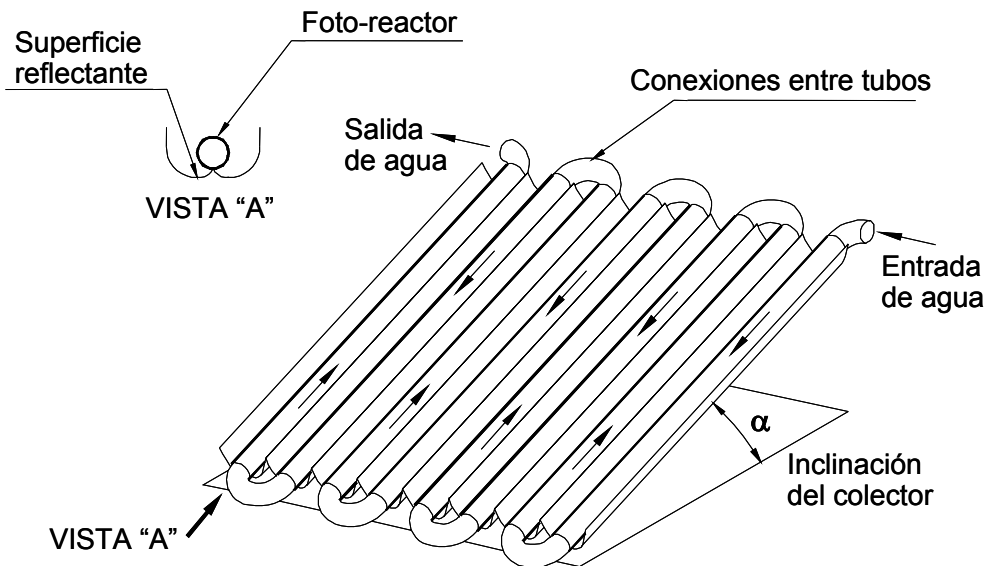


Figura 5.17.- Ejemplo de un esquema de colector CPC para aplicaciones fotocatalíticas

Al igual que en el colector cilindro parabólico, en los colectores tipo CPC, el foto-reactor es tubular con lo que el agua puede ser fácilmente bombeada (al contrario que en los dispositivos planos estáticos) [Vidal y col., 1996]. 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 reflector 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 (Figura 5.17) [Romero y *col.*, 1999; Blanco y *col.*, 2000].

5.6 VENTAJAS E INCONVENIENTES DE LOS DIFERENTES SISTEMAS

Basándose en todo lo indicado en los diferentes apartados anteriores, y a modo de resumen, se indican a continuación las principales ventajas e inconvenientes de las diferentes tecnologías para aplicaciones de fotocátalisis solar. Obviamente, lo que es una ventaja para una tecnología, puede resultar un inconveniente para otra.

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.
- 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+ (ver capítulo 3) debido a que la densidad fotónica es menor que en un sistema con concentración [Chamarro y *col.*, 1990].

Inconvenientes de los sistemas sin concentración

- Trabajan normalmente en flujo laminar, lo que puede originar problemas por baja transferencia de masa [Braun, 1993].
- Puede haber vaporización de productos.

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, controlar y manejar 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.

Inconvenientes de los sistemas de concentración

- Solo pueden aprovechar la radiación solar directa.
- Normalmente poseen un alto 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: $r \propto I^{1/2}$ [Bahnmann y col., 1991; Link y Turchi, 1991]
- Puede haber problemas por sobrecalentamiento del agua.

Los colectores 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 [Millow y col., 1999; Robert y col., 1999; Malato y col., 2000]. Una buena prueba de ello son las múltiples instalaciones experimentales basadas en esta tecnología que se han desarrollado en los últimos años [Jubran y col., 1999; Vidal y col., 1999; Blanco y col., 2000]

Ventajas de los colectores cilindro parabólico compuestos

- Pueden aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa con alta eficiencia, sin necesidad de seguimiento solar [Blanco y col., 1999].
- 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, como cuántica, al no recibir un flujo fotónico elevado.
- El flujo es turbulento, dentro de un reactor tubular.

5.7 REFERENCIAS CAPÍTULO 5

- Alfano, O.M.; Bahnemann, D.; Cassano, A.E.; Dillert, R.; Goslich, R. "Photocatalysis in water environments using artificial and solar light". *Catalysis Today* **58**, pp. 299-230 (2000).
- Anderson, J.V.; Link, H.; Bohn, M.; Gupta, B.; "Development of U.S. Solar Detoxification Technology: An Introduction". *Solar En. Mat.*, **24**, pp. 538-549 (1991).
- Rabl, A. "Active Solar Collectors and Their Applications". Oxford University Press (1985).
- Bahnemann, D.; Bockelmann, D.; Goslich, R. "Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions". *Solar Energy Materials*, **24**, pp. 564-583, (1991).
- Bahnemann, D.W. "Current Challenges in Photocatalysis: Improved Photocatalyst and Appropriate Photoreactor Engineering". *Res. Chem. Intermed.* **26**(2), pp. 207-220, (2000).
- Bockelmann, D.; Weichgrebe, D.; Goslich, R.; Bahnemann, D. "Concentrating versus Non-Concentrating Reactors for Solar Water Detoxification". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **38**(1-4), pp. 441-451, (1995).
- Bechtel Corporation. "Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant". Report SAND 91-7005. Sandia National Laboratories. July (1991).
- Blake, D.M. "Solar processes for the destruction of hazardous chemicals". En *Alternative Fuels and the Environment*. F.R. Sterret, ed. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, (1994).
- Blanco, J." Detoxification Project. Initial Parameters". Plataforma Solar de Almeria. Technical Report TR-5/90, (1990).
- Blanco, J.; Malato, S." Initial Configuration of PSA Solar Detoxification Loop". Plataforma Solar de Almeria. Technical Report TR-16/90, (1990).
- Blanco, J.; Malato, S.; García, G.; Aranda, J.; Sánchez, M.; Sicilia, F.; Román, M.I. "Final Configuration of PSA Solar Detoxification Loop". Plataforma Solar de Almería. Technical Report: TR 06/91 (1991).
- Blanco, J.; Zarza, E. "Effective Solar Radiation on the Aperture Area of Parabolic Trough Collectors with Various Orientation". Technical Report TR-13/92. Plataforma Solar de Almeria (1992).
- Blanco, J.; Malato, S. "Tecnología de Fotocatálisis Solar". Instituto de Estudios Almerienses (1996).

- Blanco, J.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fallmann H.; Krutzler, T.; Bauer, R. "Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors". *J. Phys. IV*, Vol. **Pr 3**, pp. 259-264, (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; de Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy* **67**(4-6), pp. 317-330, (2000).
- Braun, A. M. y col. "Up-Scaling Photochemical Reactions". *Adv. in Photochem*, No. **18**, pp. 235-313. (1993).
- Collares-Pereira, M. "The relevance of Non- Imaging optics for solar energy: a review". *Revista de Engenharia Técnica, IST*, No. **3** (1995).
- Chamarro, E.; Esplugas, S. "Efecto de la dispersión de la Luz sobre el Campo de Radiación de un Fotorreactor Plano". *Anales de Química*, Vol. **86**, pp. 439-442 (1990).
- Daily, J.W.; Harleman, D.R.F. "Fluids Dinamics". Ed. Addison-Wesley Publishing Co.; Reading, Mass. (1966).
- Dillert, R.; Cassano, A.E.; Goslich, R.; Bahnemann, D.W. "Large Scale Studies in Solar Catalytic Wastewater Treatment". *Catalysis Today* **54**(2-3), pp. 267-282, (1999a).
- Dillert, R.; Vollmer, S.; Schober, M.; Theurich, J.; Bahnemann, D.W.; Arntz, H.-J.; Palhmann, J.W.; Wienefeld, J.; Schmedding, T.; Sager, G. "Photocatalytic Treatment of Industrial Wastewater in a Double Plate Reactor". *Chem.-Ing.-Tech.* **71**(4), pp. 396-399, (1999b).
- Enzweiler, R.J.; et al.; "A Pilot Scale Investigation of Photocatalytic Detoxification of BETX Water". ASME Inter. Solar En. Conf. San Francisco, USA. March (1994).
- Feitz, A.J.; Boyden, B.H.; Waite, T.D. "Evaluation of Two Solar Pilot Scale Fixed-Bed Photocatalytic Reactors". *Water Res.* **34**(16), pp. 3927-3932, (2000).
- Franke, R.; Franke, C.; "Model Reactor for Photocatalytic Degradation of Persistent Chemicals in Ponds and Waste Water". *Chemosphere*, **39**(15), pp. 2651-2659, (1999).
- Gupta, B.P.; Traugott, W.H. "Solar Thermal Technology. Research Development and Applications". Proceedings of the Fourth International Symposium on Solar Energy Concentrating Tech. Hemisphere Publishing Corporation, pp. 391-406. (1990).
- Geyer, M.; Quaschnig, V. "Solar thermal power – The seamless solar link to the conventional power world". *Renewable Energy World*. July-August, S. 184-191 (2000).

- Jubran, B.A.; Ismail, A.F.; Pervez, T. "Prediction of the Performance of a Solar Water Detoxification System Under Malaysian Climatic Conditions". *Energy Convers. Manage.* Volume Date 2000, **41**(1), pp. 1-12, (1999).
- Kelly B.D.; De Laquil P.; "Conceptual Desing of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant". *Solar Eng.*, Vol. **1**, pp. 65-69. ASME (1992).
- Kreider, J. F. "Medium and High Temperature Solar Processes". Academic Press (1979).
- Link, H.; Turchi, C.S. "Cost and performance projections for solar water detoxification system". *Solar Engineering 1991*. Proc. of the ASME International Solar Engineering Conference, pp. 289-295, (1991).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Maldonado, M. I. "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling". *Appl. Catal. B: Environ* **25**, pp. 31-38, (2000).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a piulot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. **37**, pp. 1-15, (2002).
- Marquez, L.; Héctor, M.; Tiscareno, F. "Photooxidation in Wastewater Treatment". *Ing. Quim.*, **31**(358), pp. 101-108, (1999).
- May, E. K.; Gee, R.; Wickham, D.T.; Lafloon, L.A.; Wright, J.D. "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).
- Mehos, M.; Turchi, C. "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.), Vol. **2**, pp. 1107-1122 (1992).
- Millow, B.; Blanco, J.; Fernandez, P.; Malato, S.; Richter, C.; Funken, K.-H.; Sattler, C. "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).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J. "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Pentachlorophenol". *Chemosphere*, Vol. **26**(12), pp. 2103-2119, (1993).
- Minero, C.; Pelizzetti, E; Malato, S.; Blanco, J. "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Effect of Operational Parameters". *Solar Energy* **56**(5), 421-428 (1996).

- Pacheco, J.; Prairie, M.; Evans, L.; Yellowhorse, L. "Engineering-Scale Experiments of Solar Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene". 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference. Reno, Nevada. (1990).
- Pacheco, J.E.; Tyner, C.E. "Enhancement of processes for solar photocatalytic detoxification of water". *Solar Engineering 1990*. Proc. of the ASME Solar Energy Conference, pp. 163-169, (1990).
- Pacheco, K.; Watt, A.S.; Turchi, C.S. "Solar Detoxification of Water: Outdoor Testing of Prototype Photoreactors." ASME/ASES Joint Solar Energy Conference, eds. Allan Kirkpatrick, and William Worek, pp. 43-49 (1993).
- Prairie, M.R.; Pacheco, J.E.; Evans, L.R. "Solar detoxification of water containing chlorinated solvents and heavy metals via TiO₂ photocatalysis". *Solar Engineering 1992*. Proc. of the ASME International Solar Energy Conference 1, 1-8, (1992).
- Robert, D.; Piscopo, A.; Heintz, O.; Weber, V. "Photocatalytic Detoxification with TiO₂ Supported on Glass-Fibre by Using Artificial and Natural Light". *Catalysis Today*, **54**(2-3), pp. 291-296, (1999).
- Romero, M.; Vidal, A.; Senhaji, F.; El Hraiki, A. "Application of a CPC-Based Photocatalytic Reactor to Detoxification of Washing Waters from Agricultural Industries". *J. Phys. IV*, **9**(Pr3), pp. 283-288, (1999).
- Tributsch, H. "Feasibility of Toxic Chemical Waste Processing in Large Scale Solar Installations". *Solar Energy*. Vol. **43**. No. 3, pp. 139-143 (1989).
- Vidal, A.; Ajona, J.I.; Blanco, J.; Romero, M. "Use of CPC Collectors for Detoxification and Disinfection of Contaminated Water". *Proc. 8th Int. Symp. on Concentrating Solar Technologies*, eds. M. Becker y M. Böhmer, pp. 1365-1379, (1996).
- Vidal, A.; Díaz, A.I.; El Hraiki, A.; Romero, M.; Muguruza, I.; Senhaji, F.; González, J. "Solar Photocatalysis for Detoxification and Disinfection of Contaminated Water: Pilot Plant Studies". *Catalysis Today*, **54**(2-3), pp. 283-290, (1999).
- Welford W.T., Winston R. "The Optics of Non - Imaging Concentrators Light and Solar Energy". Academic Press (1978).
- Wendelin T. "A Survey of Potential Low-cost Concentrator Concepts for Use in Low-Temperature Water Detoxification". *Solar Eng.* Vol. 1. pp. 15-20. ASME (1992).
- Wyness, P.; Klausner, J.F.; Goswami, D.Y.; Schanze, K.S. "Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part I: Flat-plate configuration". *J. Sol. Energy Eng.* **116**(1), pp. 2-7, (1994a)

Wyness, P.; Klausner, J.F.; Goswami, D.Y.; Schanze, K.S. "Performance of nonconcentrating solar photocatalytic oxidation reactors. Part II: Shallow pond configuration". *J. Sol. Energy Eng.* **116**(1), pp. 8-13, (1994b)

Capítulo 6

COLECTORES CPC PARA APLICACIONES DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

6.1 SISTEMAS ÓPTICOS FORMADORES Y NO FORMADORES DE IMAGEN

Los Concentradores Parabólico-Compuestos (CPCs) constituyen una familia de dispositivos ópticos basados en el principio de sistemas “no formadores de imagen” (*non-imagen optics*). Estos sistemas, a diferencia de “los formadores de imagen” y como su propio nombre indica, modifican o reflejan de forma distorsionada una imagen determinada.

El origen de estos sistemas No Formadores de Imagen (NFI) se remonta a mediados de los años 60 cuando fue observado, al menos en tres laboratorios diferentes, que la luz podía ser reflejada y concentrada para muchos propósitos, incluyendo la luz solar, de una forma más eficiente mediante sistemas ópticos no formadores de imagen con respecto a los convencionales sistemas formadores de imagen [Welford y Winston, 1978]. La metodología de diseño y optimización de sistemas NFI difiere radicalmente del diseño óptico convencional y, para el caso de la radiación solar, permite realizar diseños cercanos al límite de concentración teórica máxima [Collares-Pereira, 1995]. En el caso de la geometría bidimensional, especialmente importante para la captación de energía solar, este límite máximo teórico puede ser alcanzado.

La energía solar no es la única aplicación de los sistemas NFI. Este concepto ha sido también aplicado para fotomultiplicadores [Hinterberger y Winston, 1966], detección de radiación infrarroja [Harper y col., 1976] y óptica de receptores visuales [Winston y Enoch,

1971]. El objetivo inicial de los NFI era, en todos los casos, conseguir sistemas ópticos concentradores más eficientes que los convencionales existentes hasta la fecha.

En el caso de la radiación solar, si se considera que la densidad de radiación que llega a la superficie terrestre alcanza valores máximos en torno a 1 kWm^{-2} y se supone un cuerpo negro perfecto como elemento colector de esta radiación, la temperatura de equilibrio T de este cuerpo negro (sin considerar pérdidas por convección o conducción), vendrá dada por la Ec. (6.1), donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$).

$$E = \sigma T^4 \quad (6.1)$$

En este caso, la temperatura de equilibrio que se obtiene es de 364,4 K, que es inferior a la temperatura de ebullición del agua (ejemplo mostrado en la Fig. 5.1). En el caso de desear obtener temperaturas superiores para su utilización en ciclos o procesos termomecánicos esta temperatura claramente no resulta suficiente, siendo necesario alcanzar unos factores de concentración, C , de la radiación en el cuerpo negro absorbedor entre 6 y 10, para poder obtener temperaturas de equilibrio del orden de 300°C [Kreider, 1979]. En 1958 se obtuvo la conclusión [Tabor, 1958], aceptada durante muchos años por la comunidad científica solar, de que la máxima concentración solar que era posible obtener mediante un sistema estático era un factor de $C = 3$. Sin embargo, esta idea fue ampliamente superada en los años 70 [Winston, 1974].

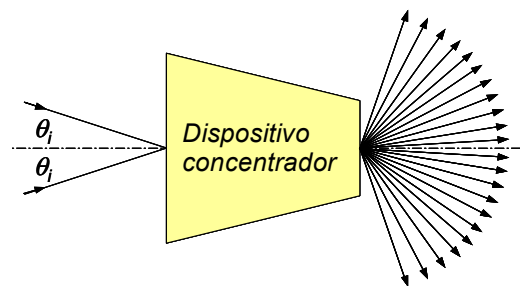


Figura 6.1.- Rayos incidentes y salientes de un concentrador ideal tridimensional de revolución. El diámetro de la apertura de salida es $\text{sen}\theta_i$ veces el diámetro de la entrada. Los rayos de salida emergen desde todos los puntos de la apertura sobre un ángulo sólido de 2π [Welford y Winston, 1978]

En el caso de sistemas tridimensionales de revolución alrededor de un eje de simetría (Fig. 6.1), si se tiene una radiación incidente procedente de una fuente circular situada en el infinito subtendiendo a la misma con un semiángulo θ_i , y suponiendo un índice de refracción unitario tanto a la entrada como a la salida del dispositivo, la concentración teórica máxima que puede ser alcanzada es la indicada por la Ec. (6.2) [Ralb, 1985].

$$C_{\max} = \frac{1}{\text{sen}^2 \theta_i} \quad (6.2)$$

Bajo esta condición, los rayos emergen con todos los ángulos posibles hasta un valor de $\pi/2$ con relación a la normal a la superficie de salida. En el caso de sistemas bidimensionales, el valor de esta concentración máxima alcanzable es:

$$C_{\max} = \frac{1}{\text{sen} \theta_i} \quad (6.3)$$

Dado que los sistemas NFI surgen del intento de diseñar concentradores altamente eficientes como si fuesen formadores de imagen pero teniendo grandes aberraciones en la misma, resulta necesario analizar algunos conceptos básicos y propiedades elementales de los sistemas formadores de imagen para llegar a dichos sistemas NFI.

Uno de estos conceptos es el denominado *aceptancia* (el término en inglés comúnmente usado es “*etendue*”, una palabra de origen francés que significa “extensión”), que es un valor invariante para cada sistema óptico si se exceptúan las pérdidas debidas a las propiedades intrínsecas de los materiales, como la absorción y la dispersión, y no hay obstrucciones para los rayos de luz. En el caso de un sistema óptico bidimensional formado por un objeto determinado y una lente convergente (Fig. 6.2), la aceptación es el valor del producto $4a\theta$, donde a es el radio de la lente y θ el semi-ángulo que es subtendido por el objeto que es procesado por el sistema óptico [Welford y Winston, 1978]. En nuestro caso, este objeto va a ser siempre el Sol. Los rayos que pasan por el centro, denominados rayos principales en teoría de lentes, no sufren desviación.

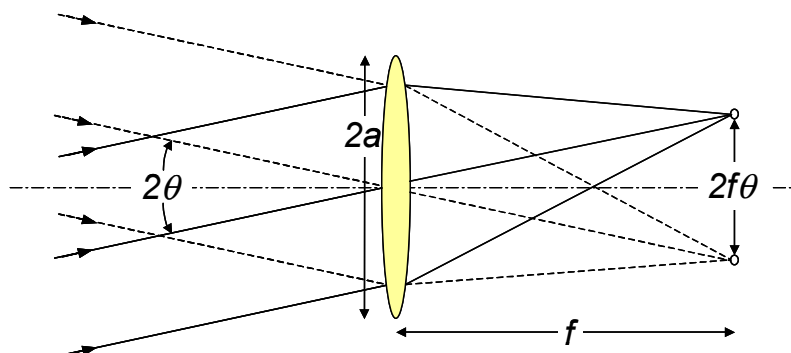


Figura 6.2.- Un objeto situado en el infinito subtende el pequeño ángulo 2θ , por lo que una lente concentradora de diámetro $2a$ forma una imagen del mismo de un tamaño $2f\theta$, siendo f la distancia focal de la lente.

Siguiendo con el ejemplo de la Fig. (6.2), en el plano de la imagen, la aceptación puede ser obtenida multiplicando la altura de la imagen formada por el sistema óptico, $2f\theta$ (suponiendo una aproximación paraxial, esto es, que θ es un ángulo suficientemente pequeño de forma que $\text{sen}\theta \approx \theta$), por el denominado ángulo de convergencia de los rayos que forman la imagen, $2a/f$.

En el caso de sistemas tridimensionales el factor que interesa utilizar es el cuadrado de la aceptación, $a^2\theta^2$ (usualmente sin el factor 4), ya que este factor es una medida del flujo de potencia solar que puede ser procesado por un sistema óptico determinado. En efecto, ya que si se supone un sistema con un diámetro de apertura $2f\theta$ en el foco de la lente, el sistema solo aceptará rayos dentro del rango angular $\pm\theta$ y dentro del diámetro $2a$. En estas condiciones, si el flujo de radiación incidente en la lente es de $E \text{ Wm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ (vatios por metro cuadrado y por steradian de ángulo sólido), el sistema recibirá en el foco un flujo total de: $E\pi^2 a^2\theta^2 \text{ W}$. En este mismo caso, si se considera la lente como la entrada y el foco la salida, el factor de concentración del sistema óptico es:

$$C = \left(\frac{2a}{2f\theta}\right)^2 = \left(\frac{a}{f\theta}\right)^2 \quad (6.4)$$

En el caso particular del Sol, este puede considerarse como un cuerpo situado en el infinito que subtende un semiángulo aproximado de 0,005 rad (0,25°) luego, para un tamaño de lente definido, la concentración será máxima cuando la distancia focal sea mínima. El límite también viene definido por la Ec. (6.2), ó (6.3).

Un requisito importante de los sistemas ópticos concentradores formadores de imagen es que todos los rayos entrantes con el semiángulo máximo de aceptación θ_i deben formar una imagen nítida a la salida que, además, debe ser el borde externo de la imagen [Ries y Rabl, 1994]. En el caso de la Fig. (6.2) sería la imagen de la circunferencia de diámetro $2f\theta$, formada por todos los rayos que entran en la lente con un ángulo θ_i . Este principio, denominado como "principio del rayo límite" (*edge-ray principle*), no puede considerarse, sin embargo, como condición suficiente para definir un concentrador como ideal. Parece también razonable suponer, en un sistema óptico formador de imagen, que todos los rayos que entren con un ángulo igual o menor de θ_i deben pasar y emerger por la apertura de salida.

Una de las formas más simples de sistemas ópticos concentradores NFI lo constituyen los conos concentradores de luz (Fig. 6.3), que fueron también las primeras formas de sistemas NFI. Si el cono tiene un semiángulo δ y si θ_i es el ángulo máximo de entrada,

puede fácilmente comprobarse que un rayo extremo -"a" en la Fig. (6.3)- pasará y saldrá con una sola reflexión si se cumple la Ec. (6.5).

$$\theta_i < (\pi/2) - 2\delta \quad (6.5)$$

También, en este mismo caso, puede obtenerse la expresión de la longitud del cono en función del diámetro de apertura. Este ejemplo, claramente, dista bastante de un concentrador ideal ya que, como puede observarse, otros rayos con el mismo ángulo de incidencia θ_i son reflejados y no llegan a alcanzar la salida.

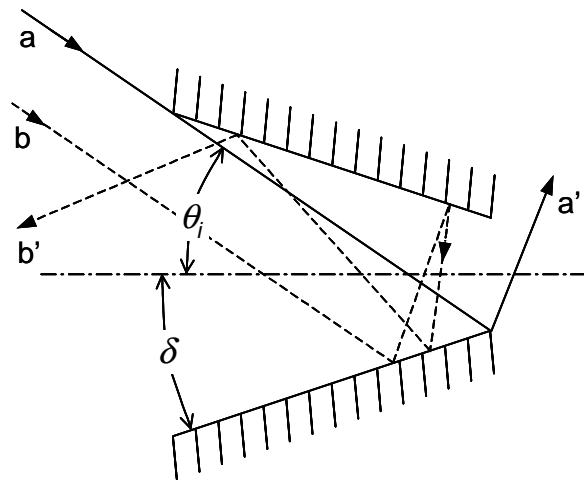


Figura 6.3.- Concentrador conoidal No Formador de Imagen. El rayo "a" que entra en el extremo del área de apertura con el ángulo máximo θ_i emerge por la salida, pero otro rayo "b" con el mismo ángulo de incidencia θ_i es reflejado y no llega a alcanzar la salida

6.2 CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPUESTO

Como se ha indicado en el capítulo anterior (secciones 5.5 y 5.6), estos dispositivos constituyen una de las mejores opciones disponibles para la implementación práctica de procesos de fotocátalisis utilizando luz solar.

La primera descripción del Concentrador Parabólico Compuesto (CPC) que aparece en la literatura tiene lugar en 1965 [Baranov, 1965], sugiriéndose poco después el uso de sistemas CPC tridimensionales para la concentración de energía solar [Baranov, 1966]. Sin embargo, y a pesar de varias referencias describiendo la geometría y otras posibles aplicaciones [Hinterberger y Winston, 1966 y 1968; Baranov y Mel'nikov, 1966; Ploke, 1967], hasta los años 70 no se establece explícitamente y se desarrolla la teoría [Winston, 1970; Winston y Hinterberger, 1975; Rabl, 1976; Rabl y Winston, 1976].

El CPC constituye un ejemplo de una serie de concentradores NFI que se aproximan al concentrador ideal y con un factor de concentración también cercano al máximo teórico. Se llega al CPC cuando se intenta mejorar el cono concentrador de la sección anterior mediante la aplicación del "principio de rayo extremo". Según este principio (Fig. 6.4), se requiere que todos los rayos que entran con el ángulo máximo de aceptación θ_i en el sistema óptico concentrador, deben emerger a lo largo de los puntos que constituyen el borde de la apertura de salida del mismo (punto P).

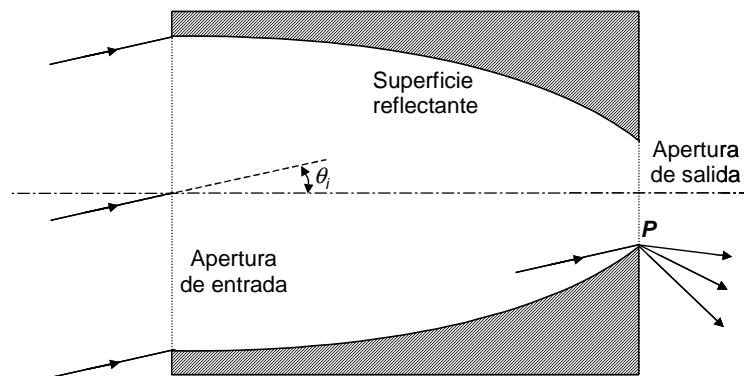


Figura 6.4.- Principio del Rayo Extremo: todos los rayos entrantes con el ángulo máximo de aceptación del concentrador, θ_i , deben salir a lo largo del borde de la apertura de salida

La Figura (6.5) muestra la generación de un CPC. Para ello basta con generar una parábola cuyo eje (BB') se encuentra inclinado θ_i sobre el que será el eje del concentrador. Este valor de θ_i va a definir el semiángulo máximo de aceptación del concentrador. Rotando esta parábola sobre el eje AA' de simetría del concentrador se obtiene el CPC tridimensional. La apertura de salida del CPC va a venir definida por el plano que contiene el foco de la parábola, con objeto de que el sistema óptico verifique el principio del rayo extremo. En esta situación, todos los rayos entrantes r_i con un ángulo θ_i son paralelos al eje de la parábola y, por definición, se van a reflejar en su foco, que está situado en la circunferencia del borde de salida [Ralb, 1976a]. Los rayos entrantes con un ángulo superior a θ_i no van a alcanzar la apertura de salida y van a ser devueltos hacia la entrada, al igual que ocurría en el concentrador conoidal de la Fig. (6.3). Los rayos entrantes con un ángulo menor de θ_i van a salir todos por el interior del círculo que forma la apertura de salida.

La simetría del conjunto determina su longitud total, así como las relaciones existentes entre los distintos parámetros que definen el CPC y que son fácilmente deducibles por simple geometría. Si denominamos a' al radio de la apertura de salida, la distancia focal f de la parábola generadora será:

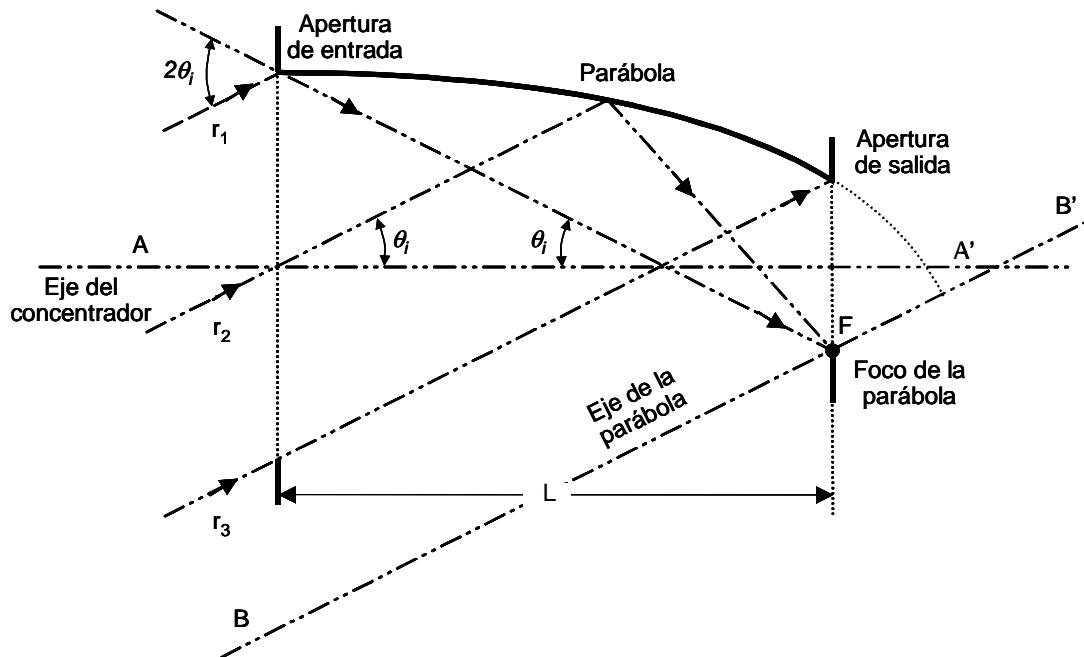


Figura 6.5.- Generación de un concentrador CPC tridimensional: la parábola generada sobre el eje BB' se hace rotar sobre el eje AA'. Todos los rayos entrantes con un ángulo igual al semiángulo máximo de aceptación del concentrador van a salir exactamente por el borde de la apertura de salida ya que son paralelos al eje de la parábola y el foco de la misma está situado sobre el borde de salida. Los rayos entrantes con un ángulo superior a θ_i no van a alcanzar la apertura de salida

$$f = a' (1 + \operatorname{sen} \theta_i) \quad (6.6)$$

La longitud total del CPC, L , será:

$$L = f \left(\frac{\cos \theta_i}{\operatorname{sen}^2 \theta_i} \right) = a' (1 + \operatorname{sen} \theta_i) \left(\frac{\cos \theta_i}{\operatorname{sen}^2 \theta_i} \right) \quad (6.7)$$

Y el radio de la apertura de la entrada, a , será:

$$a = \frac{a'}{\operatorname{sen} \theta_i} \quad (6.8)$$

De las Ecuaciones (6.7) y (6.8), o también directamente de la Fig. (6.5), puede obtenerse la Ec. (6.9).

$$L = (a + a') \cot \theta_i \quad (6.9)$$

La Ec. (6.8) resulta especialmente notable ya que, para un sistema bidimensional, la relación de concentración del CPC vendrá dada por la relación entre los diámetros de entrada y salida, esto es:

$$C = \frac{a}{a'} = \frac{1}{\text{sen}\theta_i} \quad (6.10)$$

Expresión que coincide con la concentración máxima teórica alcanzable en los sistemas bidimensionales (Ec. 6.3). El factor de concentración real, sin embargo, no va a alcanzar este valor máximo teórico ya que el CPC, al igual que el concentrador conoidal, puede dar lugar a múltiples reflexiones y una parte de la radiación entrante puede ser devuelta a la entrada sin alcanzar la salida.

Otras ventajas del CPC son su simple y práctico diseño, válido para cualquier longitud de onda ya que se basa únicamente en la reflexión y no en la refracción [O'Gallagher y Winston, 1983]. Es también fácil de construir y no requiere materiales con propiedades extremas. Su única desventaja está en su elevada longitud, comparada con el diámetro (Ec. 6.7).

Un caso especial es CPC bidimensional cuya filosofía es parecida a los colectores cilindro-parabólicos de seguimiento en un eje (sección 5.2.1) y que ya ha sido introducido en la sección 5.5.2. Este dispositivo es de una gran importancia práctica para aplicaciones de energía solar ya que, al contrario de los colectores cilindro-parabólicos, no requiere sistema de seguimiento solar y, sorprendentemente, puede alcanzar valores de concentración próximos al máximo teórico (Ec. 6.10).

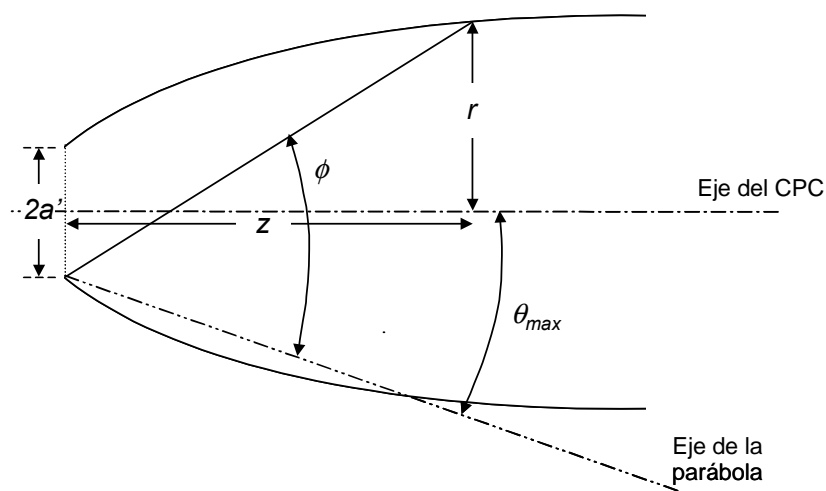


Figura 6.6.- Coordenadas y ángulos usados para la definición de las ecuaciones básicas de un CPC (Ecs. 6.11 y 6.12)

Las ecuaciones paramétricas que definen el CPC básico, basándose en la ecuación polar de la parábola (Fig. 6.6), son las indicadas en las Ecs. (6.11) y (6.12). Estas ecuaciones no están en contraposición con las previamente indicadas en el capítulo 5 (Ecs. 5.9 y 5.10), a las que se acabará llegando más tarde.

$$r = \frac{2f \operatorname{sen}(\phi - \theta_{\max})}{1 - \cos \phi} - a' \quad (6.11)$$

$$z = \frac{2f \cos(\phi - \theta_{\max})}{1 - \cos \phi} \quad (6.12)$$

Estas ecuaciones se complementan con la relación existente entre la distancia focal f y el radio de la apertura de salida a' (Ec. 6.6): $f = a'(1 + \operatorname{sen}\theta_{\max})$.

Una de las formas de solucionar el problema previamente indicado de la excesiva longitud del CPC en comparación con su diámetro es mediante la eliminación de una parte de la zona inicial del mismo. De esta forma se puede obtener una considerable reducción en su longitud a costa de una pequeña reducción en la concentración del dispositivo [McIntire, 1979]. Se obtiene así el denominado CPC Truncado (Fig. 6.7), que supone una significativa mejora desde el punto de vista tanto práctico como económico. En la práctica, este truncamiento se suele realizar en torno a $\frac{1}{2}$ de la longitud total del CPC [McIntire, 1979].

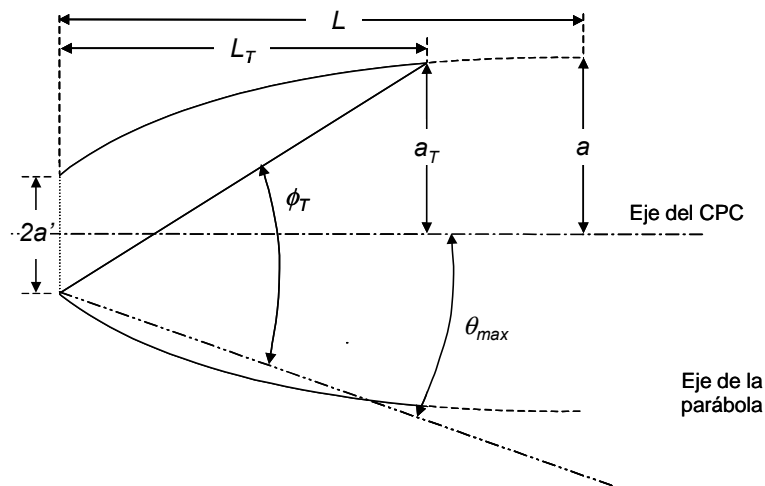


Figura 6.7.- Truncamiento de un CPC de longitud total L hasta una longitud L_T . El CPC estará definido por su semiángulo de aceptación, θ , y por el ángulo de truncamiento, ϕ

Las ecuaciones que relacionan los distintos parámetros del CPC con su nueva longitud, L_T , y la nueva apertura, a_T , son las siguientes (Fig. 6.7):

$$a_T = \frac{f \operatorname{sen}(\phi_T - \theta_{\max})}{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \phi_T} - a' \quad (6.13)$$

$$L_T = \frac{f \cos(\phi_T - \theta_{\max})}{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \phi_T} \quad (6.14)$$

Las ecuaciones anteriores (6.6) a (6.10) siguen siendo válidas. La relación entre L_T y a_T será, por lo tanto, la indicada en la Ec. (6.14).

$$\frac{L_T}{a_T} = \frac{(1 + \operatorname{sen} \theta_{\max}) \cos(\phi_T - \theta_{\max})}{\operatorname{sen}(\phi_T - \theta_{\max})(1 + \operatorname{sen} \theta_{\max}) - \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2} \phi_T} \quad (6.15)$$

El truncamiento del CPC tiene, además de solventar el problema de su elevada longitud, otras importantes ventajas como son el hecho de incrementar la aceptación tanto de la radiación difusa como de la directa y reducir el número medio de reflexiones [Carvalho y col., 1985]. El error que introduce el truncamiento en la energía anual que puede ser colectada es del 0-2% [Carvalho y col., 1985].

6.3 CPC BIDIMENSIONAL CON ABSORBEDOR CILÍNDRICO

Cuando se consideran diseños para aplicaciones prácticas de CPCs bidimensionales, y especialmente en el caso de procesos fotocatalíticos para el tratamiento de agua, resulta evidente que interesa tener un absorbedor, o reactor fotoquímico, cilíndrico. Además y de acuerdo con lo indicado en el capítulo anterior, interesa también un bajo factor de concentración.

Para obtener entonces el CPC se ha de extender el principio del “rayo límite” generalizándolo para absorbedores no planos. En este caso, y si se supone una circular para el receptor de la radiación, el principio extendido indicará que todos los rayos que entren con el semiángulo máximo de aceptación θ_{\max} deben de ser tangentes al círculo del absorbedor después de una reflexión (Fig. 6.8) [Ralb, 1976b].

En este caso, ambas parábolas son prolongadas hasta el punto P y homónimo que son los puntos en los que el rayo extremo es tangente al absorbedor y, al ser reflejado en la parábola, se encuentra con el mismo. A partir de este punto P, el reflector se continúa hasta el punto Q mediante una involuta de la superficie del absorbedor. Se recuerda que la propiedad de una involuta es que su normal, en todo momento, es tangente a la curva matriz; por lo tanto, se demuestra fácilmente que un concentrador con este diseño envía hacia el absorbedor todos los rayos comprendidos dentro del semiángulo de aceptación

θ_{max} . Se tiene entonces el sistema ya indicado previamente en el Capítulo 5 (Fig. 5.15 y Ecs. 5.9 y 5.10).

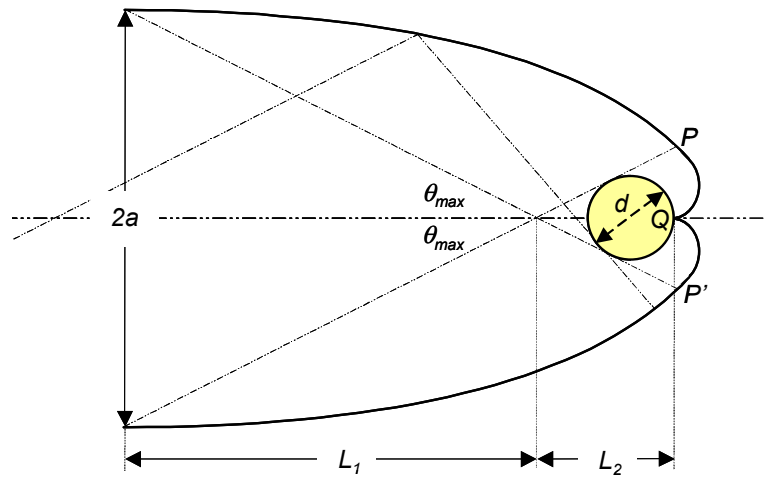


Figura 6.8.- Generalización del principio del rayo extremo en un CPC 2D para un absorbedor cilíndrico

La razón de la elección de esta geometría está en que se puede demostrar que este diseño permite conseguir la máxima concentración posible para sistemas CPC 2D [Wedford y Winston, 1978]. En este caso, se define el factor de concentración, C , como la apertura del área de entrada dividido por el área de la superficie curvada del absorbedor ($2a/\pi d$).

$$C = \frac{1}{\text{sen}\theta} = \frac{2a}{\pi d} \quad (6.16)$$

La Ec. (6.16) permite por tanto relacionar el diámetro de un reactor tubular con la apertura del CPC para un semiángulo de aceptación determinado. La longitud total del CPC, (Fig. 6.8) viene dada por la siguiente ecuación [Rabl y col., 1979].

$$L = L_1 + L_2 = \frac{\pi d}{2} \left[\frac{1}{\text{sen}\theta \tan\theta} + \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi \text{sen}\theta} \right] \quad (6.17)$$

Un último parámetro importante en un CPC con reactor tubular y que aparece usualmente a la hora del diseño es la existencia de una cierta distancia ("gap") entre el absorbedor y el punto Q (Fig. 6.8). Esta separación tiene su origen en el diseño de absorbedores evacuados (tubo anular concéntrico sobre el absorbedor en el que se hace el vacío para disminuir las pérdidas térmicas por conducción y convección) o simplemente cuando se quiere considerar el espesor real del tubo absorbedor lo que introduce una ligera modificación en la óptica del conjunto. En este caso, es deseable modificar el diseño del CPC incrementando el área de apertura si se desea mantener la concentración de flujo de

diseño sobre el reactor [Winston, 1978], ya que es como si se tuviese ahora un reactor de mayor diámetro.

Este incremento relativo en el área de apertura (y por tanto también en el área colectora) cuando se introduce una separación, g , entre el reactor cilíndrico de radio, $d/2$, y el extremo central inferior del CPC viene dado por la Ec. (6.18).

$$\Delta a = \frac{1}{\pi} (\tan \phi - \phi) \quad (6.18)$$

Donde:

$$\phi = \cos^{-1} \left(\frac{d}{d + 2g} \right) \quad (6.19)$$

Alternativamente, también es posible realizar diseños que permitan separaciones, g , del orden del radio del reactor, $d/2$, sin pérdidas en el flujo incidente pero a expensas de reducir la concentración de flujo en el absorbedor [McIntire, 1980].

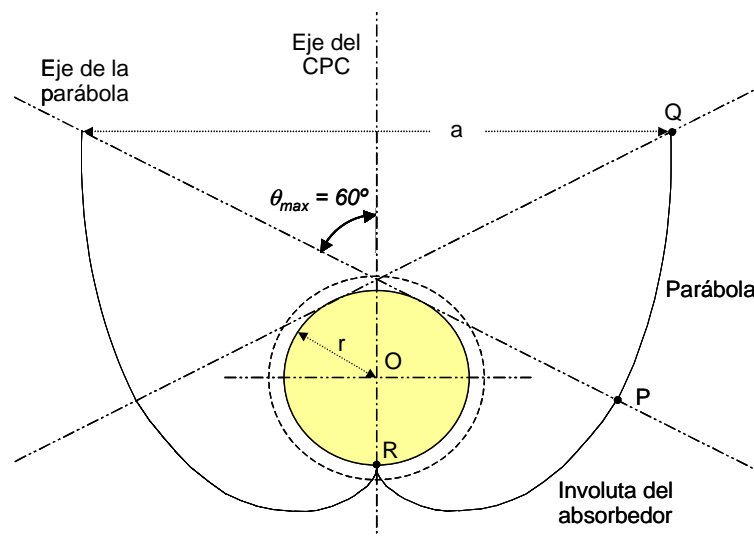


Figura 6.9.- Construcción de CPC 2D con semiángulo de aceptación de 60° . La sección QP sigue la forma parabólica mientras que la sección PR es una involuta del absorbedor. Se utiliza como dato de cálculo el diámetro interno del absorbedor y se trunca la parte inferior de la involuta para alojar el diámetro externo.

Otra forma de abordar el tema de la separación debida al espesor del reactor es realizando todo el diseño considerando únicamente el diámetro interno del mismo y, simplemente, truncando la involuta cuando esta alcanza el diámetro externo (Fig. 6.9). Esta metodología resulta más sencilla desde el punto de vista práctico y las pérdidas ópticas que

comporta son mínimas. La Fig. 6.9 muestra un CPC diseñado para $\theta_{max} = 60^\circ$. En estas condiciones la concentración en el absorbedor, según la Ec. 6.16, será:

$$C = \frac{1}{\text{sen}\theta} = \frac{a}{\pi r} = 1,15 \quad (6.17)$$

Esta Ec. (6.17) permite también obtener el radio del absorbedor, r , en función de la distancia de apertura, a , o viceversa.

Todos esta teoría, desarrollada fundamentalmente en los años 70, ha estado enfocada a la obtención de elevadas concentraciones para la obtención de elevadas temperaturas mediante colectores solares estáticos. Esta aplicación ha tenido, y sigue hoy día teniendo, un notable interés por lo que se siguen desarrollando comercialmente este tipo de dispositivos para aplicaciones térmicas de la energía solar [Winston y O'Gallagher, 1992; Carvalho y col., 1995]. En este campo se ha obtenido [Carvalho y col., 1987] que, para colectores no evacuados y según un criterio económico, los valores óptimos de diseño están en torno a 45° de semiángulo de aceptación ($C \approx 1,2$).

Sin embargo, el resultado es muy diferente cuando se consideran aplicaciones fotocatalíticas de tratamiento de contaminantes en agua. En estos casos y dado que, como se ha indicado en capítulos anteriores, el factor térmico no es relevante, interesa una concentración igual a uno (Fig. 6.10) para captar el mayor número posible de fotones útiles. Esto es debido a que el valor de $C = 1$ supone que $\theta_{max} = 90^\circ$ (Ec. 6.17) y, por lo tanto, se puede teóricamente captar la totalidad no solo de la radiación solar directa sino también la difusa lo que resulta especialmente importante en el caso de la radiación UV. Este hecho permite tener una eficiencia máxima desde el punto de vista de la captación de luz y, a su vez, poder manejar de forma sencilla el fluido al tener un reactor de forma tubular.

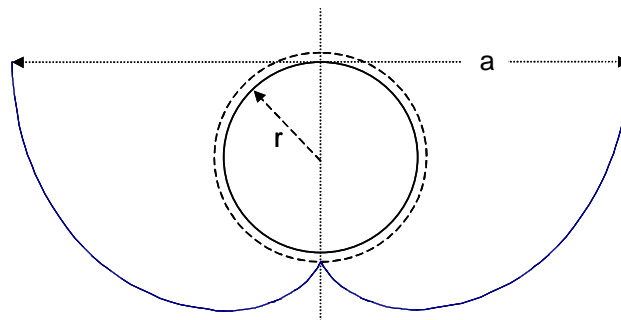


Figura 6.10.- CPC 2D con semiángulo de aceptación de 90° ($C = 1$) por lo que toda la curva reflectora es una involuta. El absorbedor es tangente al área de entrada del CPC y se cumple, además, que: $a = 2\pi r$. La parte inferior de la involuta se modifica ligeramente para que acabe sobre el diámetro externo del reactor

En este sentido, resulta notable que el interés de los CPCs para este tipo de procesos de fotocátalisis solar sea precisamente por una característica totalmente opuesta a aquella por la que surgieron como es la de permitir obtener altos grados de concentración solar. Este tipo de dispositivos fueron por primera vez incluidos entre los posibles sistemas candidatos para la utilización de luz solar en el proceso de fotocátalisis a principios de la década de los 90 [May y col., 1991; Pacheco y col., 1993] auspiciados por el *National Renewable Energy Laboratory* (Denver, Co, USA).

Sin embargo, estos intentos se encontraban enmarcados en desarrollos y ensayos de varios posibles tipos de reactores entre los cuales los CPCs eran simplemente un sistema más y, poco después, fueron abandonados. Investigaciones posteriores llevadas a cabo en la Plataforma Solar de Almería [Malato y col., 1997; Blanco y col., 1999] condujeron a demostrar la significancia y posibilidades de esta tecnología para la degradación de contaminantes en agua. Como consecuencia, se ha abordado el desarrollo de un colector CPC específicamente diseñado para este proceso así como toda la tecnología asociada para hacer técnicamente viable el proceso en su conjunto.

Este desarrollo, que es el que se presenta en este documento, ha supuesto un hecho absolutamente pionero a nivel mundial y se ha encontrado respaldado, entre otras iniciativas, por un proyecto del Programa BRITE-EURAM de la Comisión Europea, coordinado por el propio autor de la presente Tesis Doctoral [Blanco y col., 2000].

6.4 COMPORTAMIENTO ÓPTICO DE CPCs DE BAJA CONCENTRACIÓN

Para poder apreciar el comportamiento óptico de los colectores solares CPC de baja concentración para aplicaciones de fotocátalisis solar se ha de proceder a una simulación mediante algoritmos de traceado de rayos (*ray-tracing*). Estas simulaciones permiten analizar la configuración óptica de un diseño determinado de reactor y extraer conclusiones que permiten su mejora y realizar los correspondientes diseños de ingeniería definitivos.

La simulación que aparece reflejada en las Figuras (6.11) a (6.14), ha sido realizada por el *Departamento de Energías Renováveis* (DER) del *Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial* (INETI, Portugal) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998], considerando un CPC con las siguientes especificaciones de diseño:

- Semiángulo de aceptación: 60°
- Ángulo de truncamiento: 80°
- Radio del reactor (absorbedor): 13.6 mm

- Separación óptica (espesor del tubo reactor): 2 mm
- Concentración: 1.17

El tubo reactor del CPC se supone con una disposición horizontal con una inclinación de 40° (configuración este-oeste inclinada hacia el sur) [Norton y col., 1994]. Las Figuras (6.11), (6.12), (6.13) y (6.14) muestran por lo tanto la distribución de radiación que tiene lugar alrededor del perímetro externo del citado tubo reactor, considerando las 6 horas previas al mediodía solar y suponiendo un día con una clarea total (lapso de tiempo entre la salida del Sol y el ocaso) de 12 horas.

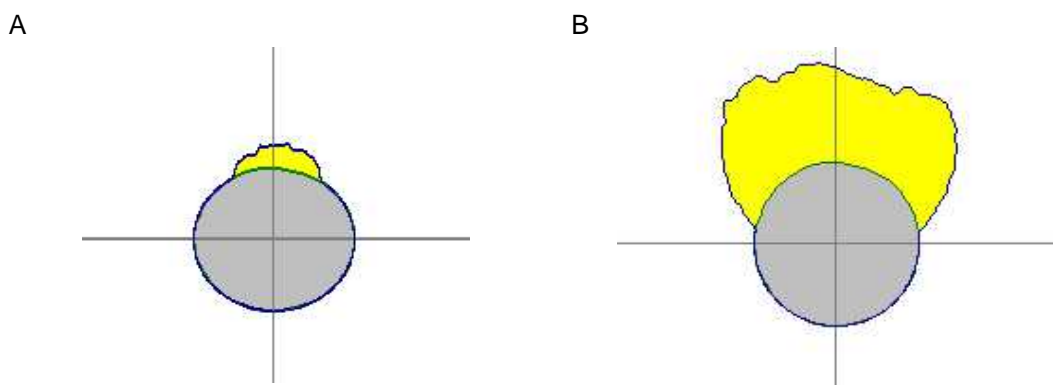


Figura 6.11.- Distribución de radiación en reactor CPC con radiación incidente con ángulos: A) Entre 90° y 75° (hora solar entre 06:00 y 07:00); B) Entre 75° y 60° (hora solar entre 07:00 y 08:00) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

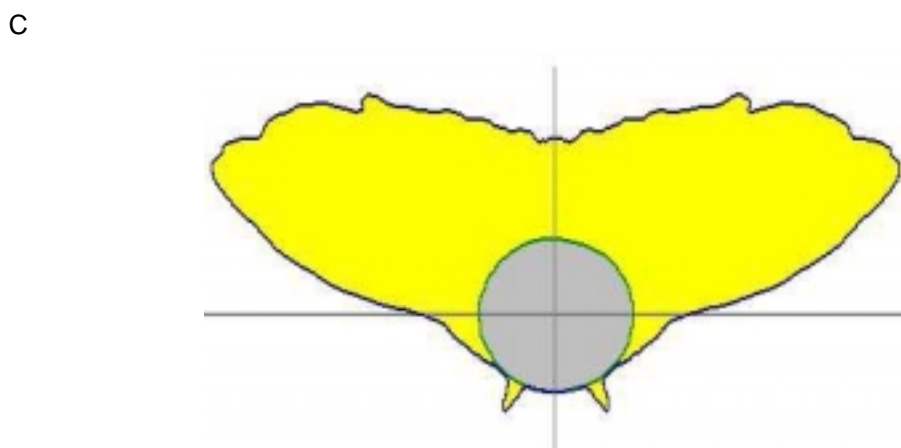


Figura 6.12.- Distribución de radiación en reactor CPC con radiación incidente con ángulos: C) Entre 60° y 45° (hora solar entre 08:00 y 09:00); D) Entre 75° y 60° (hora solar entre 07:00 y 08:00) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

Esta distribución va a ser, evidentemente, simétrica con respecto a la que se va a tener en las horas posteriores al mediodía. Las figuras muestran como el reactor se encuentra diferentemente iluminado a lo largo del día; durante las primeras horas de la mañana, o las últimas de la tarde, la radiación ilumina predominantemente la parte superior del reactor, mientras que en las horas centrales del día es la parte inferior la que recibe la mayor parte de la radiación captada por el CPC.

D

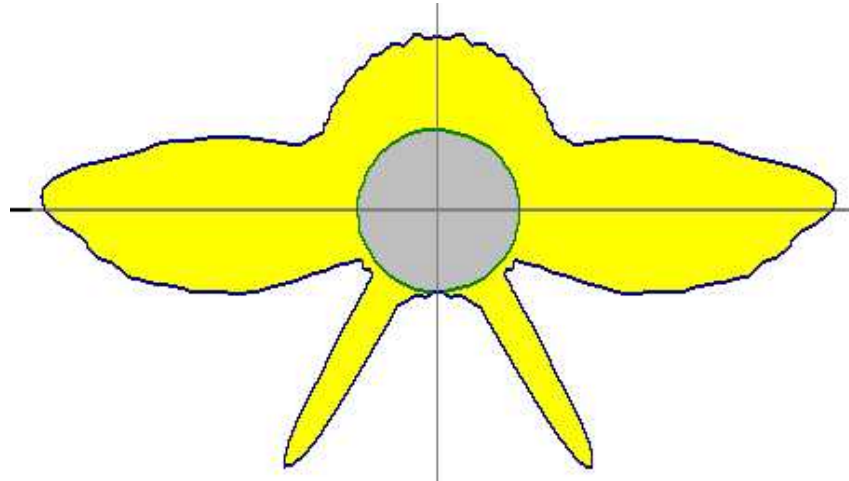
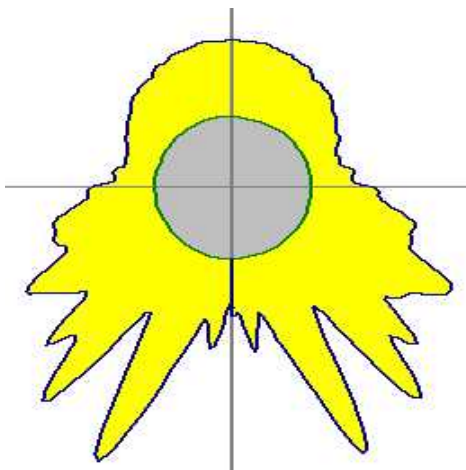


Figura 6.13.- Distribución de radiación en reactor CPC con radiación incidente con ángulos: D) Entre 45° y 30° (hora solar 09:00 - 10:00) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

E



F

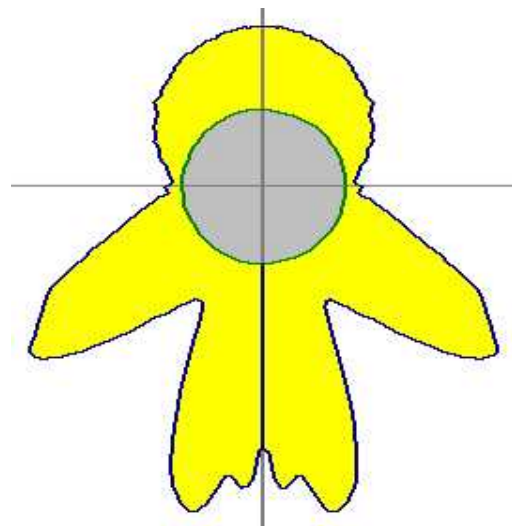


Figura 6.14.- Distribución de radiación en reactor CPC con radiación incidente con ángulos: E) Entre 30° y 15° (hora solar entre 10:00 y 11:00); F) Entre 15° y 0° (hora solar entre 11:00 y 12:00) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

La Fig. (6.15) resume todas las anteriores mostrando el valor integrado de la radiación a lo largo de todo el día (distribución de la radiación entre las 6:00 y las 18:00). Como puede apreciarse, la imagen obtenida a lo largo del día define un reactor iluminado de forma regular a lo largo de la totalidad de su perímetro. Se puede concluir, por lo tanto, que los colectores CPC de baja concentración, al captar toda la radiación que procede del hemisferio y ponerla a disposición del reactor tubular, resultan unos reactores completamente adecuados para aplicaciones de fotocátalisis solar.

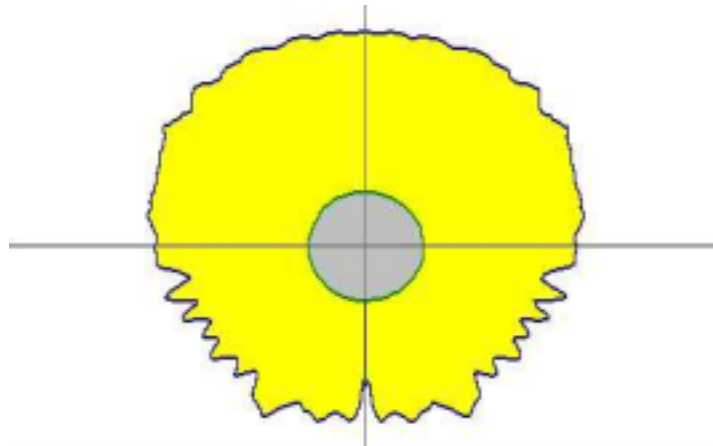


Figura 6.15.- Distribución global de radiación en reactor CPC a lo largo del día desde el orto hasta el ocaso (hora solar entre 06:00 y 18:00) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

6.5 DISEÑO DE CPC PARA PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

En base a todo lo indicado anteriormente y, en colaboración con el *Departamento de Energías Renováveis* de *INETI* (Portugal), se procedió a diseñar un colector CPC optimizado para la aplicación específica deseada. Las especificaciones finales de este CPC, para su posterior construcción y ensayo, fueron las siguientes:

- Semiángulo de aceptación: 90°
- Ángulo de truncamiento: 90°
- Radio interno del fotorreactor: 14,6 mm
- Radio externo del fotorreactor: 16,0 mm
- Separación óptica: 1,4 mm (16,0 – 14,6)
- Concentración: 1,0

Como se ha indicado anteriormente (sección 6.3), la forma más elegante de introducir en el diseño del CPC la separación óptica debido al espesor del fotorreactor, para un

efectos de refracción en la pared de vidrio del fotorreactor, que se comporta como una especie de trampa para la radiación al desviar los rayos a lo largo del espesor del tubo hacia la pared interna del mismo, las pérdidas ópticas desaparecen ($P_{tr} = 0\%$).

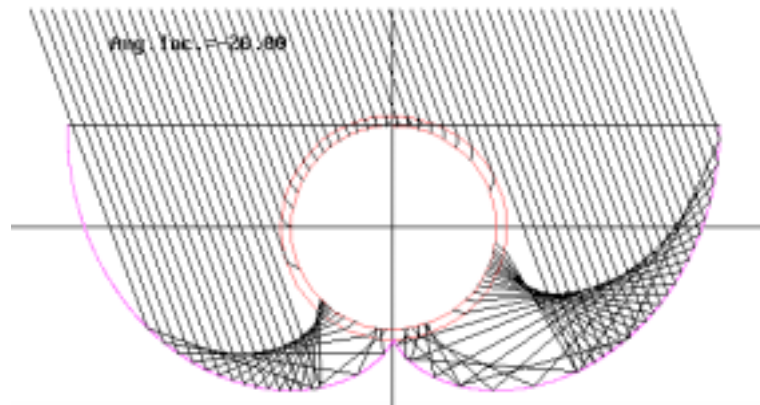


Figura 6.17.- Refracción de los rayos de luz como consecuencia del espesor del tubo de vidrio del fotorreactor) [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

En base al diseño indicado en la Fig. (6.16), se llega al diseño final que es el que puede apreciarse en la Fig. (6.18), en el cual se reduce tanto la apertura como la altura del CPC al considerar el diámetro interno como parámetro de diseño. Se ignora la separación óptica en el diseño de la curva del CPC con lo que ambas involutas comienzan ahora en el punto inferior del diámetro interno del fotorreactor, aunque son truncadas hasta que alcanzan el diámetro externo del mismo, donde son conectadas mediante una línea recta (Fig. 6.18).

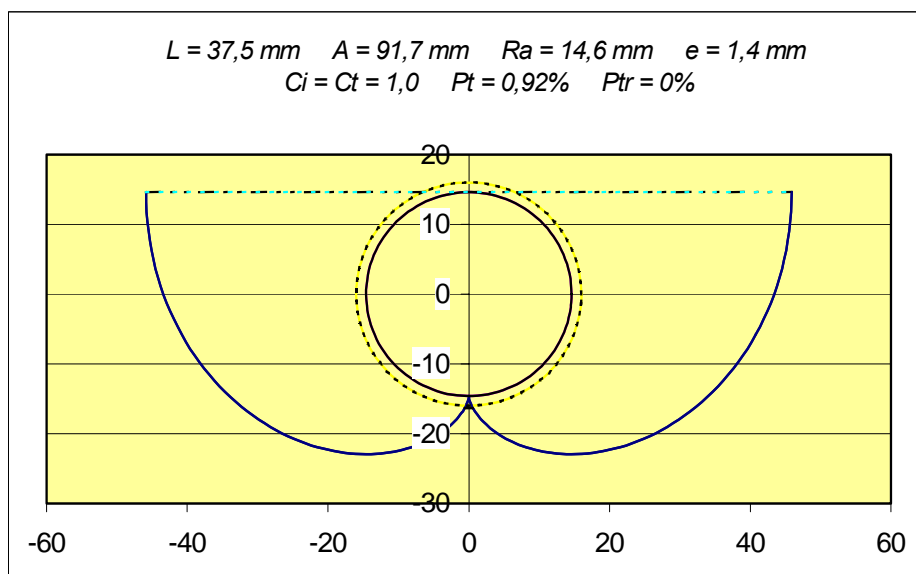


Fig. 6.18.- Diseño final del CPC con involutas truncadas

La concentración es un poco inferior con este último diseño ya que la apertura del CPC es un poco menor para el mismo diámetro del reactor y las pérdidas ópticas son un poco mayores ($P_t = 0,92\%$ frente al $0,85\%$ anterior). Sin embargo, el pequeño valor de la separación óptica minimiza estas diferencias y el mismo efecto de refracción devuelve de nuevo a cero el valor de las pérdidas ópticas ($P_{tr} = 0\%$). La Fig. (6.19) muestra la distribución cualitativa de flujo que se obtiene alrededor del fotorreactor diseñado.

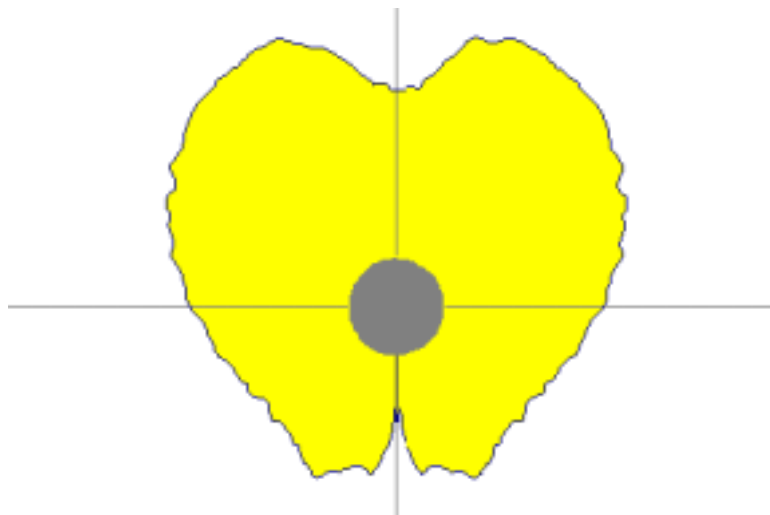


Fig. 6.19.- Distribución global diaria de flujo en fotorreactor CPC diseñado desde el orto hasta el ocaso [Farinha-Mendes y Collares-Pereira, 1998]

6.6 SUPERFICIE REFLECTORA

En paralelo con el diseño de la tipología considerada como más adecuada para el colector solar, se han abordado también los aspectos más destacados del conjunto del sistema Colector Solar desde el punto de vista tecnológico y que afectan de manera importante al sistema global. Estos aspectos más destacados son, básicamente, los referentes a la superficie reflectante, objeto de la presente sección, y al tubo reactor, objeto de la sección posterior de este mismo capítulo.

Resulta obvio que si existe una característica que define la gran mayoría de los sistemas cuyo funcionamiento se basa en la captación de la energía solar es la existencia de una superficie reflectante que concentra o dirige la luz solar hacia un foco determinado. Esta superficie reflectante generalmente está constituida por materiales comunes sin ningún requerimiento especial salvo el de que su reflectividad sea lo más alta posible. Sin embargo, en el caso de los sistemas de fotocátalisis solar, las características de la superficie reflectante sí suponen una importante excepción [Blake y col, 1992].

Esta excepción con respecto al elemento reflector o concentrador está relacionada con el material con el que dicho elemento está constituido. Dado que, en el caso de aplicaciones fotocatalíticas, interesa especialmente reflejar las longitudes de onda entre 300 y 400 nm, la plata (elemento usado comúnmente para la fabricación de espejos convencionales) no resulta válida como elemento reflectante. La plata es el mejor elemento reflectante para las longitudes de onda del visible y es ampliamente utilizada en sistemas concentradores térmicos que requieren una superficie reflectante de elevada specularidad. Sin embargo, en el caso del espectro UV su eficiencia (radiación incidente / radiación reflejada) es muy baja (Figura 6.20).

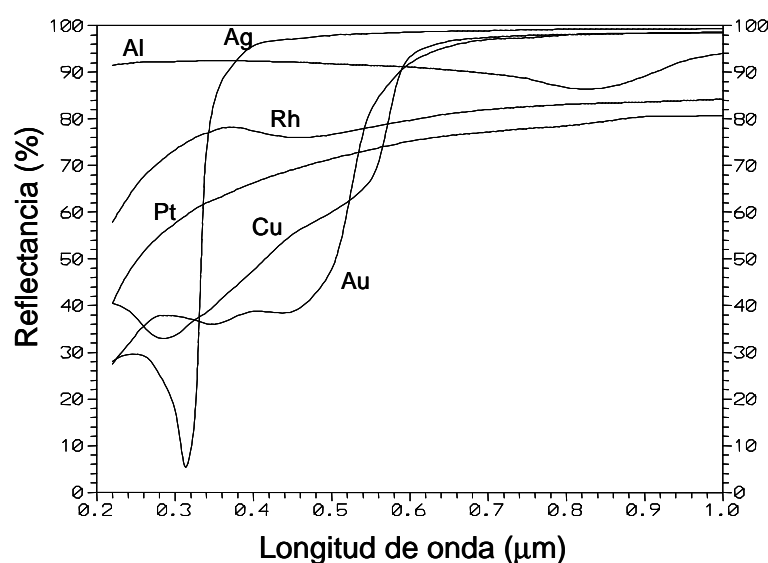


Figura 6.20.- Reflectancia espectral de diferentes superficies metálicas recién formadas mediante electro-deposición al vacío del metal [Hass, 1965]

En el caso de aplicaciones fotocatalíticas y según puede apreciarse de la Fig. (6.20), los espejos basados en material de aluminio son claramente la mejor opción ya que este metal es el único elemento que posee una elevada reflectancia en todo el espectro ultravioleta de la radiación solar (300 y 400 nm) [Rainer y col, 1985]. Esta reflectancia, además, es muy estable en este intervalo, oscilando entre el 92,3% a 280 nm y el 92,5% a 385 nm. Los valores respectivos de la plata, para las mismas longitudes de onda son, respectivamente, 25,2% y 92,8% [Hass, 1965].

Existen diferentes tecnologías ópticas que requieren elementos reflectivos en la zona espectral UV. Entre ellos se encuentran dispositivos ópticos médicos, telescopios astronómicos, microscopía, envejecimiento mediante luz UV, iluminación interior, microlitografía, micro-maquinaria industrial y reflexión láser UV [Jorgensen y Govindarajan,

1991]. Sin embargo, los requerimientos de estas aplicaciones son muy diferentes de las aplicaciones solares, principalmente en lo relativo a la durabilidad ante condiciones de intemperie. Las condiciones ideales de una superficie reflectiva para aplicaciones de fotocátalisis solar serían las siguientes [Wendelin, 1992; Kutcher y col., 1994]:

- Alta reflectancia en el rango UV, lo que determina que la superficie debe estar basada en el aluminio.
- Durabilidad aceptable bajo condiciones de intemperie.
- Coste razonable con objeto de que la tecnología pueda ser competitiva.

Las condiciones más críticas son claramente las dos últimas. Dado que cualquier superficie de aluminio metálico recién formada es altamente frágil y se oxida con una gran rapidez, sobre todo si se encuentra expuesta a la intemperie, resulta necesaria una protección efectiva de la misma. La cubierta convencional de cristal, utilizada en los espejos de plata, tienen el inconveniente del filtrado de luz UV por su contenido en hierro lo que reduce la radiación UV disponible (ver sección 6.8); este efecto, además, tiene lugar por duplicado debido al doble paso de luz a través del cristal al incidir y ser posteriormente reflejada. Las superficies actualmente disponibles que resuelven el problema y mejor se ajustan a los requerimientos indicados anteriormente son:

- Películas plásticas aluminizadas de elevadas características de transmitancia y resistencia.
- Superficies de aluminio anodizado y electropulido.

Inicialmente (principios de los años 90), se eligió la primera de estas opciones [Bechtel Corp., 1991] debido a que se estaban desarrollando con éxito productos similares para aplicaciones solares térmicas [Alpert y Houser, 1989]. El procedimiento, para ello, era fijar un complejo plástico aluminizado sobre la superficie que se deseaba utilizar como elemento reflectante UV. Esta película debía de estar constituida por un material plástico externo de buena resistencia a la intemperie y una alta transmitancia UV, sobre la que se deposita al vacío una delgada capa de aluminio metálico [Sánchez, 1992].

Dado que en esta primera época la disponibilidad comercial de complejos plásticos aluminizados para este tipo de aplicaciones era muy escasa, se abordó en la PSA el desarrollo de un producto de estas características para su utilización general en el posterior desarrollo de tecnología de fotocátalisis solar.

Tras una labor ardua y compleja, se acabó desarrollando una superficie reflectiva consistente en un complejo plástico tipo sándwich (Fig. 6.21) con una película de aluminio

en su parte central electro-depositada al vacío; la parte externa del mismo está formada por una lámina de 30 micras de un copolímero (denominado Hostafion de la firma Hoechst y que se comercializa para su uso en solariums e invernaderos) utilizado obtenido mediante la modificación del politetrafluoretileno (teflon®) con etileno, con lo que el compuesto así obtenido presenta una muy elevada resistencia a la degradación en intemperie a la vez que una excelente transmitancia en la banda UV.

La parte posterior del complejo quedaba formada por una lámina de 125 micras de poliéster cuyo objeto era el de darle consistencia y rigidez al conjunto [Blanco y col., 1991]. La reflectividad final que posee el conjunto en la banda UV es del orden del 85% [Sánchez, 1990].

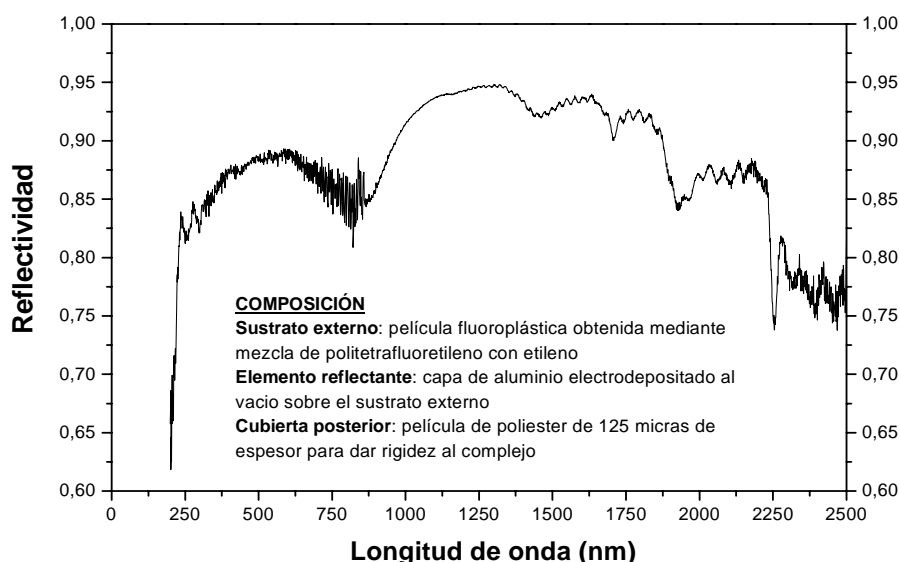


Fig. 6.21.- Espectro de reflectividad del complejo plástico aluminizado utilizado en la PSA como reflectante para aplicaciones de fotocátalisis solar

Durante la década de los 90 fueron surgiendo diversos productos comerciales similares a este complejo desarrollado en la PSA (los existentes anteriormente para aplicaciones solares térmicas estaban basados en la plata como elemento reflectante). Algunos ejemplos son los siguientes (Fig. 6.22):

- ECP-244 (producto de la firma 3M que ya ha dejado de ser fabricado) consistente en una capa de aluminio de 10 μm de espesor cubierta por una superficie acrílica de 76- μm . Su reflectividad media en el rango entre 280 y 385 nm es del 63%.
- SA-85P (fabricado también por 3M); este complejo tiene una parte posterior de poliéster de 50 μm de espesor, una capa de aluminio de 10 μm , y una cubierta

acrílica muy delgada de 2,5 μm , lo que hace que su reflectividad media en el mismo rango espectral sea mayor (en torno al 87%).

- ECP-305 (3M); complejo reflector de composición similar al SA-85, pero de plata en vez de aluminio.

La principal ventaja de este tipo de superficies es su mejor resistencia a la intemperie con respecto a los metales [Blake y *col.*, 1997]. El principal problema es que, debido a su falta de rigidez, deben ser fijadas o pegadas sobre un sustrato rígido lo que, además del coste que supone, provoca una pérdida en la reflectividad especular del reflector final. Por ello, en la actualidad, la solución que se considera más adecuada es la basada en superficies de aluminio anodizado y electropulido.

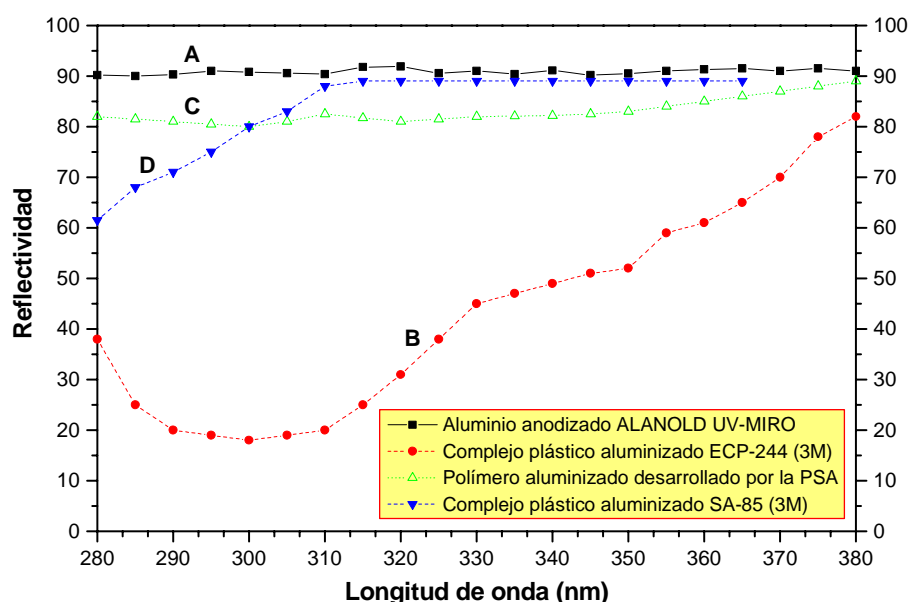


Fig. 6.22.- Comparación del espectros de reflectividad de distintos polímeros aluminizados comerciales (ECP-244 –B- y SA-85 –D- de la firma 3M) con el espectro del complejo plástico aluminizado desarrollado por la PSA (C) y con una lámina de aluminio anodizado desarrollado por la empresa Alanold Aluminium-Veredlung GmbH & Co (A)

El proceso de anodizado consiste en crear una delgada capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre el aluminio depositado electrolíticamente. De forma habitual, delgadas capas de óxido (2-3 μm) se utilizan para dar alguna resistencia a superficies metálicas contra la abrasión o agentes químicos [ASTM, 1990]. Sin embargo, esta técnica no resulta una protección suficiente para ambientes exteriores, ya que la la humedad o contaminantes hacen que la capa de oxido continúe creciendo con lo que la reflectividad UV disminuye dramáticamente [Jorgensen y Govindarajan, 1991].

Capas más gruesas de óxido (hasta 50 μm) son generalmente empleadas cuando se utiliza aluminio anodizado en aplicaciones de ingeniería o navales, pero en el caso de aplicaciones ópticas el resultado es una reflectividad considerablemente más reducida. Otra alternativa interesante es cubrir el aluminio con una laca acrílica protectora, aunque en todos los casos se debe llegar siempre a un compromiso entre la reflectividad UV y las características de resistencia a la intemperie.

Aunque llegar a una solución de compromiso es difícil recientes desarrollos en láminas de aluminio anodizado, como el mostrado en la curva A de la Fig. (6.22) por parte de la empresa alemana Alanold Aluminium-Veredlung GmbH & Co, suponen una más que aceptable materia prima para la construcción de superficies reflectantes UV de alta eficiencia y con aceptables características de resistencia a la intemperie.

6.7 ERRORES CONSTRUCTIVOS Y CALIDAD ÓPTICA DE SUPERFICIES

Después de diseñada la forma de la superficie reflectora y definida la naturaleza de la misma, en las dos secciones anteriores, un factor que puede resultar relevante en la eficiencia global de la superficie reflectante diseñada lo constituyen los errores asociados a dicha superficie. Estos errores son más importantes cuando la disposición del CPC es este-oeste debido a la falta de homogeneidad de la distribución anual de la radiación proyectada sobre la normal al plano del colector [Muschaweck y col., 2000]. Normalmente, la orientación este-oeste va a ser la elegida para aplicaciones de fotocátalisis debido a que siempre va a ser más sencillo bombear el agua con los fotorreactores situados horizontalmente (en vez de verticalmente con una orientación norte-sur). Existen dos clases de errores: los constructivos debidos a la fabricación del CPC y los que son consecuencia de la calidad óptica de la superficie reflectante.

Con respecto a los errores constructivos se puede asumir que las tolerancias admisibles en un CPC básico son muy grandes [Welford y Winston, 1978]. En efecto, si se supone que los errores en la forma del CPC son aleatorios de forma que un rayo incidente con el ángulo θ_i de aceptación del CPC se refleja aleatoriamente, el rayo reflejado se desviará de la dirección correcta siguiendo una función de probabilidad que se puede asumir va a ser gaussiana y simétrica alrededor de la dirección teórica del rayo reflejado por lo que solo la mitad de los rayos desviados van a ser rechazados (es decir, no van a alcanzar el fotorreactor).

Desde un punto de vista geométrico, si la dispersión angular es pequeña, es decir, si la función de densidad de probabilidad se puede considerar despreciable fuera de un pequeño

ángulo ϵ , entonces todos los rayos con ángulos menores de $\theta_i - \epsilon$ serán transmitidos hasta el fotorreactor [Welford y Winston, 1978].

En lo referente a los requerimientos de calidad óptica de las superficies reflectantes, en el caso de aplicaciones solares, estos están generalmente relacionados con el nivel de concentración que se requiere para una aplicación específica. Cuanto más alta es la concentración deseada, más estrictos van a ser normalmente dichos requerimientos de calidad.

La luz reflejada por una superficie pulida o espejada obedece a la ley de reflexión: el ángulo entre el rayo incidente y la normal a la superficie es igual al ángulo entre el ángulo reflejado y el normal. Cuando la luz se refleja en la parte posterior de un espejo (espejo de segunda superficie), debe de pasar primero a través del sustrato transparente de cristal, lo que resulta en pérdidas de reflexión, reflexiones secundarias, refracción, absorción y dispersión de la luz a través de dicho sustrato. Los sistemas de precisión óptica utilizan espejos de una capa que están aluminizados en la parte exterior de la superficie para evitar este fenómeno (espejos de primera superficie).

Cuando la luz obedece la ley de reflexión, se denomina reflexión especular. La mayoría de las superficies duras pulidas son primeramente de naturaleza especular. Incluso un cristal transparente refleja especularmente una porción de luz entrante. La reflexión difusa es típica de sustancias compuestas de partículas como polvos. Si se hace incidir un rayo de luz sobre harina, por ejemplo, no reflejará una componente luminosa direccional. El polvo aparecerá brillante uniformemente en todas las direcciones. La mayoría de las reflexiones son una combinación de ambos componentes, difusa y especular. Una manifestación de ambos fenómenos es la reflexión dispersa, propia de superficies irregulares, que tiene una componente direccional dominante sobre la que predomina una reflexión difusa (Figura 6.23).



Figura 6.23.- Diferentes modalidades de reflexión de luz sobre una superficie: especular, difusa y dispersa

Por lo tanto, cuando un haz de luz incide sobre una superficie, este es difundido por las irregularidades de dicha superficie produciendo, además del haz reflejado, distintos haces difundidos con distintos ángulos de difusión. Existen distintas teorías que tratan de establecer la relación entre esta difusión y la rugosidad superficial [Sung y Eberhardt, 1978; Bennett, 1978; Elson y Bennett, 1979; Storver y *col.*, 1984]. Dado que el rango de validez de estas teorías se encuentra limitado por diferentes condiciones superficiales, una forma de simplificar el problema de obtención del error óptico de la superficie, σ , es utilizando el modelo de Davies [Davies, 1954; Bennett y Porteus, 1961] basado en la rugosidad gaussiana. Según este modelo, la componente especular viene dada por la Ec. (6.18).

$$R_s = R_0 \exp \left[- \left(\frac{4\pi \sigma \cos \varphi}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (6.18)$$

Donde R_s es la reflectancia especular de la superficie rugosa, siendo R_0 la reflectancia ideal del mismo material supuesto idealmente plano; λ es la longitud de onda, y φ es el ángulo de incidencia. Utilizando un reflectómetro hemisférico (UV/VIS/NIR Perkin-Elmer lambda 9 con una esfera integradora de 60 mm, pintada internamente con sulfato de bario y un patrón de sulfuro de plomo) y asumiendo igualmente un modelo gaussiano, es posible determinar el error óptico de una superficie (muestra), de acuerdo con la teoría de Davies (Ec. 6.19) [Sánchez, 1992].

$$\frac{I_{muestra}}{I_{fuente}} = R(2\pi)_{muestra} \exp \left[- \left(\frac{4\pi \sigma \cos \varphi}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (6.19)$$

En el caso de aplicaciones solares fotocatalíticas, los requerimientos más estrictos vienen dados únicamente cuando se tengan sistemas concentradores, donde se requiere una buena reflectancia especular, en el intervalo de 300 a 400 nm, para poder alcanzar valores de concentración efectiva entre 1 a 20 [Jorgensen y Govindarajan, 1991]. En estos casos, el Factor de Concentración Efectivo (C_ε) se puede relacionar con la eficiencia óptica de la superficie reflectante mediante la Ec. (6.20).

$$C_\varepsilon = C \left(\rho_s \frac{\sigma_{sum}}{\sigma} \right) \quad (6.20)$$

Donde C es la concentración teórica en ausencia de errores en la superficie reflectante, ρ_s es la reflectancia especular, σ_{sum} es la mitad de la extensión angular del Sol suponiendo una distribución gaussiana (2.73 mrad), y σ el error óptico total de la superficie que será

función tanto de los errores constructivos como de los debidos a la calidad óptica de la superficie.

Cuanto mayores sean los errores e irregularidades de la superficie reflectante, menor será el valor efectivo de concentración del sistema colector. Lo opuesto a lo anterior también es cierto ya que cuanto menor es la concentración efectiva que se desea obtener, mayor puede ser el error óptico y, por consiguiente, una menor calidad es requerida en la superficie reflectante. Este es un factor adicional importante a favor de los sistemas no concentradores (o de baja concentración), ya que al no tener elevados requerimientos de reflexión especular, su coste de fabricación va a ser mucho más reducido. En el caso de una planta de tratamiento con una gran superficie de colectores solares, el elemento reflector puede representar una de las partes más importantes del coste total de dicha planta.

6.8 REACTOR TUBULAR

En paralelo con la superficie reflectante, el otro componente tecnológico importante de un sistema de fotocatalisis solar, es el reactor tubular. En principio, los requerimientos para reactores fotoquímicos solares son similares a los de cualquier otro reactor fotoquímico, con la particularidad de que la luz va a proceder del Sol. El reactor fotoquímico debe contener un fluido de trabajo, incluyendo el catalizador, y debe transmitir luz solar UV de forma eficiente con una pérdida de carga mínima a través del conjunto del sistema hidráulico.

Asimismo, el reactor debe permitir una adecuada transferencia de masa entre reactivos y productos con objeto de poder tener una velocidad de reacción fotocatalítica lo más alta posible y se debe asegurar en su interior una distribución de flujo adecuada para garantizar una distribución regular de tiempos de residencia [Braun y *col.*, 1993]. Finalmente, tanto el reactor como el circuito hidráulico en general, deben de poder admitir trabajar a presiones adecuadas para manejar elevados volúmenes en el caso de una planta de tratamiento con multitud de colectores, siendo la configuración de reactor en forma tubular una de las formas más apropiadas para manejar y bombear agua [Daily y Harleman, 1966].

La elección de materiales que sean a la vez altamente transmisivos a la luz UV y resistentes a sus efectos destructivos es limitada. Las temperaturas dentro del reactor solar fotocatalítico alcanzan normalmente los 30 ó 40°C, en el caso de sistemas no concentradores debido a la absorción de la porción visible e infrarroja del espectro solar, que pueden llegar en verano a 60°C. En el caso de sistemas concentradores, la temperatura del reactor va a ser más alta y va a depender del grado de concentración. Además de la resistencia térmica,

el material del reactor debe ser inerte con respecto a productos químicos agresivos que puedan circular por su interior, no generando ningún tipo de residuo por abrasión o corrosión.

Los materiales comunes que reúnen estas condiciones son, básicamente, algunos materiales plásticos y varios tipos de vidrios. Además el cuarzo tiene una excelente transmitancia UV y resistencia química, pero su alto coste lo hace completamente inviable desde el punto de vista práctico, sobre todo para aplicaciones que requieran elevado número de reactores. Los materiales plásticos válidos deben de mantener en el tiempo sus propiedades mecánicas y de transmitancia de la luz UV, siendo los fluoropolímeros y los polímeros acrílicos buenos candidatos. La Fig. (6.24) muestra la transmitancia espectral de diferentes material utilizados o potencialmente utilizables para fotorreactores.

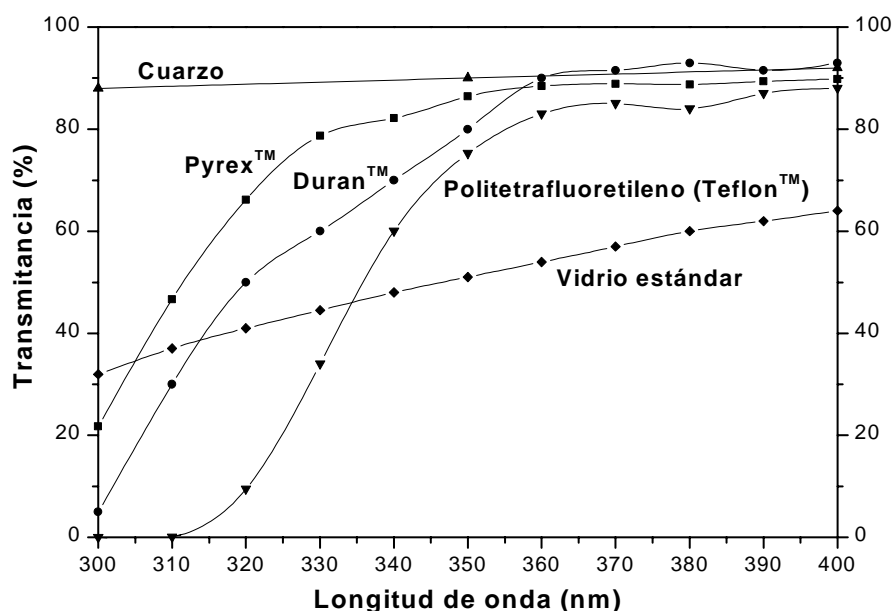


Figura 6.24.- Transmitancia de diferentes materiales utilizados para reactores fotocatalíticos tubulares

Los fluoropolímeros son una buena elección para fotorreactores debido a su buena transmitancia UV, excelente estabilidad ultravioleta y resistencia química. Los fluoropolímeros no son materiales transparentes pero si translúcidos, lo que no supone ningún inconveniente ya que se comportan como excelentes difusores de la luz visible y UV. Los fluoropolímeros son materiales con una elevada resistencia, flexibles y más ligeros que el vidrio; poseen excelente resistencia a las roturas y pueden ser extruídos con forma tubular. Sin embargo, una de las principales desventajas es que, debido precisamente a su falta de rigidez, pueden soportar presiones mucho menores que las correspondientes de los

tubos de vidrio. Por esta misma razón se debe aumentar el espesor de las paredes con la consecuente disminución de transmitancia [Blake y col, 1997].

Entre los distintos fluoropolímeros adecuados para reactores fotocatalíticos, los mejores candidatos son el ETFE (etileno-tetrafluoretileno) y FEP (fluoroetilenpropileno) [Pacheco y col., 1993]. ETFE tiene mayor resistencia a la tensión que FEP, por lo que sus paredes pueden ser más finas y, consecuentemente, la transmitancia UV mayor lo que puede resultar en un fotorreactor más eficiente a la vez que más económico (al usar menor cantidad de material). Un reactor tubular de estos materiales de 50 mm de diámetro exterior y 0,6 mm de espesor tiene una transmitancia hemiesférica, en el intervalo de 300 a 400 nm, del 61,6 %. Los materiales acrílicos tienen un bajo coste y también pueden ser potencialmente utilizados en fotorreactores, aunque su estabilidad química no resulta adecuada para determinados procesos fotoquímicos.

El vidrio resulta la alternativa natural para los fotorreactores. El vidrio normal no resulta satisfactorio ya que, debido a su contenido en hierro, absorbe una parte importante de la luz UV que le llega. Se demuestra que la transmitancia de un vidrio en el intervalo UV de longitudes de onda es mayor cuanto menor es su concentración de hierro (Fig. 6.25). Como consecuencia, solo los vidrios con bajo contenido en hierro resultan adecuados para reactores fotocatalíticos lo que es el caso del vidrio borosilicatado (vidrios tipo Pirex® o Duran®).

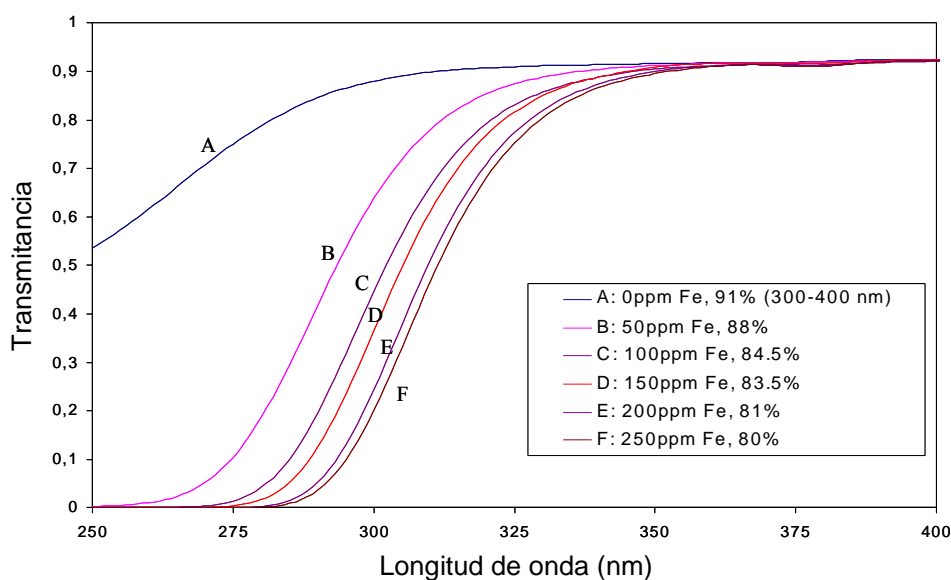


Figura 6.25.- Transmitancia de material de vidrio de 3 mm de espesor con diferentes contenidos en hierro [Brunote y col., 1998]

Adicionalmente, cuando un vidrio es irradiado, existe un efecto negativo añadido que tiene como consecuencia una disminución de la transmitancia en el intervalo entre 300 y 400 nm. Este fenómeno, denominado *solarización ultravioleta*, está causado por el cambio de valencia de determinados iones polivalentes que están presentes en el material de vidrio. En concreto los iones de hierro son los principales causantes del fenómeno, debido a su foto-oxidación por efecto de radiación con longitud de onda por debajo de 400 nm, que transforma Fe^{2+} en Fe^{3+} , siendo este último el que absorbe en el UV. Una forma de reducir este proceso de solarización es mediante la introducción de un 0,1% de Si en el proceso de fundido de vidrio [Watzke y Kloss, 1994]

Como resultado, una optimización de la transmitancia de un vidrio en la región 300-400 nm solo puede ser conseguido mediante una fuerte reducción de contenido de hierro, por debajo de 100 mg/kg de Fe, pero con el inconveniente de aumentar su coste de manera importante.

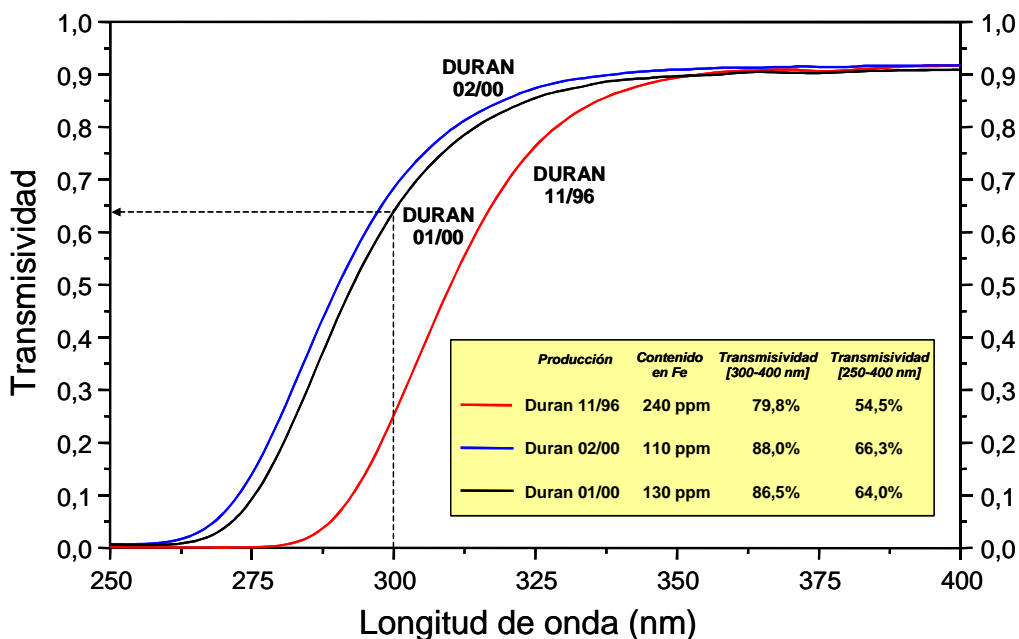


Figura 6.26.- Transmitancia UV de vidrios mejorados con bajo contenido en Fe [Brunote y col., 2000]. El indicado como DURAN 01/00 se considera que presenta la mejor relación eficiencia/coste para su utilización en sistemas tecnológicos de fotocatalisis solar

Para intentar solventar este problema, la empresa alemana *Schott-Rohrglas GmbH*, llevo a cabo una extensa labor de investigación y desarrollo (dentro del proyecto europeo SOLARDETOX coordinado por la PSA) que concluyó satisfactoriamente con la obtención de vidrios borosilicatados que, teniendo un contenido en Fe superior a 100 mg/kg, presentaban

una transmisividad notable dentro del rango UV (Fig. 6.26), con valores superiores al 50% a 300 nm. Esta mejora pudo conseguirse gracias a la utilización de materia prima con bajo contenido en Fe y a la implementación de modificaciones en el proceso de fabricación en el tanque de fundimiento. Otro beneficio añadido fue que, como resultado de esta labor de investigación concreta, la empresa *Schott-Rohr Glas GmbH* implementó las mejoras obtenidas en otras líneas de producción de otros tipos de vidrios.

6.9 DIÁMETRO ÓPTIMO DE FOTORREACTORES

Un último factor importante relativo al diseño del fotorreactor tubular es la elección del diámetro del mismo. Resulta evidente que se debe de asegurar siempre una distribución uniforme de flujo dentro del reactor, ya que flujos no uniformes dan lugar a tiempos de iluminación no uniformes lo que puede resultar en eficiencias menores comparadas con una situación ideal de flujo [Blake y *col.*, 1997]. Este factor unido a que, en el caso del proceso de fotocátalisis heterogénea mediante TiO_2 y usando el catalizador en suspensión, se deba de evitar la posibilidad de sedimentación y deposición del catalizador a lo largo del circuito hidráulico, tiene como consecuencia que tenga que garantizar siempre la existencia de un flujo turbulento dentro del reactor [Blanco y Malato, 1996]. El tener flujo turbulento implica un número de Reynold mayor de 4000 ($\text{Re} > 4000$), con lo que el factor de pérdida de carga se convierte en un parámetro importante que puede condicionar el diseño sobre todo en el caso de una planta industrial con grandes longitudes de tubo reactor. Como consecuencia, y desde el punto de vista práctico, diámetros menores de 20-25 mm no resultan factibles.

Un diámetro excesivamente grande también resulta contraproducente por el efecto de bloqueo interno de la luz. Todo diseño de fotorreactor debe de garantizar que todos los fotones útiles que lleguen sean utilizados y no salgan del mismo sin haber interceptado una partícula de catalizador. Esto hace que los fenómenos de dispersión y absorción de luz dentro del reactor, debido principalmente a la presencia del catalizador, producen una disminución casi exponencial de la densidad fotónica a lo largo del radio de dicho reactor.

Esto motiva que exista una dependencia entre la intensidad de la radiación y la concentración óptima de catalizador; a mayor intensidad de luz, la concentración de catalizador también puede ser mayor. En el caso del proceso de fotocátalisis heterogénea mediante TiO_2 , cuando la concentración de catalizador es muy alta, se produce un efecto de apantallamiento que impide a la luz penetrar completamente dentro del fotorreactor y, por lo tanto, se reduce la eficiencia global del sistema. Como ejemplo, y también en el caso de fotocátalisis heterogénea, con una concentración de 1 g L^{-1} de TiO_2 se reduce a cero la presencia de luz más allá de una corona circular de 10 mm en el fotorreactor de un Colector

Cilindro-Parabólico Helioman de 58 mm de diámetro, por lo que solo una fracción del fluido se encuentra iluminado (Fig. 6.27) [Minero y col., 1996].

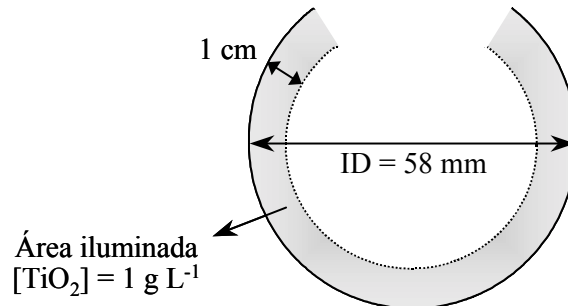


Figura 6.27.- Zona de penetración de la luz solar en fotorreactor tubular de CCP Helioman con una concentración de TiO_2 de 1 g L^{-1} (proceso de fotocátalisis heterogénea)

Por otra parte, cuanto menor es la concentración de catalizador menos opaca es la suspensión, pero también se corre el riesgo de no aprovechar una parte de la radiación que le llega al fotorreactor. Por lo tanto, un mayor diámetro de fotorreactor tiene como consecuencia una menor concentración óptima de catalizador, y viceversa [Minero y col., 1993]. Dado que, en el caso del TiO_2 , la concentración óptima que se ha obtenido utilizando luz solar después de múltiples experiencias en la PSA, es de 200 mg L^{-1} , diámetros mayores de 50-60 mm no se consideran convenientes desde un punto de vista práctico.

Como conclusión, se considera que los diámetros idóneos de fotorreactor para la utilización de luz solar deben estar en el rango entre 25 y 50 mm. Diámetros menores no tienen mucho sentido debido a la elevada pérdida de carga que conllevan y diámetros mayores implican un elevado volumen no iluminado que reduce la eficiencia global del sistema. El diámetro interno elegido en el CPC diseñado en la sección 6.5 era de 29,2 mm (32 mm de diámetro externo).

6.10 REFERENCIAS CAPÍTULO 6

Alpert, D.J.; Houser, R.M. "Evaluation of the optical performance of a prototype stretched membrane mirror module for solar central receivers". *J. Solar Energy Engineering*, **111**, pp. 37-43, (1989).

ASTM Standard B 580-79 (Reapproved 1989). "standard Specifications for Anodic Oxide Coatings on Aluminium". Vol. 2.05, American Society for Testing and Materials, Philadelphia PA, pp. 337-339, (1990).

- Baranov, V.K. Russian Certificate of Authorship 167327, March, (1965).
- Baranov, V.K. "Parabolo-toroidal mirrors as elements of solar energy concentrators". *Geliotekhnika* **2**, No. 3, pp. 11-14, (1966).
- Baranov, V.K. y Mel'nikov, G.K. *Soviet Journal of Optical Technology* **33**, pp. 408-410, (1966).
- Bechtel Corporation. "Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant". Report SAND 91-7005. Sandia National Laboratories. July (1991).
- Bennett, H.E.; Porteus, J.O. "Relation between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence". *Journal of the Optical Society of America*, Vol. **51**, No. 2, February, (1961).
- Bennett, H.E. "Scattering Characteristics of Optical Materials". *Optical Engineering*. Vol. **17**, No.5, pp. 480, (1978).
- Blake, D. M.; Link, H. F.; Eber, K. "Solar Photocatalytic Detoxification of Water". Advances in Solar Energy. Karl W. Boer (ed.), 167-210, 7. American Solar Energy Society (1992).
- Blake, D. M.; Magrini, K.; Wolfrum, E.; May E.K. "Material Issues in Solar Detoxification of Air and Water." *The Int. Society for Optical Engineering*. Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV, eds. Carl M. Lampert, Claus G. Granqvist, Michael Gratzel, and Satyen K. Deb, pp. 154-162, (1997).
- Blanco, J.; Malato, S. et al. "Final Configuration of PSA Solar Detoxification Loop". Plataforma Solar de Almería. Technical Report: TR 06/91 (1991).
- Blanco, J.; Malato, S. "Tecnología de Fotocatálisis Solar". Instituto de Estudios Almerienses (1996).
- Blanco, J.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fallmann H.; Krutzler, T.; Bauer, R. "Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors". *J. Phys. IV*, Vol. **Pr 3**, pp. 259-264, (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; de Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy* **67**(4-6), pp. 317-330, (2000).
- Braun, A. M.; et al. "Up-Scaling Photochemical Reactions". *Adv. in Photochem*, No. **18**, pp. 235-313. (1993).

- Brunotte, M.; Tratzky, S.; Doenitz, F.-D. "Development of a highly UV transmissivity glass reactor". Schott-Rohrglas GmbH. Proyecto SOLARDETOX: Informe de progreso, (1998)
- Brunotte, M.; Tratzky, S.; Doenitz, F.-D. "Development of a highly UV transmissivity glass reactor". Schott-Rohrglas GmbH. Proyecto SOLARDETOX: Informe de progreso, (2000)
- Carvalho, M.J.; Collares-Pereira, M.; Gordon, J.M.; Rabl, A. "Truncation of CPC Solar Collectors and its Effect on Energy Collection". *Solar Energy*, Vol. **35**(5), pp. 393-399, (1985).
- Carvalho, M.J.; Collares-Pereira, M.; Gordon, J.M. "Economic Optimization of Stationary Nonevacuated CPC Solar Collectors". *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. **109**, pp. 40-45, (1987).
- Carvalho, M.J.; Collares-Pereira, M.; Correia de Oliveira, J.; Farinha Mendes, J.; Haberle, A.; Wittwer, V. "Optical and thermal testing of a new 1,12X CPC solar collector". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **37**, pp. 175-190, (1995).
- Collares-Pereira, M. "The relevance of Non- Imaging optics for solar energy: a review". *Revista de Engenharia Técnica*, IST, No. **3** (1995).
- Daily, J.W.; Harleman, D.R.F. "Fluids Dinamics". Ed. Addison-Wesley Publishing Co.; Reading, Mass. (1966).
- Davies, H. "The Reflection of Electromagnetics Waves from a Rough Surface". *Proc. Inst. Elect. Eng.*, pp. 209, January, (1954).
- Elson, J.M.; Bennett, H.E. "Vector Scattering Theory". *Optical Engineering*, Vol. **18**, pp. 116, March-April, (1979).
- Farinha-Mendes, J.; Collares-Pereira, M. "Engineering of CPC Solar Collectors". INETI. Proyecto SOLARDETOX: Informe de progreso, (1998).
- Harper, D.A.; Hildebrand, R.H.; Stiening, R.; Winston, R. "Heat trap: an optimized far infrared field optics system". *Applied Optics*, Vol. **15**(1), pp. 53-60, (1976).
- Hass, G. "Applied Optics and Optical Engineirig". Academic Press, Inc. New York. Vol. **III**, pp. 309-330 (1965).
- Hinterberger, H. y Winston, R. *Rev. Sci. Instr.* **37**, p. 1094, (1966).
- Hinterberger, H. y Winston, R. *Rev. Sci. Instr.* **39**, p. 1217, (1968).

- Jorgensen, G.; Govindarajan, R. "Ultraviolet Reflector Materials for Solar Detoxification of Hazardous Waste". Report SERI/TP-257-4418. DE91 002196. Solar Energy Research Institute. July (1991).
- Kreider, J. F. "Medium and High Temperature Solar Processes". Academic Press (1979).
- Kutcher, C.; Davenport, R.; Farrington, R.; Jorgensen, G.; Lewandowski, A.; Vineyard, C. "Low-Cost Collectors Systems Development Progress Report". Golde, CO, SERI/RR-253-1750, pp. 113-129, (1994).
- Malato, S.; Giménez, J.; Richter, C.; Curcó, D.; Blanco, J. "Low Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification. Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector". *Wat. Sci. Technol*, Vol. 35(4), pp. 157-164, (1997).
- May, E. K.; Gee, R.; Wickham, D.T.; Lafloon, L.A.; Wright, J.D. "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).
- McIntire, W.R. "Optimization of Stationary Nonimaging Reflectors for Tubular Evacuated Receivers Aligned North-South". *Solar Energy*, Vol. 24, pp. 169-175, (1980).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J. "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Degradation of Pentachlorophenol". *Chemosphere*, Vol.: 26(12), pp. 2103-2119, (1993).
- Minero, C.; Pelizzetti, E.; Malato, S.; Blanco, J. "Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Effect of Operational Parameters". *Solar Energy*, Vol.: 56(5), pp. 421-428, (1996).
- Muschaweck, J.; Spirkl, W.; Timinger, A.; Benz, N.; Dörfler, M.; Gut, M.; Kose, E. "Optimized reflectors for non-tracking solar collectors with tubular absorbers". *Solar Energy*, Vol. 68(2), pp. 151-159, (2000).
- Norton, B.; Kothdiwala, A.F.; Eames, P.C. "Effect of Inclination on the Performance of CPC Solar Energy Collectors". *Renewable Energy*, Vol. 5, Part I, pp. 357-367, (1994).
- O'Gallagher, J.J.; Winston, R. "Development of compound parabolic concentrators for solar energy". *Int. Journal of Ambient Energy*, Vol 4(4), pp. 171-186, (1983).
- Pacheco, K.; Watt, A.S.; Turchi, C.S. "Solar Detoxification of Water: Outdoor Testing of Prototype Photoreactors." ASME/ASES Joint Solar Energy Conference, eds. Allan Kirkpatrick, and William Worek, pp. 43-49 (1993).
- Ploke, M. *Optik* 25, pp. 31-43, (1967).

- Rabl, A. "Optical and Thermal Properties of Compound Parabolic Concentrators". *Solar Energy*, Vol. **18**, pp. 497-511, (1976a).
- Ralb, A. "Solar concentrators with maximal concentration for cylindrical absorbers". *Appl. Opt.* **15**(7), pp. 1871-1873, (1976b)
- Ralb, A. y Winston, R. *Appl. Opt.* **15**, pp. 2880-2883, (1976)
- Rabl, A.; Goodman, N.B.; Winston, R. "Practical Design Considerations for CPC Solar Collectors". *Solar Energy*, Vol. **22**, pp. 373-381, (1979).
- Rabl, A. "Active Solar Collectors and their Applications", Oxford University Press, (1985).
- Rainer, F; et al. "Materials for Optical Coatings in the Ultraviolet". *Applied Optics*. Vol. **24**, no. 4, pp. 496-500 (1985).
- Ries, H.; Ralb, A. "Edge-ray principle of nonimaging optics". *Journal of the Optical Society of America A*. Vol. **11**(10), pp. 2627-2632, (1994).
- Sánchez, M. "Desarrollo y caracterización de primera versión de polímero con alta reflectividad en el UV". Informe interno IER-CIEMAT (1990).
- Sánchez, M. "Fabricación y Caracterización Óptica de Polímeros Reflectantes con Alta Reflectancia en el UV". Informe interno IER-CIEMAT (1992).
- Storver, J.C.; Serati, S.A.; Gillespie, C.H. "Calculation of surface statistics from light scatter". *Optical Engineering*, Vol. **23**, pp. 406-412, (1984).
- Sung, C.C.; Eberhardt, W.D. "Explanation of the experimental results of light backscattered from a very rough surface". *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. **68**, No. 3, pp. 323, (1978).
- Tabor, H. "Stationary mirror systems for solar collectors". *Solar Energy*, Vol. **2**, pp. 27, (1958).
- Watzke, E. Kloss, Th. "Borosilicatglas mit hoher Transmission im UV-Bereich, niedriger Wärmedehnung und hoher chemischer Beständigkeit. Verfahren zu seiner Herstellung und seiner Verwendung". *Patente*: DE 43 38 128 C1, (1994).
- Welford, W.T.; Winston, R. "The Optics of Non-Imaging Concentrators. Light and Solar Energy". Academic Press, New York, (1978).
- Winston, R. "Light collection within the framework of geometrical optics". *J. Optic. Soc. Am.* **60**, p. 245, (1970).
- Wendelin T. "A Survey of Potential Low-cost Concentrator Concepts for Use in Low-Temperature Water Detoxification". *Solar Eng.* Vol. 1. pp. 15-20. ASME (1992).

- Winston, R.; Enoch, J.M. "Retinal Cone Receptor as an Ideal Light Collector". *Journal of the Optical Society of America*. Vol. **61**(8), pp. 1120-1121, (1971).
- Winston, R. "Solar concentrators of novel design". *Solar Energy*, **16**, p. 89, (1974).
- Winston, R. y Hinterberger, H. "Principles of cylindrical concentrators for solar energy". *Solar Energy* **17**, pp. 255-258, (1975)
- Winston, R. "Ideal flux concentrators with reflector gaps". *Appl. Opt.* **17**, pp. 1668, (1978).
- Winston, R.; O'Gallagher, J.J. "The Development of the Integrated CPC". Final Report of the project *Advanced Evacuated Tubular Concentrator Research*. Report DOE/SF/15753-T1, (1992).

Capítulo 7

INGENIERÍA DE PLANTAS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR BASADAS EN COLECTORES CPC

7.1 ESTUDIO DE VIABILIDAD DE INSTALACIONES DE FOTOCATÁLISIS

Los distintos desarrollos tecnológicos indicados en el capítulo anterior han permitido abordar el diseño de plantas completas de fotocátalisis solar basadas en reactores tipo CPC para el tratamiento de contaminantes en agua. Esta labor de investigación y desarrollo, que desde la Plataforma Solar de Almería ha coordinado a un importante número de empresas y centros de investigación nacionales y europeos ha culminado con el montaje en la empresa Hidrocen S.L., situada en Arganda del Rey (Madrid), de la primera planta de fotocátalisis solar para tratamiento y descontaminación de aguas residuales industriales que hasta la fecha ha sido instalada en el mundo [Malato y *col.*, 2002a]. Para llevar a cabo esta labor de ingeniería y debido a las características específicas de los procesos de fotocátalisis solar, ha sido preciso desarrollar previamente una metodología específica para este tipo de proyectos. Desde el punto de vista de la ingeniería, un proyecto de una planta de Fotocatálisis Solar, al igual que cualquier otro, debe seguir la secuencia lógica de anteproyecto, proyecto básico y proyecto de detalle, con el objetivo de definir y diseñar los distintos equipos, sistemas e instalaciones. De esta forma, se pueden realizar las adquisiciones y licitaciones necesarias que conduzcan a la construcción de la instalación final de una forma tanto técnica como económicamente viable que, además, pueda después ser operada de forma satisfactoria y sin problemas [O'Brien & Gere Engineers, 1995]. Sin un diseño y desarrollo adecuados ningún proyecto de ingeniería podrá tener garantías de éxito.

La fase de anteproyecto debe recoger y definir los datos científicos y de ingeniería que sean necesarios para poder proceder con el diseño final. En el caso los proyectos de Fotocatálisis Solar esta fase de prediseño puede ser más propiamente denominada Estudio de Viabilidad ya que cualquier aplicación potencial de la tecnología debe ser ensayada y evaluada antes de continuar con el diseño y posible construcción de la planta correspondiente. Ello es debido a que, cuando están presentes mezclas complejas de contaminantes peligrosos, las vías de degradación y constantes cinéticas pueden llegar a ser muy diferentes incluso para aguas con contaminantes de origen similar. Esto significa que el diseño de un sistema de detoxificación solar específico va a ser un proceso complejo, que siempre requerirá un estudio previo de viabilidad, para la que se propone la siguiente metodología específica [Blanco y Malato, 2001a]:

1. Identificación de los compuestos recalcitrantes peligrosos.
2. Identificación de posibles procesos de pre-tratamiento para aumentar el rendimiento fotocatalítico.
3. Identificación del proceso fotocatalítico más adecuado (TiO_2 , TiO_2 + persulfato, TiO_2 + otro oxidante, Foto-Fenton, etc.).
4. Determinación de los parámetros óptimos del proceso (concentración del catalizador, adición de oxígeno, etc).
5. Determinación del momento óptimo para detener el proceso fotocatalítico. Evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad.
6. Identificación de posibles procesos de post-tratamiento.
7. Determinación de factores de tratamiento del proceso, constituidos por los parámetros que se proponen como indicadores de la eficiencia y/o velocidad del proceso de degradación y, a partir de los cuales, podrá posteriormente estimarse el tamaño necesario del campo solar de reactores.

Todo este proceso de investigación debe de realizarse utilizando equipos experimentales solares, como los descritos en el Capítulo 5. También puede utilizarse reactores de laboratorio basados en radiación solar simulada, pero siempre van a ser más convenientes los primeros debido a que los resultados obtenidos serán necesariamente mucho más fiables cuando sean extrapolados a nivel de ingeniería [Radian Corp., 1991]. La Fig (7.1) muestra un ejemplo de una pequeña planta solar móvil basada en colectores CPC y desarrollada conjuntamente con la empresa Ecosystem para la realización, in situ, de este tipo de estudios de viabilidad. A continuación se describen los 7 puntos de la metodología indicada previamente.



Figura 7.1.- Planta piloto móvil experimental basada en reactores con colector solar tipo CPC para la realización de estudios de viabilidad de procesos de fotocátalisis solar

7.1.1 Identificación de compuestos tóxicos recalcitrantes

El primer paso debe ser realizar un análisis completo del agua residual a tratar para identificar los distintos compuestos químicos que se encuentren presentes y sus concentraciones iniciales. Este es un paso importante para disponer de datos suficientes a lo largo de las siguientes fases del proyecto. También, dependiendo de la aplicación específica es posible que la naturaleza de los contaminantes y/o sus concentraciones pudieran cambiar, dado que el lapso de tiempo entre el inicio del proyecto estudio y su posible implementación práctica puede llegar a ser de meses o incluso años. En este sentido, es relativamente normal que aparezcan diferencias cuando experimentos realizados a escala de laboratorio son posteriormente comparados con ensayos de la planta piloto a escala real, en una etapa posterior del proyecto. Además, este paso puede ser de gran utilidad para identificar el proceso fotocatalítico más adecuado (Sección 7.1.3).

7.1.2 Identificación de posibles pre-tratamientos

El objetivo del pre-tratamiento, si fuera necesario, es el de acondicionar las aguas contaminadas para optimizar el proceso posterior de destrucción orgánica. Esto se puede conseguir eliminando o neutralizando los posibles constituyentes de las aguas contaminadas que interfieran con el proceso. La presencia de impurezas en el agua a tratar, por ejemplo, puede reducir considerablemente la eficiencia del proceso fotocatalítico. Esto puede deberse a varios posibles factores entre los que se encuentran los siguientes:

- Presencia de sustancias desactivadoras del catalizador.
- Presencia de sustancias que reduzcan la cinética del proceso de oxidación.
- Presencia de sustancias bloqueadoras de la radiación solar UV.

La consecuencia de estas posibles impurezas, principalmente iones inorgánicos o sólidos en suspensión, puede llevar incluso a la inviabilidad del proceso de degradación. La forma de evitar estos efectos negativos es mediante la introducción de procesos de pre-tratamiento cuyo objeto es el de ajustar las condiciones químicas del agua a las adecuadas para el proceso de fotocátalisis. Hay que señalar que estos tratamientos van a aumentar los costes tanto de capital como de operación del sistema y puede incluso afectar a la estrategia de control de la planta de tratamiento. Varios ejemplos de posibles pre-tratamientos son los siguientes:

- Filtrado, en el caso de turbidez en el agua que pudiera bloquear la entrada de radiación solar UV.
- Acidificación, para eliminar sustancias consumidoras de radicales $\cdot\text{OH}$, como el bicarbonato.
- Ajuste de pH o adición de sustancias como el peróxido de hidrógeno para, por ejemplo, reducir la concentración de determinados iones mediante precipitación.
- Utilización de resinas de intercambio iónico para eliminación de aniones y cationes inorgánicos que pueden desactivar el catalizador.

En definitiva, las impurezas específicas deben ser identificadas y, dependiendo de su efecto sobre el proceso global fotocatalítico, se debe diseñar en caso de ser necesario un sistema específico de pre-tratamiento.

7.1.3 Identificación del proceso fotocatalítico más adecuado

En los procesos de fotocátalisis solar, cuando están presentes mezclas complejas de contaminantes orgánicos, no se pueden dar indicaciones generales y cada caso real puede ser completamente diferente a cualquier otro. Es por esto por lo que se recomienda realizar ensayos iniciales para identificar el proceso fotocatalítico más adecuado.

Aunque los procesos de fotocátalisis heterogénea (TiO_2) y homogénea (Foto-Fenton) están ampliamente analizados, no se puede predecir cual de los dos es mejor con respecto a aplicaciones prácticas.

Un ejemplo notable se muestra en la Fig. (7.2) donde puede apreciarse el alto rendimiento del proceso fotocatalítico Foto-Fenton para degradar alrededor de 6.000 mg L^{-1} de COT inicial, comparado con el bajo efecto de fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 . La razón para esta diferencia se debe a la naturaleza del agua residual (procedente de procesos de cataforesis de la sección de pintura de una fábrica de coches) debido a que al proceder de un proceso de ultrafiltración, no existen impurezas inorgánicas y el proceso de Foto-Fenton funciona bastante bien. Por el contrario, la degradación heterogénea no funciona debido a que la cantidad de compuestos orgánicos (que se adsorben sobre el catalizador) bloquean la incidencia de los fotones sobre este.

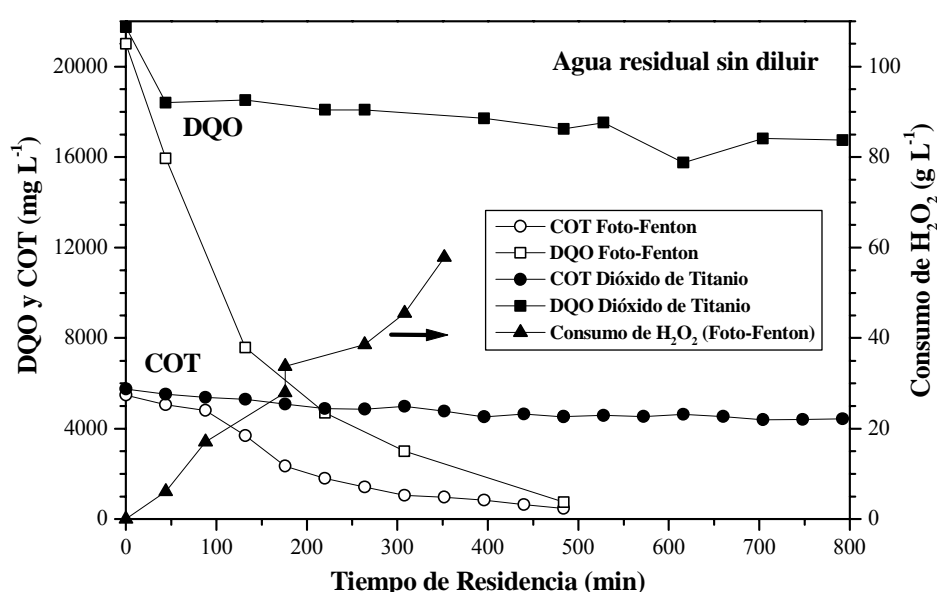


Figura 7.2.- Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales procedentes de la ultrafiltración de un proceso de cataforesis de la sección de pintura de una fábrica de automóviles [Malato y col., 1999a]

En otros casos, el proceso de Foto-Fenton puede verse afectado por la presencia de impurezas y el resultado puede ser el opuesto al indicado en la figura 7.2. También hay que señalar que en el caso de Foto-Fenton, el pH debe ser alrededor de 2.8 para evitar la formación de hidróxidos de hierro insolubles [Fallmann y col., 1999a]. Como consecuencia, este primer paso de identificación del proceso más apropiado se considera absolutamente necesario para poder realizar posteriormente un estudio detallado.

7.1.4 Determinación de los parámetros óptimos del proceso

Esta fase debe estar dirigida a la definición de los datos esenciales, tanto científicos como de ingeniería, que resulten necesarios para poder proceder con el diseño del sistema.

En el caso de procesos de fotocátalisis solar y para el caso concreto de una aplicación determinada, esto se puede lograr con la determinación y optimización de los siguientes parámetros:

- Concentración de catalizador.
- pH requerido.
- Necesidad de adición de oxígeno.
- Concentración de oxidante adicional, en caso de resultase necesario o conveniente. Obviamente, una mejora global en la velocidad de reacción debe ser siempre sopesada frente el coste que supone añadir reactivos adicionales al proceso.
- Concentración de contaminante, en el caso de que esta pueda variarse.

Conjuntamente con la determinación de la evolución durante el proceso de degradación fotocatalítica de los siguientes parámetros:

- Carbono Orgánico Total (COT) del agua que se pretende tratar.
- Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- Evolución de la concentración individual de los contaminantes más relevantes previamente identificados (sección 7.1.1).
- Toxicidad mediante bioensayos.

También puede resultar conveniente analizar, mediante ensayos individualizados, la degradación fotocatalítica de los contaminantes más relevantes con objeto de poder comprobar si existen diferencias significativas con respecto a los resultados obtenidos con la mezcla real. Normalmente, la velocidad de reacción va a ser mayor cuando se analizan compuestos individuales frente a la que se obtiene cuando estos se encuentran mezclados con otros compuestos. Sin embargo, si existen diferencias importantes, puede resultar conveniente volver a analizar el proceso de pre-tratamiento para intentar identificar posibles pre-tratamientos adicionales que podrían ayudar a acelerar el proceso de degradación.

7.1.5 Determinación del momento óptimo de finalización del proceso fotocatalítico

El objetivo del tratamiento de contaminantes mediante procesos de oxidación avanzada, en su sentido más estricto tal y como fue descrito en los Capítulos 2 y 3, es la mineralización completa ($COT_{final} = 0$) de los contaminantes presentes en el agua. Sin embargo, y dado que los procesos biológicos constituyen una de las técnicas de tratamiento más sencillas y económicas, puede tener pleno sentido su acoplamiento con procesos de

fotocatálisis debido a que la oxidación y desaparición de contaminantes no biodegradables normalmente es paralela tanto a la reducción de la toxicidad como al aumento de la biodegradabilidad. Aunque, sin embargo, hay veces que ello no ocurre así, al final siempre se acaba aumentando dicha biodegradabilidad (Fig. 7.4). La idea, por lo tanto, es la de tratar los compuestos biológicamente recalcitrantes mediante tecnología de degradación fotocatalítica hasta alcanzar un nivel de biodegradabilidad que permita la transferencia posterior del agua a una planta biológica convencional (Fig. 7.3) [Pulgarín y col., 1999].

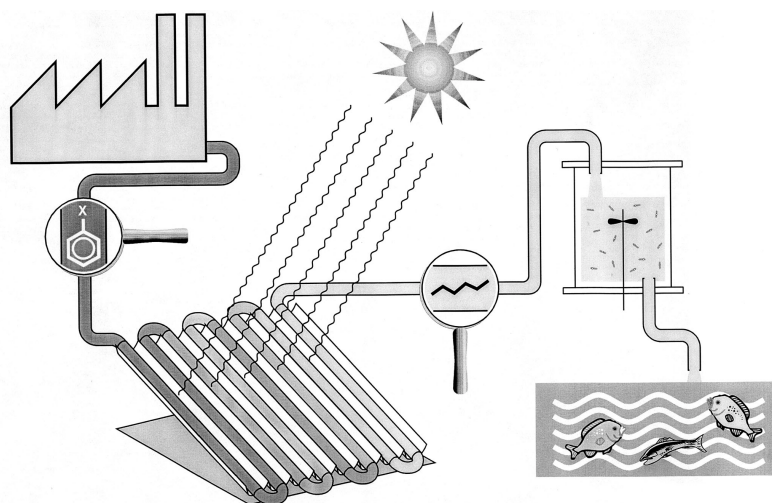


Figura 7.3.- Esquema conceptual de acoplamiento de la tecnología de fotocátalisis solar con un posterior tratamiento biológico (P. Péringer, EPFL) [Pulgarín y col., 1999]

Esta combinación de tratamientos fotocatalíticos y biológicos puede reducir tanto el tiempo de tratamiento como el coste global del proceso, ya que el sistema de fotocátalisis solar puede ser significativamente más pequeño. Esta reducción se ve, además, favorecida por el hecho de que la primera parte del proceso fotocatalítico es la más rápida, produciéndose la mayor parte de degradación de COT, mientras que la fase final es mucho más lenta y con una menor contribución a la degradación global.

Existen diferentes parámetros para estimar o medir la biodegradabilidad de un agua determinada. Uno de estos parámetros es la relación existente entre la Demanda Biológica de Oxígeno y la Demanda Química de Oxígeno (DBO/DQO) ya que nos está indicando el porcentaje del carbono que es susceptible de ser eliminado por acción biológica. Un valor superior a 0,5 indicaría una biodegradabilidad aceptable.

Otro de estos parámetros es el denominado Estado de Oxidación Medio (*Average Oxidation State*), cuya definición es la indicada por la Ec. (7.1) [Parra y col, 2000].

$$\text{Estado de Oxidación Medio} = 4 \times \left(\frac{\text{COT} - \text{DQO}}{\text{COT}} \right) \quad (7.1)$$

Donde el COT (Carbono Orgánico Total) y la DQO (Demanda Química de Oxígeno) están expresados en moles de C L⁻¹ y moles de O₂ L⁻¹, respectivamente. El Estado de Oxidación Medio varía entre +4 (para el CO₂, el estado más oxidado posible del carbono), y -4 (para el CH₄, su estado más reducido). El Estado de Oxidación Medio (EOM) varía en función del tiempo de tratamiento e indica el grado de oxidación de los distintos compuestos orgánicos existentes en el agua y, cuando es aplicado a procesos de Oxidación Avanzada, puede servir para determinar el momento óptimo de transferencia a un tratamiento biológico.

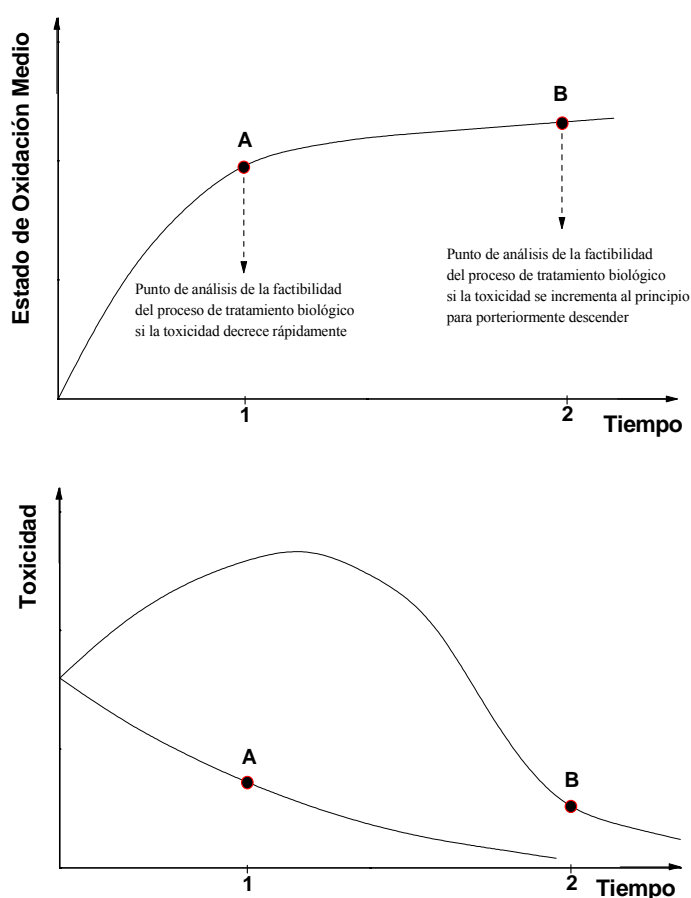


Figura 7.4.- Degradación de contaminantes mediante proceso de Oxidación Avanzada. Curva superior: evolución habitual del Estado de Oxidación Medio. Curva inferior: evolución habitual de la Toxicidad [Parra y col, 2000]

La Fig. (7.4) muestra la evolución típica del EOM para el caso de contaminantes no biodegradables en la que puede apreciarse que, después de un periodo inicial en el que crece rápidamente, se alcanza una fase en la que el EOM crece ya muy lentamente, lo que

sugiere que la naturaleza química de los compuestos intermedios generados no varía significativamente. Como también se muestra en la Fig. (7.4), se tienen dos situaciones extremas posibles (representados por los puntos A y B) con respecto a la evolución de la toxicidad, que representan los momentos en los que se podría transferir el agua en tratamiento a un proceso biológico.

El punto B se corresponde con un aumento inicial de la toxicidad durante el proceso de degradación fotocatalítica. La explicación de este fenómeno está en la proliferación, al inicio del proceso de fotocatalisis, tanto de las reacciones que tienen lugar como del número de compuestos intermedios que aparecen, que pueden ser incluso más tóxicos que el original. Dado que los compuestos iniciales no han desaparecido aún, el resultado es un aumento de la toxicidad global. Por lo tanto, en este caso, es importante que el tratamiento fotocatalítico sea lo suficientemente largo para poder eliminar este aumento de toxicidad y llegar hasta el punto B de la Fig. (7.4).

La viabilidad de los tratamientos combinados fotocatalítico y biológico para alcanzar un mayor rendimiento en la destrucción de contaminantes que no pueden ser tratados solo por métodos biológicos o fotocatalíticos ha sido ya demostrada. Compuestos tóxicos no biodegradables han sido tratados mediante Foto-Fenton en combinación con degradación biológica [Pulgarin y *col.*, 1999]. La combinación del proceso fotocatalítico de TiO₂ seguido de tratamiento biológico aerobio ha sido también probado con éxito para la degradación de aguas residuales procedentes de plantas de fabricación de explosivos (*pink water*) conteniendo bajas concentraciones de contaminantes tales como RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina), TNT (trinitrotolueno), HMX y PETN [Rodacy y *col.*, 1996].

La posibilidad de esta combinación proceso fotocatalítico-biológico debe ser siempre valorada ya que puede suponer una importante reducción en el coste global de tratamiento al reducir el tamaño necesario del campo de colectores solares. Debe tenerse en cuenta que, al igual que en el resto de tecnologías solares, el coste de tratamiento está dominado por el coste de la inversión [Bechtel Corp., 1991], por lo que si se puede reducir este último, se puede reducir significativamente el coste del proceso.

7.1.6 Identificación de procesos de post-tratamiento

Una vez finalizado el tratamiento fotocatalítico, los procesos de post-tratamiento deben tener por objeto ajustar el agua a condiciones adecuadas para el vertido. Normalmente, en el caso de aguas residuales industriales con un posterior tratamiento biológico, el post-tratamiento se reducirá a los siguientes dos procesos:

- Ajuste de pH a un valor compatible con el tratamiento biológico.
- Recuperación del catalizador mediante un proceso de separación (en el caso de TiO_2) o precipitación (Fe en el caso del proceso de Foto-Fenton).

Sin embargo, dependiendo de la naturaleza del agua tratada y/o de su posterior uso, el sistema de post-tratamiento podría requerir procesos adicionales tales como:

- Eliminación de posible peróxido de hidrogeno residual, si este ha sido utilizado en el proceso fotocatalítico.
- Utilización de resinas de intercambio iónico para la eliminación de compuestos inorgánicos generados a partir de los heteroátomos (Cl, N, P, etc.) contenidos en los contaminantes orgánicos.
- Filtros de Carbono Activo Granular (GAC) para eliminar pequeñas cantidades (a nivel de trazas) de compuestos orgánicos no destruídas durante el tratamiento.

Y cualquier otro posible proceso de tratamiento que pueda resultar necesario para cumplir con la regulación vigente antes del vertido.

Otro factor posible que podría requerir algún tratamiento posterior es la temperatura del agua. La temperatura no es un parámetro relevante sobre el proceso fotocatalítico [Goswami, 1995] y, además, la utilización de tecnología solar no concentradora reduce notablemente el posible aumento de la temperatura del agua durante el proceso de tratamiento. Sin embargo, debido al diseño normal de los sistemas de recirculación, es posible que en los períodos de verano la temperatura pudiera subir a niveles que puedan resultar inadecuados para algunos contaminantes (ej. volatilización de compuestos con bajo punto de ebullición) o para el sistema (ej. daños sobre los lechos de intercambio iónico del sistema de post-tratamiento). En estos casos, hay que disponer un sistema de refrigeración del agua tratada.

7.1.7 Determinación de los factores de tratamiento

Con el estudio y análisis de todos los aspectos y factores anteriormente descritos y el cumplimiento sistemático de los pasos indicados, el estudio previo de viabilidad puede ser completado con el cálculo de los denominados “Factores de Tratamiento” para la que se considere mejor configuración posible del proceso fotocatalítico. Estos factores de tratamiento, son dos parámetros que se proponen [Blanco y Malato, 2001a] como indicadores de la eficiencia del proceso fotocatalítico para una aplicación determinada: el Factor Másico de Tratamiento (T_{fm}) y Factor Volumétrico de Tratamiento (T_{fv}),

- El Factor Másico de Tratamiento (T_{fm}) de un sistema específico de fotocátalisis solar puede definirse como la masa de sustancias orgánicas que el sistema puede tratar por unidad de tiempo y por unidad de superficie de campo solar:

$$T_{fm} = \frac{\Delta m (TOC)}{t S} \left(\frac{g}{h m^2} \right) \quad (7.2)$$

- El Factor Volumétrico de Tratamiento (T_{fv}) de un sistema específico de fotocátalisis solar puede definirse como el volumen de agua contaminada que el sistema puede tratar por unidad de tiempo y por unidad de superficie de campo solar:

$$T_{fv} = \frac{\Delta V}{t S} \left(\frac{L}{h m^2} \right) \quad (7.3)$$

T_{fm} y T_{fv} son, obviamente, unos parámetros particulares para un sistema de tratamiento de agua determinado que están basados en el uso del tiempo de iluminación, t_R , que es el tiempo que el agua ha estado expuesta a la radiación. El mismo sistema nos va a dar diferentes factores de tratamiento con diferentes contaminantes y/o a diferentes horas del día dependiendo de la radiación solar que se disponga. Las unidades más prácticas son las indicadas en las Ec. (7.2) y (7.3): gramos de COT degradado por hora y metro cuadrado de campo de colector solar, en el caso de T_{fm} , y litros de agua tratada por hora y metro cuadrado de campo de colector solar en el caso de T_{fv} .

Los Factores de Tratamiento son una buena herramienta para comparar los diferentes sistemas tecnológicos de fotocátalisis solar a la vez que determinar la viabilidad del tratamiento para problemáticas específicas de contaminantes persistentes en agua. De acuerdo con la experiencia acumulada en la Plataforma Solar de Almería durante los últimos años, la eficiencia de los sistemas de fotocátalisis solar en la degradación de compuestos orgánicos está generalmente entre 0,05 y 1 g h⁻¹ m⁻² [Blanco y Malato, 2001a]. Estos parámetros son, a su vez, función de otros tales como la geometría del sistema, los materiales empleados, los contaminantes y su concentración, la radiación UV solar disponible, etc.

Conociendo el valor medio de estos parámetros conjuntamente con la radiación UV media disponible para una localización concreta, se puede determinar el campo de colectores necesario para una aplicación determinada. Hay que remarcar, finalmente, que un valor determinado de estos parámetros no implica necesariamente un mejor o peor funcionamiento de un sistema específico, ya que esto va a ser función de los objetivos de descarga.

7.2 DISEÑO PRELIMINAR DE INSTALACIONES DE FOTOCATÁLISIS

Una vez concluido el Estudio de Viabilidad con el desarrollo de los 7 puntos propuestos en la sección anterior, se puede abordar la realización del Diseño Preliminar o Proyecto Básico. El objetivo del Proyecto Básico es, partiendo de los parámetros definidos en el Estudio de Viabilidad, desarrollar todos aquellos aspectos del proyecto que permitan definir la implementación, distribución y tamaño de la planta de fotocátalisis.

El diseño preliminar se considera completo cuando incluye todos los elementos básicos para el diseño final de la instalación, lo que generalmente es considerado equivalente al 30 - 40 por ciento del total del diseño final y suele incluir un diagrama esquemático del proceso y un plano de distribución (*layout*) de la instalación. Una vez concluido el proyecto básico no debe ser necesaria la obtención de ningún dato adicional para poder proceder al diseño final. Las cifras finales para el volumen de agua a tratar, presencia de contaminantes y concentración, superficie necesaria de colectores, procesos de pre y post tratamiento, etc, deben ser evaluados y decididos en esta fase [O'Brien & Gere Engineers, 1995].

Un listado típico de los datos necesarios para cumplimentar el Diseño Preliminar o Proyecto Básico sería el siguiente:

- Ubicación y condiciones impuestas por el entorno físico.
- Cantidad y características del agua a tratar.
- Proceso fotocatalítico seleccionado.
- Superficie del campo de colectores y tiempo de iluminación.
- Capacidad de tratamiento del sistema.
- Caudales de tratamiento (máximo, mínimo y medio).
- Objetivos de tratamiento.
- Parámetros y requisitos de descarga.
- Requerimientos de manejo y dosificación de productos químicos.
- Requerimientos de potencia eléctrica, agua y servicios relacionados.
- Medidas de seguridad. Previsión de derrames y detección de fugas.
- Definición de requisitos relativos a los materiales de construcción.
- Definición de los requerimientos de instrumentación y control.

- Definición de los sistemas de monitorización y alarmas.
- Definición de las necesidades de operación y mantenimiento.
- Diagrama general del proceso.
- Definición de la distribución general de la planta de fotocatalisis.

Todos estos datos no difieren básicamente de los que se requieren para la definición de otros procesos de tratamiento de aguas contaminadas. La principal diferencia que se tiene aquí es la introducción del cálculo del tamaño del campo de colectores solares necesario. Para calcular el dimensionado del campo solar se propone utilizar la siguiente metodología que, basándose en los Factores de Tratamiento introducidos anteriormente (Ec. 7.2 y Ec. 7.3), introduce también la radiación UV disponible como parámetro necesario para el cálculo y dimensionado de la instalación. La forma de relacionar la densidad de potencia radiante disponible con los parámetros de tiempo experimental, volumen de planta y superficie colectora, es mediante la Ec. (7.4), que indica la cantidad de energía, por unidad de volumen, captada por el reactor solar CPC desde el comienzo del experimento hasta cada una de las muestras tomadas para poder seguir la evolución del tratamiento [Malato y col., 2001a; Malato y col., 2002b].

$$E_{UV,n} = E_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{S_{CPC}}{V_{TOT}}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (7.4)$$

Donde:

- $\overline{UV}_{G,n}$ es la media de radiación solar UV, medida mediante radiómetro, incidente en la superficie del colector durante el intervalo Δt ;
- t_n es el tiempo experimental en el que cada muestra es tomada;
- S_{CPC} es la superficie de colectores solares CPC;
- V_{TOT} es el volumen total de reactor de la instalación;
- $E_{UV,n}$ es la energía acumulada (por unidad de volumen, kJ L^{-1}) incidente en el reactor por cada muestra tomada durante el proceso de degradación.

La Ec. (7.4) permite referir cualquier experimento específico de degradación fotocatalítica a la energía disponible útil para el proceso. Esto hace posible la comparación directa entre diferentes experimentos realizados en diferentes días con diferentes condiciones atmosféricas y permite calcular el tamaño final del campo solar considerando las condiciones solares específicas de la planta seleccionada.

De la Ec. (7.4) se puede obtener la Ec. (7.5) que permite deducir directamente el área total necesaria del campo de colectores solar [Blanco y Malato, 2001a].

$$S_{CPC} = \frac{\bar{E}_{UV} V_{TOT}}{H_s UV_G} \quad (7.5)$$

Donde H_s son las horas totales de operación anuales que se considera va a operar el sistema de fotocátalisis solar. Siempre va a ser recomendable considerar un factor de incremento del 20 al 25 por ciento en la superficie final de colectores.

El Estudio de Viabilidad y el Diseño Preliminar son componentes básicos del diseño final de la instalación, ya que deben aportar todos los datos esenciales que permitan proceder con el mencionado diseño final con seguridad. Además, estos estudios preliminares deben demostrar que la planta de fotocátalisis solar cumplirá los objetivos de tratamiento necesarios, antes de abordar las fases finales de diseño de detalle, construcción y puesta en marcha.

7.3 DISEÑO DE PLANTA DE FOTOCÁTALISIS SOLAR PARA EL RECICLADO DE ENVASES PLÁSTICOS DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

La metodología propuesta en los dos apartados anteriores es la que ha sido aplicada para realizar el estudio de viabilidad y diseño preliminar de una planta de fotocátalisis solar para el tratamiento del agua de lavado contaminada con residuos de plaguicidas procedentes del proceso de reciclado de envases de plástico de productos fitosanitarios usados en el área de agricultura intensiva bajo plástico en la zona del Poniente Almeriense.

7.3.1 Antecedentes

En el área mediterránea, la agricultura intensiva bajo plástico se ha convertido en un sector económico importante, con un gran aumento de dicha actividad durante los últimos años. Solo en la provincia de Almería existen más 25.000 hectáreas de superficie invernada lo que constituye la principal actividad económica de la zona [Uclés-Aguilera y col., 1999]. Asociados con esta actividad han aparecido relevantes problemas medioambientales, estando entre los más importantes los derivados del uso intensivo de plaguicidas.

El consumo de plaguicidas en España sigue una tendencia creciente, con unas cifras de consumo actuales de unas 62.000 t/año, lo que supone, en relación con la superficie cultivada, unas dosis del orden de 3 Kg/ha. La coincidencia de estos mayores consumos

con áreas hidrogeológicas muy vulnerables pone de manifiesto el riesgo potencial sobre los acuíferos ubicados en estas zonas por contaminación difusa.

Un problema particular en el área de Almería es el causado por la gran cantidad de envases vacíos, generalmente de plástico, que se generan como resultado de esta actividad [Roy Parages, 2001]. Solo en el año 1995, se consumieron 5,200 toneladas de plaguicidas en la provincia como resultado de la agricultura intensiva bajo plástico, generando alrededor de 1.5 millón de envases usados de 1.9 litros de volumen medio; el 99% de estos envases eran de plástico.

Una vez utilizados, estos envases contienen una pequeña cantidad de pesticida residual por lo que se convierten en un residuo tóxico y peligroso y, por lo tanto, no deben ser tratados como un desecho convencional.

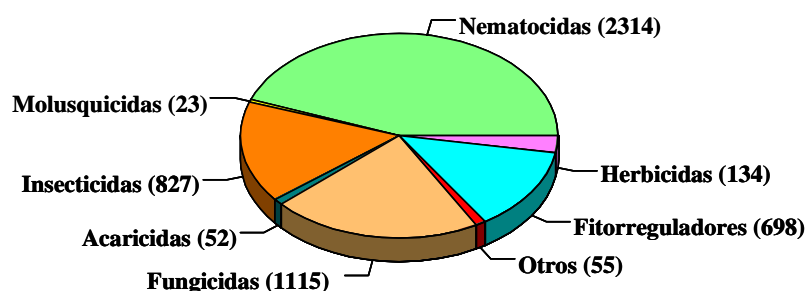


Figura 7.5.- Toneladas de pesticidas utilizados en Almería en el año 1995 [AEPLA, 1996]

Para solucionar este problema medioambiental, y dado que el material de estos envases suele ser plástico de alta calidad, se ha diseñado un proceso de reciclado del mismo y su conversión en materia prima de nuevos productos de plástico. La implantación de este tipo de procesos de reciclado, en virtud de la legislación vigente sobre envases y residuos de envases, debe considerarse como un objetivo necesario en esta zona.

Dicho proceso de reciclado incluye el triturado del plástico, seguido por un proceso de lavado industrial, que produce cantidades relativamente pequeñas de agua contaminada con compuestos tóxicos persistentes con un contenido de algunos cientos mg L^{-1} de contenido en COT. El agua debe ser reutilizada y los contaminantes existentes tienen que ser tratados y eliminados.

Dado que no existe ningún procedimiento convencional para el tratamiento de esta agua [García-Calvo y *col.*, 1996], en base a previas experiencias [Muszkat y *col.*, 1995] se propuso para ello el proceso de fotocatalisis solar como método de tratamiento del agua residual y se planteó la realización de un estudio de viabilidad [Blanco y *col.*, 1996].

La definición del trabajo necesario a realizar se inició a partir de un estudio de investigación sobre el mercado fitosanitario en Almería, que proporciona la distribución cualitativa y cuantitativa de los plaguicidas consumidos en la región (Fig. 7.5).

Basándose en este estudio se seleccionaron 10 plaguicidas, entre los más utilizados en la zona y procurando que las principales familias de plaguicidas estuvieran presentes, para realizar a continuación un completo programa de ensayos de degradación solar previamente definido. La Tabla (7.1) muestra la lista de los productos seleccionados para llevar a cabo el estudio.

Nombre comercial	Fabricante	Ingrediente activo	Fórmula
Rufast	Rhône-Poulenc	Acrinatrín	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$
Vertimec	Merck	Abamectín	$C_{48}H_{72}O_{14}$
Thiodan	AgrEvo	Endosulfan α - β	$C_9H_6Cl_6O_3S$
Dicorzol	AgrEvo	Formetanato	$C_{11}H_{16}ClN_3O_2$
Confidor	Bayer	Imidacloprid	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Match	Ciba-Geigy	Lufenuron	$C_{17}H_8Cl_2F_8N_2O_3$
Tamaron 50	Bayer	Metamidofos	$C_2H_8NO_2PS$
Vydate	DuPont	Oxamyl	$C_7H_{13}N_3O_3S$
Scala	AgrEvo	Pyrimethanil	$C_{12}H_{13}N_3$
Previcur	AgrEvo	Propamocarb	$C_9H_{20}N_2O_2$

Tabla 7.1.- Plaguicidas seleccionados para la realización del estudio de viabilidad [Malato y col., 1999b]

El trabajo experimental de investigación se realizó en la instalación de fotocátalisis de la Plataforma Solar de Almería (ver Capítulo 5). Para ello se ha utilizado, principalmente, una instalación experimental (Fig. 7.6) formada por 3 módulos de reactores tipo CPC (superficie total de colectores = 8,9 m², volumen iluminado = 108 L, volumen total de planta = 250 L) montados en una plataforma fija inclinada 37° (latitud local). Los módulos están conectados en serie y el agua circula entre ellos a través de un tanque de almacenamiento.

Las muestras sintéticas del agua de lavado que han sido ensayadas estaban compuestas por una mezcla de los 10 plaguicidas indicados en la Tabla (7.1) que se añadía a un total de 250 L de agua y, tras conseguirse la homogeneización y disolución, se circulaba a través de los CPCs analizando la degradación mediante los procesos de TiO₂ y Foto-Fenton [Malato y col., 2000a; Malato y col., 2000b].



Figura 7.6.- Sistema experimental utilizado en la PSA para la realización del Estudio de Viabilidad del tratamiento fotocatalítico del agua de lavado procedente del proceso de reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios

7.3.2 Experimentación. Ensayos mediante TiO_2 -persulfato

El programa de ensayos se elaboró considerando ensayos tanto individuales como combinados de los compuestos seleccionados, bajo diferentes condiciones. Para simplificar el estudio, y reducir el número de ensayos a realizar, se efectuaron las siguientes hipótesis:

- Los 10 plaguicidas seleccionados son considerados representativos del conjunto de los normalmente utilizados en la zona (más de 300).
- La misma cantidad de envases vacíos es generada para cada uno de los 10 plaguicidas seleccionados.
- Cada envase aporta siempre la misma cantidad de residuo al agua de lavado.

Con estas hipótesis, la mezcla descrita anteriormente de los diez plaguicidas seleccionados, estando cada uno de ellos presente en la misma concentración, se considera representativa del agua que se espera encontrar en el proceso de lavado. La concentración final de COT elegida para esta muestra sintética es de 100 mg L^{-1} (10 mg L^{-1} procedentes de cada uno de los plaguicidas individuales), valor que se considera similar al esperado en el agua real. Esto es así porque al proceder de un lavado, siempre se va a poder reusar el agua hasta alcanzar este valor. Es decir, se puede decidir la concentración inicial de contaminantes en el agua a tratar.

Para realizar los ensayos con TiO_2 , este se añadía a la muestra sintética de agua de lavado de envases en una concentración de 200 mg L^{-1} , que es la concentración óptima determinada en experiencias previas [Malato y col., 2000c, Fallmann y col., 1999a]. El conjunto se envía al depósito de almacenamiento del sistema desde el que, después de una fase de homogeneización de 30 minutos, se recircula durante un tiempo preestablecido a través del campo de colectores hasta alcanzar la degradación deseada.

La adición del oxidante $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, en una concentración determinada como óptima de 10 mM [Malato y col., 2000d], se realizaba en el depósito a intervalos regulares a lo largo del ensayo, determinados mediante la medición de consumo del persulfato. Se debe indicar que la adición de persulfato no implica ningún problema medioambiental ya que da lugar únicamente a pequeñas concentraciones de sulfatos, lo que se traduce en un aumento de la salinidad del agua (el límite máximo de sulfatos para aguas potables es de 250 mg L^{-1} , no existiendo límite alguno en el caso de las aguas residuales).

Cuando el ensayo ha concluido, la suspensión se envía al tanque de decantación donde el catalizador en suspensión es separado [Blanco y col., 1999 / 2001b].

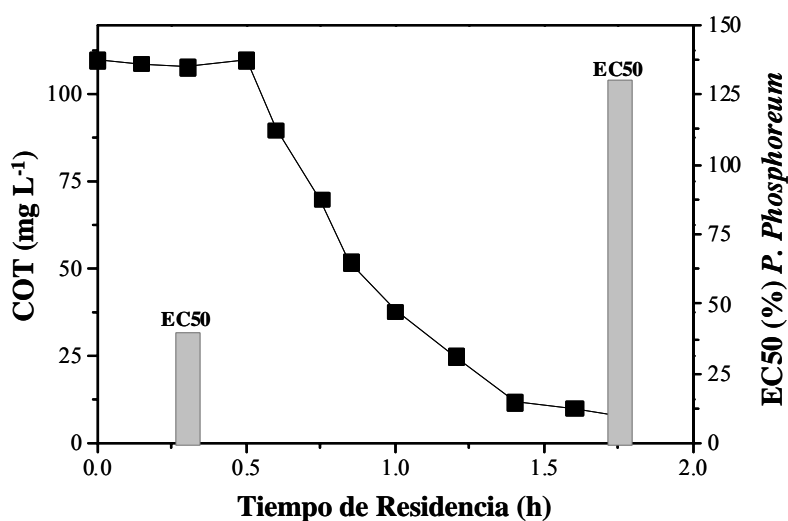


Figura 7.7.- Mineralización de COT de una mezcla de los 10 plaguicidas seleccionados. Concentración de catalizador: 200 mg/L . Adición de persulfato: 0.01 Molar . Volumen tratado: 250 L . Toxicidad EC50 medida por Microtox® [Blanco y col., 1996]

La Fig. (7.7) muestra algunos de los resultados obtenidos con la inclusión de medidas de toxicidad realizadas a lo largo del experimento, realizadas mediante Microtox® (sistema ampliamente aceptado para medir toxicidad). Esta medida de toxicidad se expresa mediante el parámetro denominado nivel EC50, que indica la concentración efectiva de un

contaminante (o contaminantes) que causa una reducción de 50% en la intensidad de luz emitida por una bacteria marina luminescente (*Photobacterium Phosporeum*), indicando que el 50% de la colonia de bacterias existente inicialmente ha desaparecido.

En el caso mostrado en la Fig. (7.7), una reducción del 90% de COT es seguida también por una reducción de la toxicidad (para obtener el EC50, en la primera muestra se necesita un 40% de concentración de plaguicidas, mientras que en la muestra final la concentración necesaria de los compuestos remanentes para obtener el EC50 es del 135%).

La Fig. (7.8) resume los resultados obtenidos con el sistema de CPCs indicado en la Fig. (7.6), utilizando TiO_2 en suspensión (200 mg L^{-1}) y para distintas concentraciones de persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Como puede apreciarse en dicha Fig. (7.8) se pudo alcanzar en todos los casos la mineralización prácticamente total, con unas concentraciones iniciales de mezcla de plaguicidas en torno a a 100 mg L^{-1} de COT.

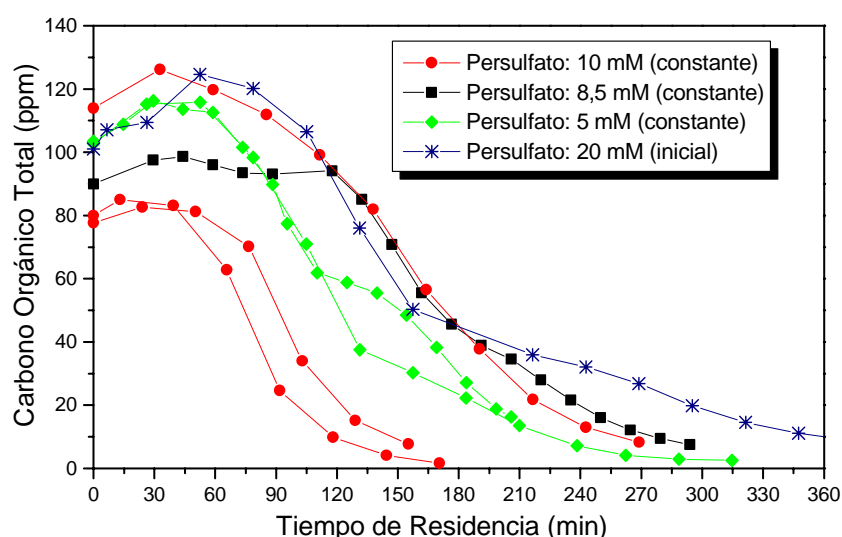


Figura 7.8.- Mineralización de COT de mezcla de 10 plaguicidas seleccionados utilizando reactores tipo CPC y mediante TiO_2 (200 mg L^{-1}) y diversas concentraciones de persulfato

Los tiempos de iluminación (t_R) fueron calculados como:

$$t_R = \frac{V_R}{V_T} t_T \quad (7.6)$$

Donde t_T es el tiempo total transcurrido desde el principio del experimento, V_R el volumen del reactor (iluminado) y V_T el total del volumen hidráulico en el circuito.

7.3.3 Experimentación. Ensayos mediante Foto-Fenton

Los ensayos de Foto-Fenton se realizaron con unas concentraciones iniciales similares del agua de lavado sintética (en torno a 100 mg L^{-1} de COT), y utilizando diferentes concentraciones de Fe que variaban desde $0,25 \text{ mM}$ hasta 2 mM . La metodología seguida fue similar: después de un período también semejante de 30 minutos de homogenización, el pH era ajustado a 2.5 o 2.8 mediante la adición de ácido sulfúrico; inmediatamente después se añadía el Fe (sulfato férrico). Durante el experimento se añadía periódicamente H_2O_2 en cantidades equivalentes al 10 a 20 por ciento del total estequiométrico necesario (de acuerdo con un análisis previo de DQO) hasta la terminación del mismo [Fallmann y *col.*, 1999^a; Fallmann y *col.*, 1999b].

La Fig. (7.9) muestra los resultados obtenidos con el sistema de CPCs descrito anteriormente, donde se pretendía determinar el efecto de la concentración de hierro en la velocidad de degradación. En principio, a mayor concentración de Fe, mayor debería ser la velocidad de degradación hasta alcanzar un valor máximo como consecuencia de la absorción de todos los fotones disponibles por el complejo de hierro. De los resultados obtenidos, se observa un comportamiento asintótico cuando se alcanza entre el 80 y el 90 por ciento en la mineralización del COT.

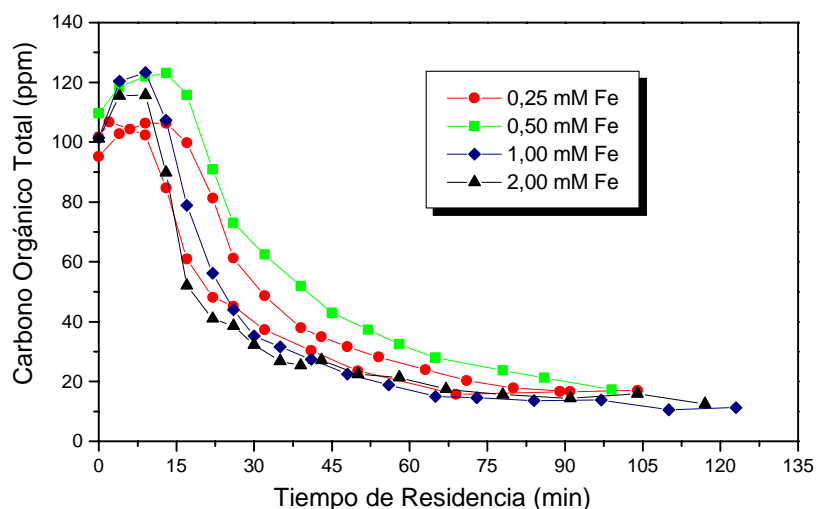


Figura 7.9.- Mineralización de 100 mg L^{-1} de COT, procedente de mezcla de 10 plaguicidas, mediante Foto-Fenton. Comparación de distintas concentraciones utilizadas de Fe

También se realizaron ensayos, mediante Foto-Fenton, con concentraciones mayores de plaguicidas (hasta 500 mg L^{-1}). Sin embargo, este aumento no se tradujo en una mejora de la velocidad de degradación de acuerdo con ensayos previos de laboratorio [Fallmann y

col., 1999a; Fallmann y col., 1999b]. En cualquier caso, en estos experimentos, un 80% del COT inicial se eliminó en menos de 3 horas; con un exceso de H_2O_2 , es posible que el nivel de degradación se pueda mejorar hasta el 90%. De los distintos ensayos de degradación realizados se deduce que las mejores condiciones para llevar a cabo el proceso de degradación son: 200 mg L^{-1} de TiO_2 y 10 mM de persulfato, en el caso de proceso de TiO_2 -Persulfato, y 1 mM de concentración de Fe en el caso del proceso de Foto-Fenton [Malato y col., 1999c]. El ligero ascenso de COT observado en los inicios de los experimentos mostrados en las Figuras (7.8) y (7.9) se debe a que al añadir los plaguicidas al agua de ensayo se producía una emulsión en la superficie del agua donde quedaban retenidos parte de los mismos. Esta emulsión es provocada por los aditivos de las formulaciones comerciales utilizadas. Al inicio de los ensayos, esta emulsión va desapareciendo poco a poco (los elementos tensioactivos son degradados rápidamente por acción de los $\cdot OH$) y los plaguicidas se disolvían por completo. Ese momento es el que coincide con el máximo de concentración en las curvas de degradación mostradas en las Figuras anteriormente mencionadas.

7.3.4 Factores de Tratamiento y Eficiencia Energética de los distintos procesos

Con la información obtenida de los ensayos representados en las Figuras (7.8) y (7.9) y teniendo también los datos del sistema experimental de CPCs utilizado, se pueden obtener los valores del Factor de Tratamiento Másico, T_{fm} (Ec. 7.2) y del Factor de Tratamiento Volumétrico, T_{fv} (Ec. 7.3), para ambos procesos de TiO_2 -Persulfato y Foto-Fenton. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla (7.2) [Blanco y Malato, 2001a].

TiO ₂ -Persulfato (Degradación: 90 %)		Foto-Fenton (Degradación: 80 %)		
T_{fm} ($g\ h^{-1}\ m^{-2}$)	T_{fv} ($L\ h^{-1}\ m^{-2}$)	T_{fm} ($g\ h^{-1}\ m^{-2}$)	T_{fv} ($L\ h^{-1}\ m^{-2}$)	
0.81	6.44	2.28	18.52	
0.59	4.69	3.88	31.45	
0.86	7.41	3.11	26.88	
0.89	7.65	2.43	22.83	
0.60	6.06	3.07	28.74	
1.18	13.89	--	--	
0.93	11.26	--	--	
Media	0.84	8.20	2.95	25.68

Tabla 7.2.- Degradación de mezcla de plaguicidas. Factores de Tratamiento Masico (T_{fm}) y Factores de Tratamiento Volumétrico (T_{fv}) obtenidos para los dos procesos estudiados

Como se puede apreciar, los factores de tratamiento son notablemente mayores en el caso del proceso de Foto-Fenton, a pesar de que el 90% de degradación parece que no puede alcanzarse con este proceso. Utilizando la Ec. (7.4) y teniendo en cuenta que $A_{CPC} = 8,9 \text{ m}^2$ y $V_{TOT} = 250 \text{ L}$, los experimentos realizados con TiO_2 -Persulfato representados en la Fig. (7.8) con respecto al tiempo de iluminación en el reactor, pueden representarse en función de la energía útil UV captada por los CPCs [Blanco y col., 1999]. Dicha Fig. (7.8) se convierte entonces en la Fig. (7.10), que resulta mucho más útil al poder comparar directamente distintos experimentos entre sí.

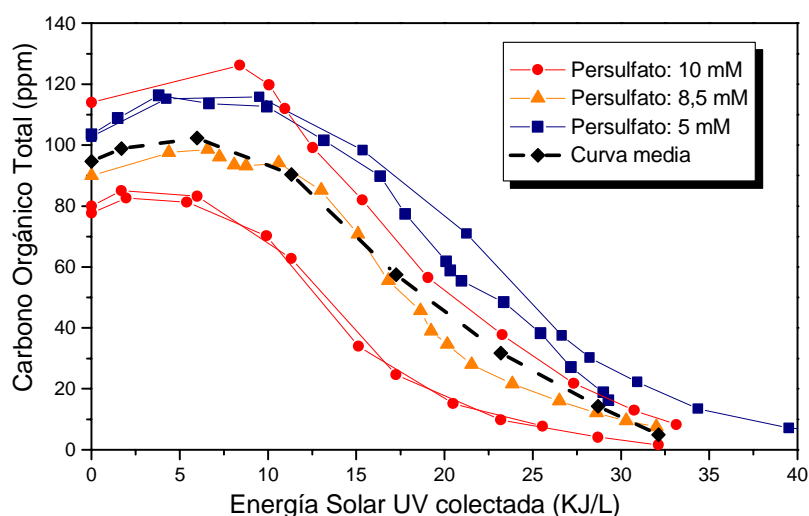


Figura 7.10.- Degradación de COT de mezcla de plaguicidas seleccionados mediante el proceso de TiO_2 -Persulfato en función de la energía UV captada (300-400 nm)

Realizando el mismo procedimiento para el proceso de Foto-Fenton con los datos de la Fig. (7.9), se obtiene a su vez la Fig. (7.11). Para hacer posible la comparación directa entre los procesos de Foto-Fenton y TiO_2 , es decir, para obtener en la Fig. (7.11) la cantidad de luz UV captada, se utilizó el mismo equipo de medida de radiación que para el proceso de TiO_2 (rango espectral de medida entre 300 y 400 nm, a pesar de que los complejos de hierro absorben luz con longitudes de onda de hasta 580 nm).

Cuando se comparan las Figuras (7.10) y (7.11), parece claro que el proceso con Foto-Fenton es energéticamente más eficiente que el de TiO_2 , a pesar de que el primero parece que no puede alcanzar la completa mineralización de los contaminantes presentes en el agua. El proceso de TiO_2 -Persulfato necesita $27 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$ para alcanzar el 80% de degradación del COT ó $30 \text{ kJ} \text{ L}^{-1}$ para llegar al 90% de mineralización. En cambio, el proceso de Foto-Fenton necesita solo el equivalente de $11.5 \text{ kJ}_{UV} \text{ L}^{-1}$ para alcanzar el 80% de desaparición de COT [Blanco y col., 1999].

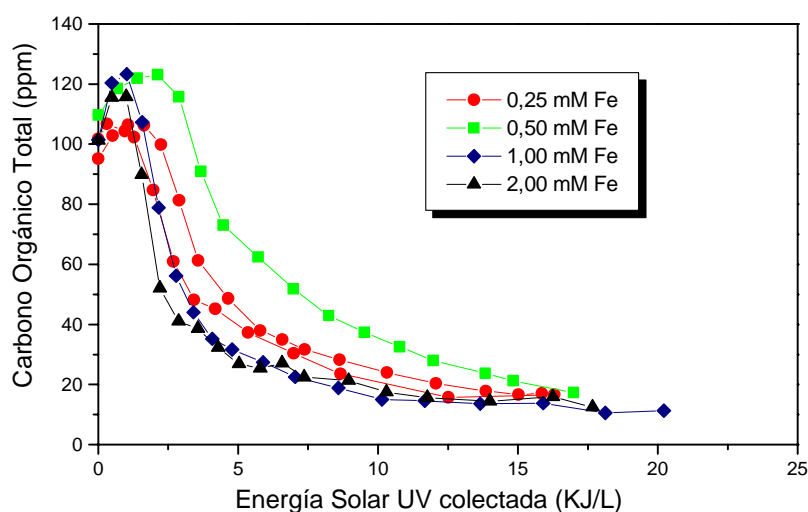


Figura 7.11.- Degradación de COT de mezcla de plaguicidas seleccionados mediante el proceso de Foto-Fenton y para distintas concentraciones de hierro, en función de la energía UV captada (300-400 nm)

7.3.5 Diseño conceptual de la planta fotocatalítica de tratamiento

Una vez realizadas todas las experiencias previamente indicadas y, de acuerdo con los resultados obtenidos, se puede abordar el cálculo de la superficie necesaria de colectores CPC para poder tratar el agua contaminada procedente del reciclado de envases plásticos usados de productos agroquímicos. Previamente para ello, se recogen y asumen los siguientes datos [Blanco y col., 1996; Blanco y col., 1999]:

- La cantidad anual de botellas de plaguicidas generadas en la zona es de 1,5 millones, cantidad que se encuentra distribuida por toda la provincia de Almería.
- La planta se diseña para tratar inicialmente el 50% de la cifra anterior de envases, lo que se supone una asunción realista teniendo en cuenta la distribución geográfica: reciclado de 750.000 envases plásticos anuales.
- El volumen medio de los envases plásticos es 1,9 L.
- El contenido medio residual de COT de un envase usado de productos fitosanitarios, en base a los análisis realizados, es aprox. de 0,7 g., sin realizar ningún enjuague. Si la botella ha sido enjuagada previamente, esta la cantidad se reduce a 0,1 g.
- La tecnología elegida para implementar el proceso fotocatalítico se basa en reactores solares tipo CPC.
- El proceso de Foto-Fenton es seleccionado como técnica de degradación.

El diseño conceptual que se propone como más adecuado es el indicado en la Fig. (7.12), donde es utilizada en un proceso en ciclo cerrado para el lavado de envases triturados hasta que esta alcanza una concentración de unos 100 mg L^{-1} de compuestos orgánicos (plaguicidas). En este momento, el agua es transferida al ciclo de tratamiento donde tras unos primeros ajustes de pH y adición del catalizador es recirculada a través del campo de colectores CPC, donde tiene lugar la degradación de los contaminantes, hasta alcanzar el 80% de mineralización del COT. En ese momento, el agua es transferida a un proceso de post-tratamiento para proceder a la precipitación de Fe y recuperación, para poder ser reutilizada de nuevo en el proceso de lavado de envases de plástico.

Con este proceso en ciclo cerrado, el agua puede ser reutilizada entre 5 y 10 ciclos, de acuerdo con las experiencias realizadas [Blanco y col., 1999], tras lo cual deberá ser descargada a través de un filtro de carbón activo para garantizar que no hay transferencia alguna de contaminantes hacia el medio ambiente. Con este diseño, aproximadamente el 98 por ciento de los contaminantes será mineralizado mediante fotocátalisis solar y, aproximadamente, el 2 por ciento restante, se eliminará mediante un filtro de Carbono Activo Granular.

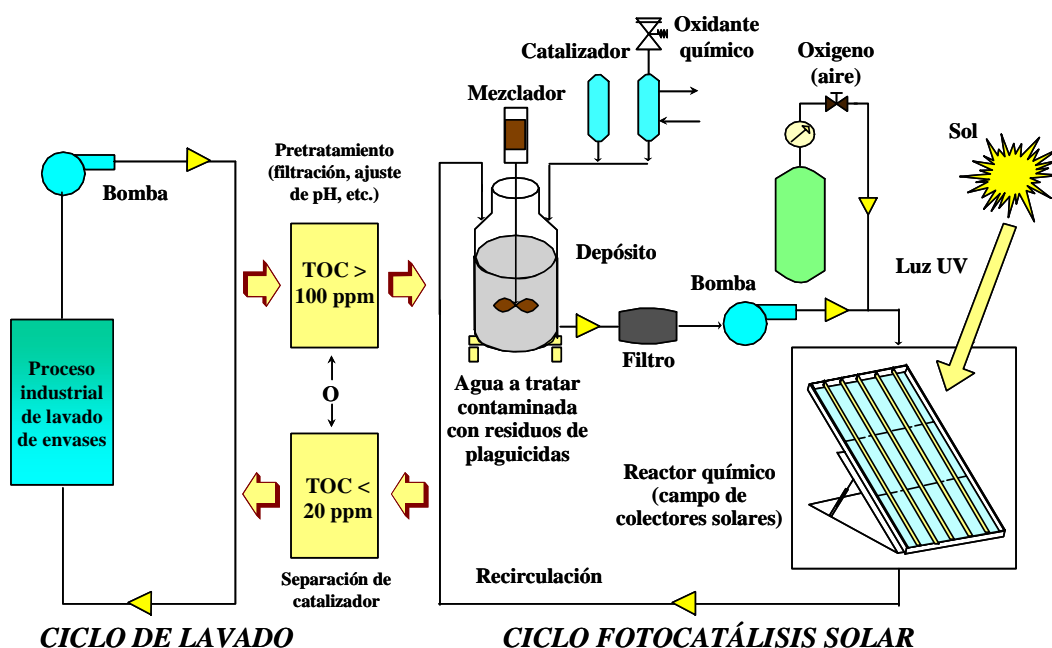


Fig. 7.12.- Propuesta de diseño conceptual de la planta de Fotocatálisis Solar. El agua es utilizada para el lavado de envases hasta alcanzar una concentración de 100 ppm, momento en el que es transferida a un ciclo de tratamiento para reducir la concentración de COT hasta las 10 ppm

Por lo tanto, para el cálculo del campo solar necesario, en paralelo a estos datos indicados anteriormente, se establecen las siguientes hipótesis de partida o parámetros de diseño:

- El COT inicial del agua que entra en la planta de fotocátalisis solar es de 100 mg L^{-1} , considerando no solo el ingrediente activo sino también el resto de componentes de la formulación comercial.
- Estos 100 mg L^{-1} de COT se consideran equivalentes, aproximadamente, a 200 mg L^{-1} de concentración de contaminante, a partir del valor del peso medio de carbono frente al peso molecular medio de los plaguicidas seleccionados.
- El COT del agua de salida de la planta solar es de 20 mg L^{-1} .
- Por razones conservadoras, se considera que el residuo medio que va a contener cada envase va a ser de $0,5 \text{ g}$. Esta cifra supone un total de 375 kg de compuestos fitosanitarios ($750.000 \times 0,5 \text{ mg}$), que es la cantidad de residuo que debe ser tratada anualmente por la instalación de fotocátalisis solar.
- El volumen total anual de agua a tratar es de 1.875 m^3 , obtenido mediante el cociente entre 375.000 mg (cantidad a tratar) y 200 mg L^{-1} (concentración de contaminantes).
- La cantidad total de horas de operación anuales para una planta de fotocátalisis solar situada en Almería se estima en 3000 h .
- La radiación global UV media está considerada $18,6 \text{ W m}^{-2}$, en base a los estudios realizados [Malato y col., 2001].
- La energía solar media necesaria para alcanzar la degradación requerida de los contaminantes, a partir de la Fig. (7.11), es de $12 \text{ J}_{UV} \text{ L}^{-1}$.

Con todos estos datos, y utilizando la Ecuación (7.5) previamente descrita, el área necesaria del campo de colectores CPC será:

$$S = \frac{\bar{E}_{UV} V_{TOT}}{H_s UV_G} = \frac{12 \times 10^3 \times 1875 \times 10^3}{3000 \times 3600 \times 18,6} \left(\frac{\text{J L}^{-1} \text{ L}}{\text{s W m}^{-2}} \right) = 112,0 \text{ m}^2 \quad (7.7)$$

Con lo que la dimensión final propuesta del campo solar de reactores CPC es de 140 m^2 , considerando un incremento de seguridad del 25 por ciento. La Fig. (7.13) muestra una propuesta de distribución global de las instalaciones de la planta de reciclado de envases. Dos puntos importantes, no discutidos previamente pero que se han de considerar dentro de los procesos de pre y post tratamiento, lo constituyen, respectivamente, la eliminación de

lodos antes del tratamiento del agua en el campo solar y la sedimentación de Fe mediante un proceso de neutralización después del tratamiento fotocatalítico.

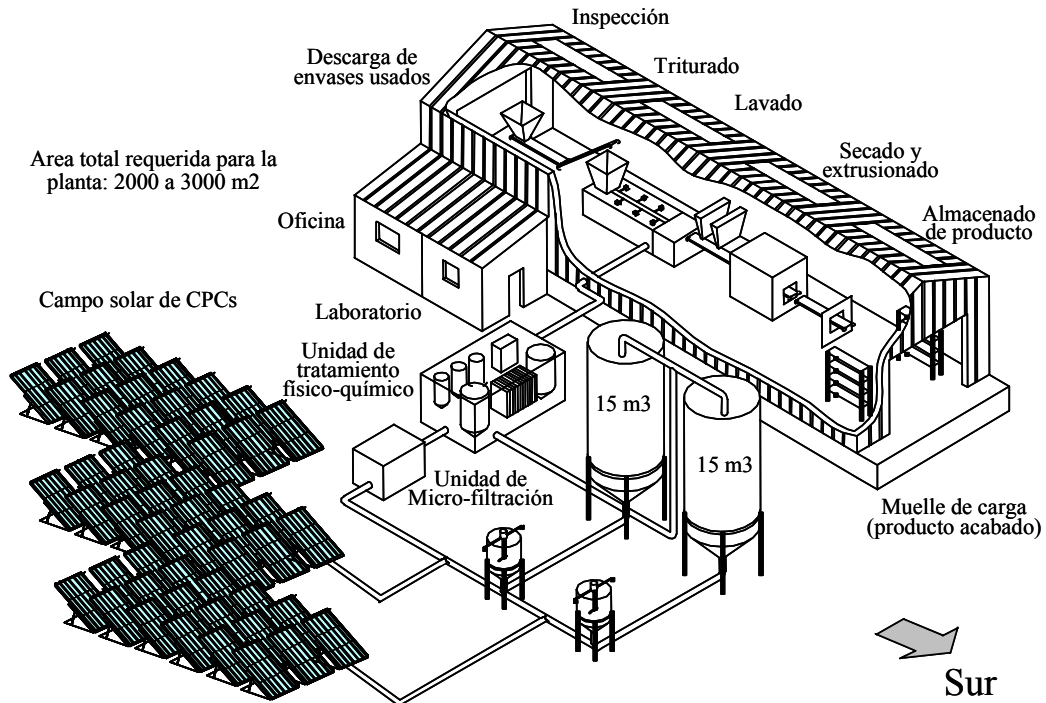


Fig. 7.13.- Vista de la propuesta final de planta de reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios, incorporando un sistema de detoxificación solar para el tratamiento del agua de lavado

7.4 PLANTA INDUSTRIAL DE FOTOCATÁLISIS SOLAR. DISEÑO FINAL Y CONSTRUCCIÓN

Después del estudio de viabilidad y de la fase de diseño preliminar, la fase final de todo proceso de ingeniería debe comprender el diseño de detalle y la construcción de la instalación. En el caso de instalaciones de fotocatalisis solar, en el proceso de diseño final no existen diferencias conceptuales cuando se compara con cualquier otro proyecto de planta de tratamiento de contaminantes en agua, ya que su objetivo debe ser el de desarrollar la documentación necesaria para poder proceder con garantías a la construcción de la instalación, a través de los contratistas y empresas seleccionadas, y usualmente mediante el procedimiento de "llave en mano" (*turnkey basis*) [O'Brien & Gere Eng., 1995]. En este caso de proyectos de fotocatalisis solar, el inconveniente es que este último punto no era posible, hasta ahora, llevarlo a cabo, simplemente porque no estaba desarrollada la tecnología y, como consecuencia, no existían tampoco las empresas para poder llevar a la

práctica la implementación de estudios de viabilidad como el descrito en el apartado anterior. Para intentar solucionar este punto, se utilizó el proyecto Europeo SOLARDETOX [Comisión Europea, 1997] para crear un consorcio industrial que desarrollase hasta una planta de fotocátalisis completa, los diferentes desarrollos tecnológicos individualizados que han sido previamente descritos y presentados en el Capítulo 6.

Esta planta experimental ha sido instalada en la empresa HIDROCEN S.L. (empresa de gestión de residuos), situada en Arganda del Rey (Madrid), y ha constituido la primera instalación industrial de fotocátalisis solar que se ha construido en el mundo. La planta, diseñada para su posterior uso para el tratamiento de aguas contaminadas con cianuros, ha sido diseñada para operar con óxido de titanio como catalizador [Vidal y *col.*, 2001].

7.4.1 Parámetros de diseño

Las características principales de la instalación se decidieron teniendo en cuenta el uso previsto para la misma. El tamaño global, en cambio, fue decidido en función de las disponibilidades presupuestarias dentro del proyecto. Los principales parámetros para el diseño de la planta, elegidos en función de una serie de experiencias previas [Funken y *col.*, 2001], fueron los siguientes:

- Modo de operación de la planta: proceso discontinuo en recirculación.
- Colectores tipo CPC, según diseño realizado en el Capítulo 5, agrupados en módulos compuestos cada uno de ellos por 16 CPCs individuales.
- Cada uno de estos módulos contendrá 16 reactores de vidrio de 29,2 mm de diámetro interno, y sus dimensiones serán de 1,5 m x 1,5 m.
- Superficie total de colectores CPCs: 100 m².
- Los módulos estarán inclinados 40° sobre la horizontal (latitud aproximada de Madrid).
- Orientación de colectores CPC: este-oeste.
- Volumen total del ciclo de tratamiento: 800 L.
- Volumen total manejado por la planta: 2000 L.
- Configuración del catalizador: TiO₂ (200 mg L⁻¹) en suspensión.
- Capacidad de tratamiento de la planta: 2 m³ en un intervalo de tiempo entre 2 y 3 horas, dependiendo de la radiación solar disponible.

- Sistema completamente estanco para evitar posibles fugas de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera.

Adicionalmente, se decidió que la instalación se realizaría sobre una losa de hormigón con un sistema de recogida de agua de lluvia y posibles fugas accidentales de líquidos que pudiera haber en el circuito hidráulico. Para ello, se decidió que la losa de hormigón sobre la que se asentaría la instalación tendría una pequeña inclinación (1%) en la misma orientación este-oeste de los CPCs, para favorecer esta recogida de fugas accidentales al igual que la evacuación de agua de lluvia en los colectores (Fig. 7.14). Una pequeña arqueta, conectada a un depósito externo de la fábrica, permite recoger esta agua para una manipulación o tratamiento posterior.

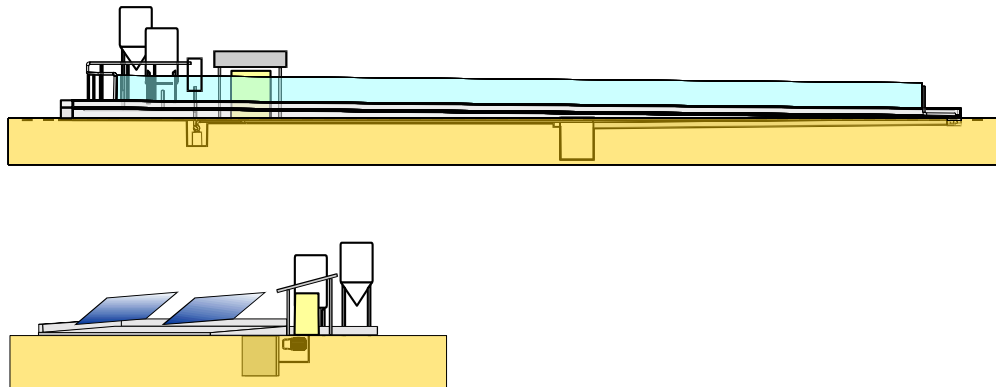


Fig. 7.14.- Diseño de la instalación: vista frontal y lateral. El suelo tiene una inclinación del 1% (de izquierda a derecha en la vista superior) para drenado completo del sistema y evacuación del agua de lluvia

7.4.2 Ubicación y obra civil

Uno de los primeros problemas encontrados a la hora de definir la ubicación de la planta fue la localización de la misma. La razón es que la planta debe de estar orientada hacia el sur, orientación que no coincide con la orientación existente en los diversos edificios de la empresa. Este es un problema bastante habitual con instalaciones solares ya que, normalmente, la orientación no se tiene en cuenta a la hora de diseñar los edificios. Una posible solución puede ser realizar la instalación solar en el techo de alguno de los edificios. Sin embargo, en esta ocasión, ello no era posible y se decidió instalar la planta de fotocátalisis en el suelo, según se muestra en la Fig. (7.15). Obviamente, un factor importante que siempre se debe de tener en cuenta es que se debe de evitar la posibilidad de sombreado del campo solar por edificios (construcciones tanto existentes como futuras) a lo largo del año. Debido a la ubicación finalmente elegida se decidió que la configuración

del sistema de colectores CPC se agruparía en 2 filas paralelas formadas por 21 módulos cada una de ellas. Esta configuración, que permitía un máximo de 25 módulos conectados en serie, fue elegida por razones prácticas.

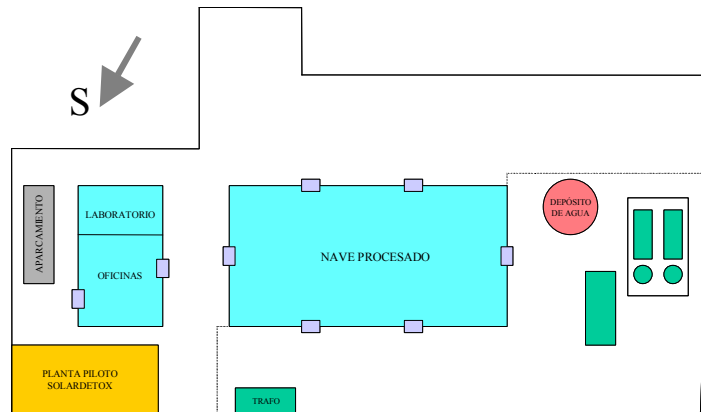


Fig. 7.15.- Situación de la planta de fotocátalisis solar dentro de las instalaciones de la empresa Hidrocen S.L.

La Fig. (7.16) muestra el plano de distribución (*layout*) de la planta de fotocátalisis solar para la realización de la obra civil, donde se indica un pequeño muro lateral y las diferentes conducciones para recogida de agua de lluvia o como consecuencia de algún posible accidente (rotura de un reactor de vidrio) durante el proceso de tratamiento (Fig. 7.17).

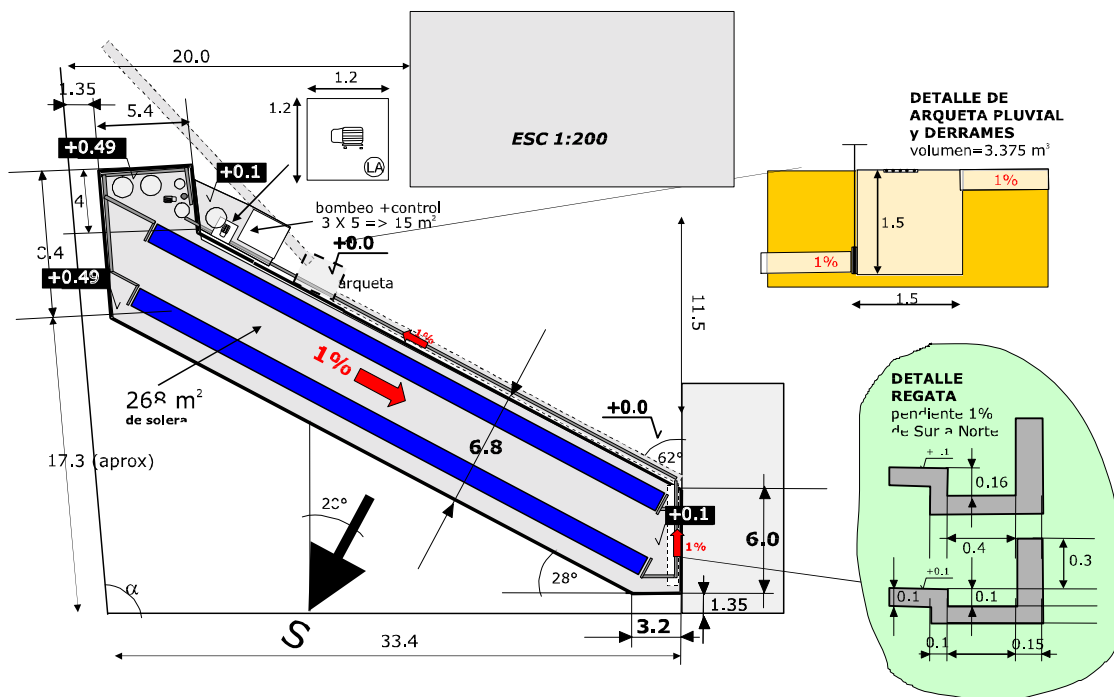


Fig. 7.16.- Plano acotado de planteamiento y distribución de la planta de fotocátalisis solar



Fig. 7.17.- Obra civil. Preparación del terreno y construcción de la cimentación de la planta

7.4.3 Distribución de los diferentes subsistemas y metodología de operación

Los principales componentes que debía ser diseñados, en lo referente a la ingeniería del sistema, eran los siguientes: obra civil (cimentaciones y cubetas de recogida), sistema hidráulico (bombas, tubería y conexiones), depósitos y mecánica de operación del sistema, automatización y control, sistemas eléctrico y mecánico, y, finalmente, el sistema de recuperación del catalizador (TiO_2).

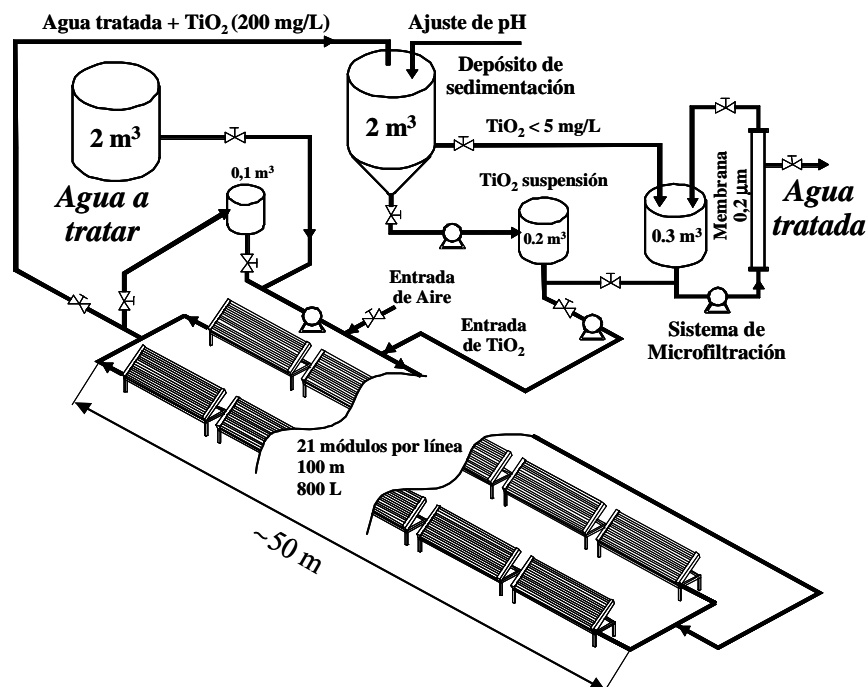


Fig. 7.18.- Diseño conceptual de la operación del sistema y conexionado entre diferentes subsistemas de la planta

La Fig. (7.18) muestra las interconexiones definidas entre los diferentes subsistemas que componen la instalación global. Estas interconexiones son función de la metodología definida de operación de la planta. Esta metodología es la que se describe a continuación.

La planta está diseñada para realizar tratamientos en recirculación. Para ello, el agua contaminada entra en el sistema de reactores CPC desde un depósito de almacenamiento de 2 m^3 , donde se encontraba a la espera de iniciar el tratamiento. Cuando el sistema se encuentra completamente lleno (aprox. $0,8\text{ m}^3$), lo que se determina a través de un detector de nivel situado en un pequeño depósito de recirculación de $0,1\text{ m}^3$, la bomba principal comienza a recircular el fluido a través del campo de colectores y este pequeño depósito de recirculación de 100 L (Fig. 7.19).

Inmediatamente después una pequeña bomba comienza a inyectar el catalizador que se encuentra en una solución concentrada; el TiO_2 es introducido en el sistema de forma dosificada, en el tiempo equivalente a dos pasos de toda el agua a través de los reactores del sistema, para asegurar una perfecta homogeneización del mismo. Otro dispositivo paralelo se encarga de introducir aire en el sistema con el fin de garantizar la presencia de O_2 para el proceso de oxidación.



Fig. 7.19.- Instalación de los depósitos principales de la planta. Izquierda: instalación del sensor de nivel en el depósito de sedimentación del catalizador. Derecha: vista general de los diferentes depósitos con el de recirculación (100 L) en primer término y el de almacenamiento (2 m^3) inmediatamente detrás

Una vez el agua ha sido tratada, el sistema es completamente drenado y el agua transferida al depósito de sedimentación, mientras que los CPCs son nuevamente rellenos con otra carga de 800 L de agua a tratar. Para estas operaciones se utiliza siempre la misma bomba principal del sistema. El vaciado completo es posible realizarlo de una forma rápida y sencilla gracias a que dicha bomba principal está situada en el punto más bajo del circuito hidráulico, por debajo de la cota del suelo donde están situados los CPCs (Fig. 7.20).

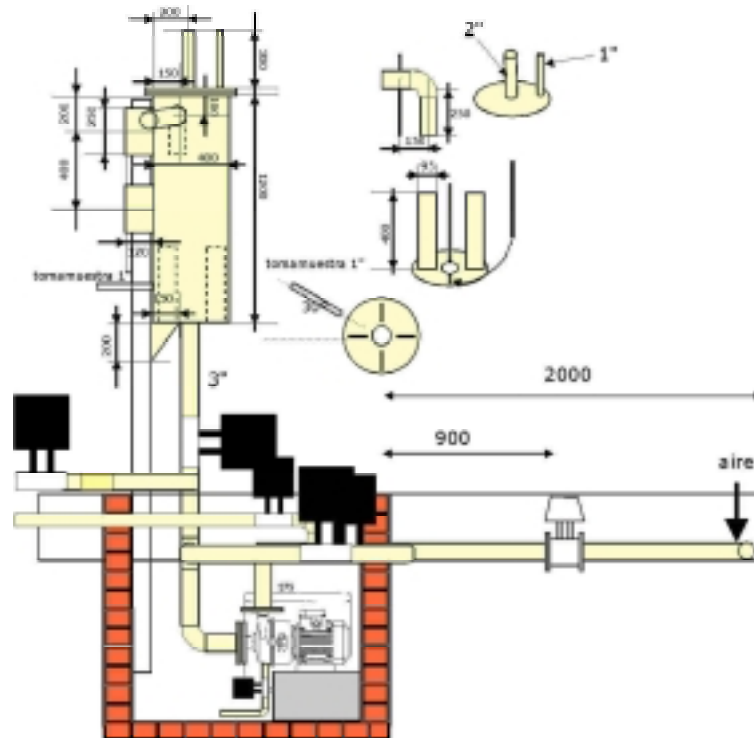


Fig. 7.20.- Plano de diseño del foso de alojamiento de la bomba principal del sistema

7.4.4 Campo de colectores solares

El reactor CPC utilizado para la construcción del campo de colectores solares se diseñó teniendo en cuenta las consideraciones contenidas en la Sección (6.5), utilizando aluminio metálico anodizado como superficie reflectante (Sección 6.6) y el tubo de vidrio el desarrollado específicamente para esta aplicación (descrito en la Sección 6.8). Los CPCs fueron contruidos utilizando un molde que conformaba chapas rectangulares de aluminio (Fig. 7.21) para obtener las especificaciones previamente definidas en la Sección (6.5):

- Semiángulo de aceptación: 90°
- Ángulo de truncamiento: 90°

- Radio interno del fotorreactor: 14,6 mm
- Radio externo del fotorreactor: 16,0 mm
- Separación óptica: 1,4 mm (16,0 – 14,6)
- Concentración: 1,0



Fig. 7.21.- Conformación del CPC sobre plancha rectangular de aluminio anodizado

Los reflectores CPC fabricados se agruparon en módulos de 16 unidades paralelas dispuestas horizontalmente y soportadas en una estructura metálica construida mediante delgadas láminas de acero galvanizado. Esta caja metálica es la que aloja y soporta los tubos de vidrio, sobre la que posteriormente se acoplaron los reflectores CPC. De esta forma, cada modulo esta formado por 16 tubos paralelos de 1,5 m de longitud y con conexiones rápidas de HDPE (polietileno) para acoplar los módulos adyacentes entre sí (Fig. 7.22). El agua fluye de forma paralela por todos los tubos y, con esta configuración, el número de módulos que se pueden acoplar en línea puede llegar a ser muy elevado.

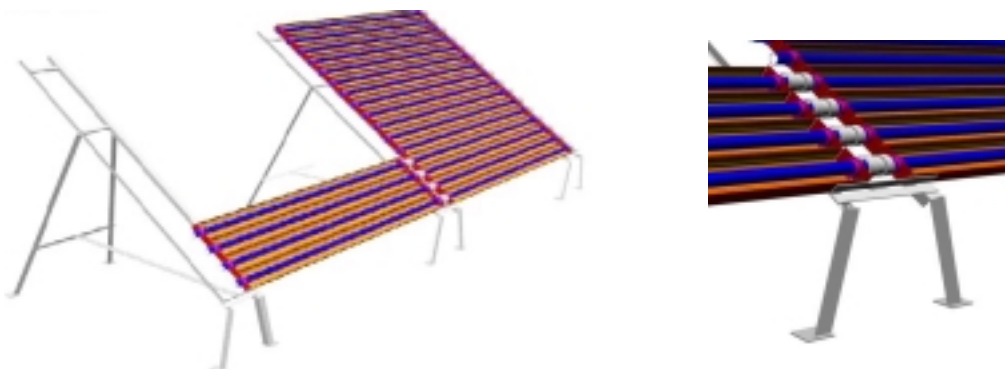


Fig. 7.22.- Diseño de la estructura soporte modular y mecanismo de interconexión entre módulos de reactores fotocatalíticos CPC para facilitar su montaje en planta

La estructura soporte para este colector se diseñó con el criterio de que fuese lo más simple y funcional posible para facilitar tanto su transporte como su montaje en campo. Para ello se utilizó el mismo concepto de modularidad pero añadiendo la flexibilidad de poder ajustar el ángulo de inclinación (40° , latitud de Madrid, para maximizar la eficiencia en la captación de la radiación solar) para posibilitar su uso en localizaciones con latitud diferente.

Los módulos CPC individuales quedaron pre-montados en fábrica, embalándose y enviándose al lugar de construcción de la planta donde se procedió a instalar primero la totalidad de la estructura soporte (Fig. 7.23) y posteriormente los módulos de colectores CPC (Fig. 7.24) sobre la misma. La configuración final del campo solar fue de 42 módulos de colectores, agrupados en dos filas de 21, y con una superficie total de $94,5 \text{ m}^2$.



Fig. 7.23.- Instalación de estructura soporte del campo de colectores solares



Fig. 7.24.- Acoplamiento de módulos CPC sobre la estructura soporte previamente instalada

Finalmente, para determinar la separación óptima entre las dos filas de colectores solares, se utilizó el criterio de la elevación solar mínima al mediodía (solar). Según este criterio, la distancia debe ser tal que no se produzcan sombras entre los colectores entre sí cuando la elevación solar al mediodía es mínima, es decir, al mediodía del solsticio de invierno, el 21 de diciembre (Fig. 7.25). Este criterio es el recomendado cuando no existen problemas de espacio disponible, lo cual era el caso del presente proyecto.

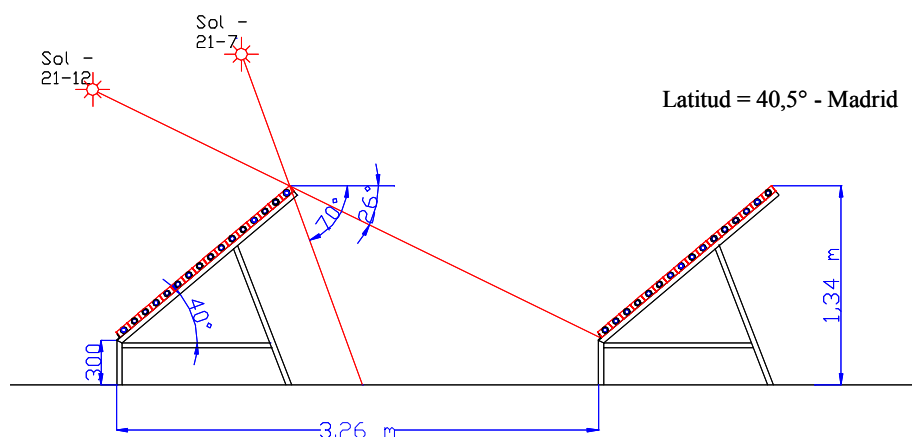


Fig. 7.25.- Diseño de la separación entre filas de colectores para minimizar las pérdidas por sombreado: la distancia se fijó mediante la máxima elevación solar en el solsticio de invierno

7.4.5 Circuito hidráulico

El circuito hidráulico fue cuidadosamente diseñado para obtener la máxima eficiencia volumétrica, es decir, minimizar en todo lo posible las “zonas no iluminadas” que hacen que el tiempo real de tratamiento sea mayor que el tiempo de iluminación. Con la configuración finalmente obtenida, de los 800 L de tratamiento, aproximadamente 600 L se encuentran directamente irradiados mientras que los 200 L restantes se encuentran, bien en las tuberías de entrada o salida de los reactores, o bien en el pequeño depósito de recirculación de 100 L.

Todos los materiales en contacto con el agua en tratamiento deben ser siempre cuidadosamente seleccionados teniendo en cuenta la naturaleza de los contaminantes y el grado de pH que va a ser requerido. Tres materiales fueron estudiados para las tuberías: PVC-C (cloruro de polivinilo clorado), HDPE (polietileno de alta densidad) y PP (polipropileno). Finalmente, este último material fue el seleccionado debido a su buen comportamiento térmico, adecuada resistencia a la intemperie y a la alta calidad de acabado que permite. En cuanto a los depósitos, estos fueron elegidos de poliéster reforzado con fibra de vidrio con un recubrimiento interno de gel para evitar ataques químicos y

externamente protegidos con pintura blanca. Los diferentes depósitos se instalaron con indicadores visuales de nivel y detectores eléctricos para poder automatizar los diferentes procesos de operación de la planta. La tubería principal es de 3" de diámetro.

El primer parámetro que interviene en el diseño del circuito hidráulico es el número de Reynolds (Re), que es un factor adimensional que relaciona las fuerzas de inercia y de viscosidad dentro de un fluido. En base a la gran cantidad de experiencias previas realizadas, parece claro que se debe de tener un flujo turbulento en el sistema para garantizar una buena transferencia de materia entre el catalizador y los contaminantes presentes en el agua y para evitar la deposición del primero, lo que quiere decir que $Re > 4.000$, para tuberías comunes, ó $Re > 10.000$, para tuberías de pequeño diámetro. Dado que el caudal sería controlado mediante un caudalímetro magnético que actuaría sobre una bomba de velocidad variable, por razones prácticas se decidió que el parámetro de diseño fuese que siempre se garantizase que: $10.000 < Re < 20.000$ [Vincent, 1999].

Con estos parámetros y la configuración elegida de 2 filas paralelas de 21 módulos cada una de ellas, se obtiene que el caudal de diseño del sistema va a estar entre 25 y 50 m^3/h , con una bomba principal impulsada por un motor de 4 kW a 1.500 rpm. El caudal, por lo tanto, es un parámetro que debe ser fijado en el sistema de control durante el proceso de puesta en marcha de la planta.

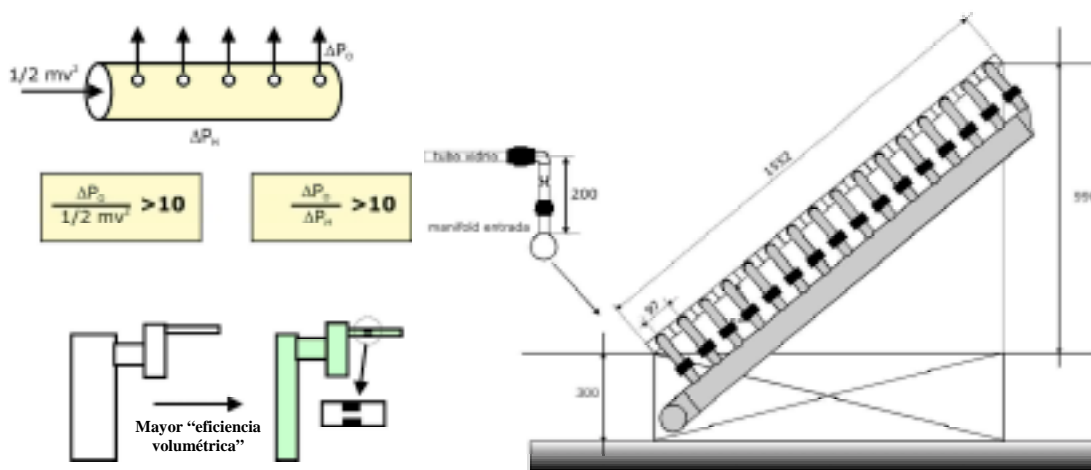


Fig. 7.26.- Metodología utilizada para diseñar los colectores de entrada y salida en el campo de reactores CPC (izquierda). Vista lateral del colector de entrada a fila de tubos (derecha)

Dentro del diseño del circuito hidráulico, un problema que requirió especial atención fue el del diseño de los distribuidores de entrada y salida de cada línea de colectores para poder garantizar un flujo uniforme a lo largo de los 32 tubos paralelos, dado que el flujo

proviene previamente de una línea que se divide en dos y, a su vez, cada una de estas dos se divide en 16. Los manuales de diseño de distribuidores de caudal indican una regla de uso para este tipo de distribuidores que dice que, para mantener un caudal homogéneo en un distribuidor, el cociente entre la energía cinética del flujo de entrada y la pérdida de carga a través del hueco de salida y el cociente entre las pérdidas por fricción en la tubería y la pérdida de carga en el hueco de salida debe ser igual o menor que 1/10. Cuando esta norma es mantenida, es de esperar que los errores en la uniformidad de los distintos flujos paralelos de salida sean menores del 5% [Vincent, 1999].

Para poder aplicar esta norma, una solución es introducir restricciones en cada una de las 16 líneas paralelas de salida del distribuidor (Fig. 7.26) para dar lugar a una mayor pérdida de carga en cada una de las tuberías y, de esta forma, ecualizar la distribución de flujo. Otra solución es la de sobredimensionar la tubería de acometida. Sin embargo, esto tiene el inconveniente de aumentar el porcentaje de volumen sin iluminar (“oscuro”), reduciendo la eficiencia volumétrica e incrementando el coste ya que la instalación de tuberías suele ser más costosa, por lo que se optó por la primera de las soluciones. La Fig. (7.26) resume esta metodología de cálculo y diseño de los distribuidores y la Fig. (7.27) muestra la instalación correspondiente ya realizada.

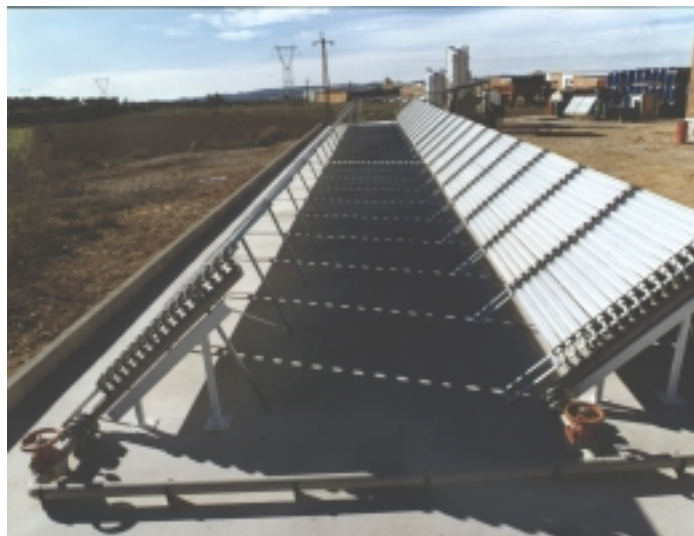


Fig. 7.27.- Vista de las dos filas paralelas del campo de colectores CPC ya instalado, apreciándose los colectores de distribución en primer término

7.4.6 Automatización y control

La planta fue diseñada con la posibilidad de ser operada mediante un sistema de control totalmente automático de forma que requiriese unos mínimos requisitos de

operación. Para ello se ha dispuesto un autómata programable (PLC, *Programmable Logic Controller*) que se encarga de recibir, almacenar los siguientes parámetros (Fig. 7.28), en función de los cuales es capaz de controlar u operar el sistema:

- Radiación solar UV-A
- Caudal de agua
- Temperatura del agua
- Temperatura ambiente
- Nivel del depósito de recirculación
- Nivel del depósito de almacenamiento
- Nivel del depósito de sedimentación

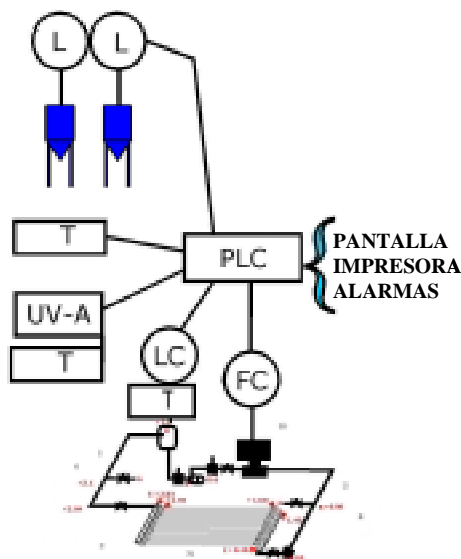


Fig. 7.28.- Esquema conceptual del sistema de automatización y control de la planta (izquierda). Instalación del radiómetro de radiación UV-A (derecha)

La filosofía de control de la planta se basa en la medida de la radiación UV para estimar indirectamente el nivel de tratamiento alcanzado. Para ello se ha desarrollado un radiómetro para la medida de la radiación solar UV-A que, con los dispositivos electrónicos correspondientes, tiene la función de integrar dicha radiación desde el comienzo del proceso de tratamiento. Este radiómetro está conectado al PLC de manera que, cuando se ha alcanzado el nivel de energía para el que se considera que el tratamiento ha finalizado (en base a ensayos previos que se habrán realizado para caracterizar perfectamente el proceso

de degradación del agua residual específica para la que se diseña la planta), el PLC detiene la bomba principal, transfiere el agua tratada al depósito de sedimentación del catalizador drenando completamente el circuito y avisa al operador de que el proceso de tratamiento ha finalizado. El llenado y vaciado de los diferentes depósitos es controlado por el PLC mediante válvulas neumáticas. Inmediatamente después, el PLC puede iniciar un nuevo ciclo de tratamiento.

Una pantalla muestra continuamente los parámetros relativos a los distintos eventos, mientras que una impresora registra los parámetros iniciales, alarmas y resultados finales. El operador lo único que debe realizar es preparar la cantidad requerida de catalizador e introducir mediante el teclado la cantidad global de radiación UV que se requiere para finalizar el proceso de tratamiento (Fig. 7.29). Dicho teclado también es utilizado para introducir las distintas órdenes al sistema.



Fig. 7.29.- Comprobación y ensayo del PLC y del cuadro de control de la planta

7.4.7 Sistema de recuperación del catalizador

Una vez que el agua ha sido tratada, como se ha indicado, es transferida a un depósito tronco-cónico donde se procede a la sedimentación y recuperación del catalizador, TiO_2 en este caso. La recuperación del catalizador es tanto un requisito medioambiental (no es pensable un vertido de agua conteniendo elevadas concentraciones de TiO_2) como económico (como catalizador puede, evidentemente, ser reutilizado).

La utilización de catalizadores soportados elimina la necesidad de su recuperado posterior. Sin embargo, aunque se han ensayado múltiples posibilidades (vidrio, metales,

materiales plásticos, materiales cerámicos, etc.) con las más diversas configuraciones (esferas, láminas, mallas, fibras, etc.) y diferentes técnicas de fijación (deposición, fijación superficial, formación de sol-gel, etc.), el catalizador soportado no es considerado factible para la aplicación del tratamiento de contaminantes persistentes en agua. Las razones para esta afirmación son varias; por una parte, todos los procedimientos conocidos para soportar el TiO_2 reducen de forma importante la eficiencia del proceso de degradación, lo que obliga a aumentar apreciablemente la superficie requerida de colectores para tratar el mismo volumen de agua. Esta disminución de eficiencia está relacionada con varios factores, entre los que se encuentran las dificultades para conseguir una correcta iluminación, la disminución de la transferencia de materia en la superficie del catalizador, la disminución en la superficie total disponible de catalizador, etc

Además la introducción de cualquier tipo de soporte en el tubo va a tener como consecuencia una importante pérdida de carga, lo que se traduce en un significativo incremento en el consumo de energía eléctrica para impulsar el agua y en unos requerimientos más severos del circuito hidráulico para poder soportar mayores presiones. Sin embargo, el inconveniente que se estima más grave, es que el catalizador, antes o después va a dejar de ser activo y deberá ser reemplazado. Esto, en el caso de una aplicación industrial con cientos de metros cuadrados de colectores solares va a suponer siempre un coste muy elevado.

Aunque, en un principio, se pensaba que la separación del TiO_2 en suspensión era también costosa por la necesidad de utilizar ultrafiltración, un procedimiento de sedimentación desarrollado en colaboración con la Universidad de Almería permite resolver fácilmente este problema [Fernández-Nieves y *col.*, 1998a; Fernández-Ibáñez y *col.*, 1999a]. Este procedimiento, que ha dado origen a una reciente patente [Blanco y *col.*, 1999/2001b], está estrechamente relacionado con la estabilidad de la suspensión coloidal del TiO_2 y sus condiciones de agregación.

El dióxido de titanio es un semiconductor formado por partículas cuyo tamaño oscila entre 0,01 y 0,03 μm . Sin embargo, cuando se encuentra en agua formando una suspensión, estas partículas se aglomeran en otras mayores (entre 0,3 y 0,6 μm). El tamaño final que alcanzan las partículas de TiO_2 en la suspensión resulta relevante ya que tiene una influencia directa sobre la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítico [Fernández-Ibáñez y *col.*, 1999b]. Esta suspensión coloidal de TiO_2 en agua puede ser fácilmente desestabilizada mediante la adición de un electrolito (como el NaCl) y la modificación del pH para alcanzar el Punto de Carga Nula (PZC, *Point of Zero Charge*) y el Punto Isoeléctrico (IEP, *Isoelectric Point*) en la superficie de las partículas de TiO_2 , ya que ambos factores

modifican la carga superficial [Fernández-Nieves y de las Nieves, 1998b; Fernández-Nieves y de las Nieves, 1999; Fernández-Ibáñez y col., 2000a].

En el caso del dióxido de titanio comercial más comúnmente usado para aplicaciones de fotocátalisis, denominado Degussa P-25, para concentraciones de TiO_2 de 200 mg L^{-1} , el PZC ha sido obtenido para un valor de pH en torno a 7 ($6,8 \pm 0,2$) en experiencias realizadas en la PSA [Fernández-Nieves y col., 1998c; Fernández-Ibáñez y col., 1999c] y utilizando $\text{NaCl } 10^{-6}$ molar. Estas mismas experiencias han permitido comprobar que son necesarias más de 200 horas (de sedimentación) para recuperar el 75% de TiO_2 a pH 4,5. Sin embargo, a pH 7, en solo 5 horas es posible recuperar el 95% del catalizador (Fig. 7.30) [Fernández-Ibáñez y col., 2000b].

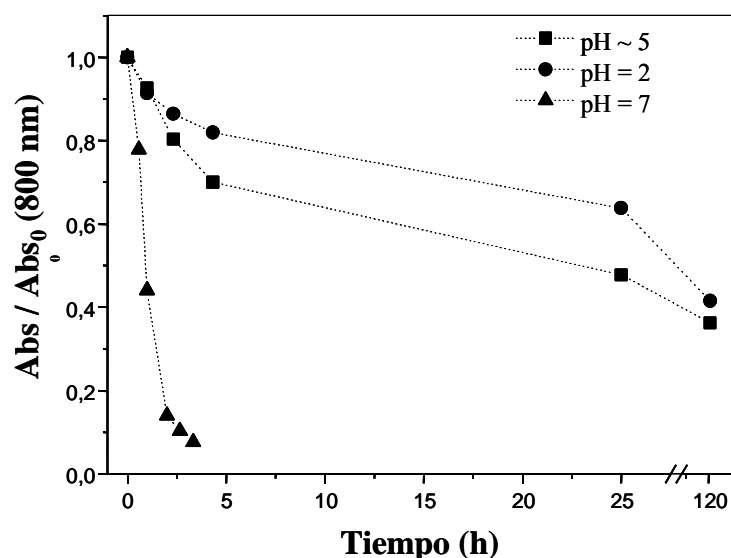


Fig. 7.30.- Experimentos de sedimentación para diferente valor del pH. $[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g/L}$; $[\text{NaCl}]=0 \text{ M}$. El eje Y indica la absorbancia relativa de la solución a 800 nm (no absorbancia significa ausencia de TiO_2)

Este procedimiento ha sido aplicado a la planta de fotocátalisis para la recuperación del catalizador (Fig. 7.30). El agua tratada es vertida en un depósito de fondo cónico donde es ajustado el pH para provocar una sedimentación rápida del catalizador. El TiO_2 se deposita en el fondo y es recuperado en una suspensión altamente concentrada que es transferida a un depósito más pequeño, desde el que será reutilizado en el proceso de tratamiento.

El líquido sobrenadante sigue aún conteniendo una pequeña cantidad de catalizador ($<5 \text{ mg L}^{-1}$), por lo que es transferido a un segundo depósito de $0,3 \text{ m}^3$ de HDPE, desde el que bombea a través de un microfiltro (Fig. 7.31). Este microfiltro dispone de una membrana

con dos salidas: una para el agua limpia (sin TiO_2) que se consideraría ya completamente tratada y otra para un agua con una determinada concentración de TiO_2 que es enviada al primer depósito, también de $0,3 \text{ m}^3$, donde se tiene el catalizador altamente concentrado (varios gramos por litro) para su reutilización. La Fig. (7.32) muestra el dispositivo final instalado en la planta de fotocatalisis solar.

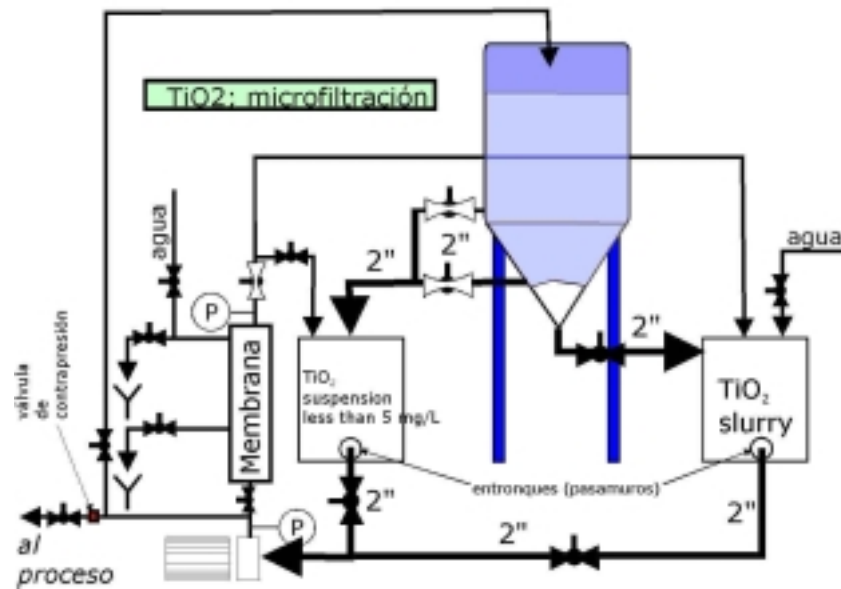


Fig. 7.31.- Diagrama del sistema implementado para recuperación de TiO_2 mediante sedimentación y microfiltración

Las membranas de $0,2 - 0,5 \mu\text{m}$ de carbono-grafito pueden ser usadas eficientemente para separar y concentrar suspensiones de TiO_2 con concentraciones menores de 1 g L^{-1} , utilizando presiones de 2-3 bar y caudales de unos $2500 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^2$ (de superficie de membrana). Se han obtenido eficiencias de recuperado del 99% con membranas de $0,5 \mu\text{m}$ y no se ha detectado presencia alguna de TiO_2 en el caso del uso de membranas de $0,2 \mu\text{m}$ [Blake y col., 1992].

Sin embargo, desde el punto de vista de eficiencia y coste, los mejores resultados han sido obtenidos con el proceso combinado propuesto de sedimentación + microfiltración ya que, además de la muy importante reducción del consumo de energía eléctrica, la vida de las membranas se incrementa considerablemente y los requerimientos de limpieza periódica se disminuyen en la misma medida.

El catalizador recuperado puede ser reutilizado, como se ha indicado, pero no de manera indefinida. A pesar de que experiencias realizadas en laboratorio, en condiciones

particulares, han demostrado que la vida del catalizador puede ser alargada casi indefinidamente, en los casos reales no suele ser así. La adsorción de determinados compuestos puede acabar desactivando el catalizador, por lo que siempre habrá que plantear una reposición periódica del mismo. El número de ciclos que va a poder ser reusado el catalizador va a depender fuertemente del tipo de aplicación y de las condiciones particulares de la misma.



Fig. 7.32.- Vista del sistema de recuperación del TiO_2 mediante proceso de sedimentación acoplado con filtración del sobrenadante

7.5 REFERENCIAS CAPÍTULO 7

- AEPLA. "Memoria 1995". *Asociación Empresarial para la Protección de las Plantas*, (1996).
- Bechtel Corporation. "Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant". *Sandia National Laboratory Report. SAND91-7005*. (1991).
- Blake, D.; Link, H.; Eber, K. "Solar Photocatalytic Detoxification of Water". *Advances in Solar Energy* (Chapter 5). Ed. Karl W. Boer. American Solar Energy Society, Inc., (1992).
- Blanco, J.; Malato, S.; Richter, C. "Solar Detoxification Plant for a Hazardous Plastic Bottle Recycling Plant in El Ejido: Feasibility Study". *8th Int. Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies. Libro de Resúmenes del Congreso*, pp. 1451-1469, (1996).

- Blanco, J.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fallmann H.; Krutzler, T.; Bauer, R. "Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors". *J. Phys. IV*, Vol. **Pr 3**, pp. 259-264, (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; de las Nieves, F.J.; Fernández-Ibáñez, P. "Método de Sedimentación de Partículas Semiconductoras Coloidales". *Oficina Española de Patentes y Marcas*. Patente N^o: P9902508. Solicitantes: CIEMAT y Universidad de Almería (España). Nov. (1999). / "Method of sedimentation of colloidal semiconductor particles". Mismos inventores. European Patent Application EP-1-101-737-A1. *European Patent Office Bulletin* **21**, (2001b).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; de Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy* **67**(4-6), pp. 317-330, (2000).
- Blanco J., Malato S. "Solar Detoxification". UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 (<http://www.unesco.org/science/wsp>), 300 páginas (2001a).
- Comisión Europea. "Solar detoxification technology to the treatment of industrial non biodegradable persistent chlorinated water contaminants", Proyecto n^o BRPR-CT97-0424, SOLARDETOX. (1997)
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides". *Catalysis Today* **54**, pp. 309-319, (1999a).
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. "Detoxification of pesticide containing effluents by solar driven Fenton process". *Z. Phys. Chemie* **213**, pp. 67-74, (1999b).
- Fernandez-Ibáñez, P.; de las Nieves, F. J.; Malato, S. "TiO₂ sedimentation procedure". Proceedings of the 2nd Users Workshop on Training and Mobility of Researchers Programme at Plataforma Solar de Almería, 1998. Martínez, D. (eds.). CIEMAT, pp. 67-72, (1999a).
- Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; de las Nieves, F. J. "Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photodegradation efficiency". *Catalysis Today*, **54**, pp. 195-204, (1999b).

- Fernández-Ibáñez, P.; Malato, S.; de las Nieves, F. J. "Consumo lento de iones OH^- en la interfase semiconductor/electrolito. Punto de carga nula de una suspensión de TiO_2 comercial". *VI Reunión Nacional de Materiales*, Sociedad Española de Materiales (SEMAT). San Sebastián, España. Com. D0920. 22-24 Junio, (1999c).
- Fernández-Ibáñez, P.; de las Nieves, F.J.; Malato, S. "Titanium dioxide/electrolyte solution interface: electron transfer phenomena". *J. Colloid Interf. Sci.*, **227**, pp. 510-516, (2000a).
- Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; de las Nieves, F.J. "Pilot-plant scale separation and reuse of TiO_2 photocatalyst in degrading reactions". *Entropie*, **228**, pp. 22-26, (2000b).
- Fernández-Nieves, A.; Richter, C.; de las Nieves, F.J. "Sedimentación de Partículas de TiO_2 en el campo de la Detoxificación Solar". *Anal. Fis.*, **94**(2), pp. 84-88, (1998a).
- Fernández-Nieves, A.; de las Nieves, F.J. "The TiO_2 /electrolyte solution interface: calculation of ξ potential using non-equilibrium theories". *J. Non-Equil. Thermodyn.* **23**, pp. 45-61, (1998b).
- Fernández-Nieves, A.; Richter, C.; de las Nieves, F.J. "Point of zero charge estimation for a TiO_2 / water interface". *Progr. Colloid Polym. Sci.* **110**, 21-24, (1998c).
- Fernández-Nieves, A.; de las Nieves, F.J. "The role of ξ potential in colloidal stability of different TiO_2 /electrolyte solution interfaces". *Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* **148**, pp. 231-243, (1999).
- Funken, K.-H.; Sattler, C.; Milow, B.; de Oliveira, L.; Blanco, J.; Fernández, P.; Malato, S.; Brunotte, M.; Dischinger, N.; Tratzky, S.; Musci, M.; de Oliveira, J.C. "A comparison of prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLARDETOX technology". *Wat. Sci. Technol.* **44**(5), pp. 271-278, (2001).
- García Calvo, E.; Fernández-Alba, A.R.; Rodríguez, R. "Alternativas técnicas para la eliminación de plaguicidas en el medio ambiente". IV Seminario Internacional sobre Residuos de Plaguicidas. Libro de Resúmenes del Congreso. Almería, 25-26 noviembre, (1996).
- Goswami, D.; "Engineering of Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes". *Advances in Solar Energy*. Vol. 10, pp. 165-209. (1995).
- Malato, S.; Blanco, J.; Campos, A. Carrión, A. "Solar Photocatalytic Treatment of Waste Water from the Ultrafiltration System of Cataphoresis Process (Painting Plant of Car Assembly Factory)". PSA. Informe Restringido para Ford España S.A., (1999a).

- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M.I. "Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewater. Application to pesticide containers recycling". *Water Sci. Technol.* **40**(4-5), pp. 123-130, (1999b).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M.I. "Photocatalytic decontamination of wastewater from the rinsing of pesticide containers". *J. Phys. IV*, Vol. **Pr 3**, pp. 272-282, (1999c).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Fernández, P.; Maldonado, M. I. "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: oxamyl". *Solar En. Mat. and Solar Cells* **64**, pp. 1-14, (2000a).
- Malato, S.; Blanco, J.; Fernandez-Alba, A. R.; Agüera, A. "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin". *Chemosphere* **40**, pp. 403-409, (2000b).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Maldonado, M. I. "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling". *Appl. Catal. B: Environ* **25**, pp. 31-38, (2000c).
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A. "Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers". *Appl. Catal. B: Environ.* **28**, pp. 163-174, (2000d).
- Malato, S.; Maldonado, M.I.; Blanco, J. "Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar". CIEMAT, 188 páginas, (2001).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B: Environ.* **37**, pp. 1-15, (2002a).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Fernández, P.; Cáceres, J.; Trincado, P.; de Oliveira, J. C.; Vincent, M. "New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results". *Chemosphere* Vol. **47**, pp. 235-240, (2002b).
- Muszkat, L.; Bir, L.; Feigelson, L. "Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters". *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry* **87**, pp. 85-88, (1995).
- O'Brien & Gere Engineers, Inc. "Innovative Engineering Technologies for Hazardous Waste Remediation". *International Thomson Publishing Inc.*, (1995).
- Parra, S.; Sarria, V.; Malato, S.; Péringer, P.; Pulgarin, C. "Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant

- herbicidas: metobromuron and isoproturon". *Applied Catalysis B: Environmental*, **27**, pp. 153–168, (2000).
- Pulgarin, C; Invernizzi, M.; Parra, S.; Sarria, V.; Polania, R.; Péringier, P. "Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants". *Catalysis Today*, **54**, pp. 341-352, (1999).
- Radian Corporation. "Conceptual Design Report for the Mobile Solar Detoxification Unit – Draft Report". *Solar Energy Research Institute*. Denver, CO, 1991.
- Rodacy, P.J.; Leslie, P.K.; Prairie, M.R.; Stange, B.; Showalter, S.; Renschler, C.L.; White, C.A.; Buss, R.; Sierka, R.; Bryant, C. "Destruction of Explosives in Groundwater and Process Water Using Photocatalytic and Biological Methods". *SANDIA REPORT*. SAND96-0929 I UC-801. April, (1996).
- Roy Parages, L. "Envases: últimos acontecimientos". *Phytoma*, N° 130, pp. 79, (2001).
- Uclés-Aguilera, D.; Guerrero, J.; García, R.; Gayán, P.; Cano, J.C. " Informe económico de la provincia de Almería 1998". Instituto Cajamar, (1999).
- Vidal, A.; Trincado, P.; Jerez, M.; Vincent, M.; Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P. "Oxidación Solar Fotocatalítica. Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados". *Ingeniería Química*, N° **375**, pp. 161-165, (2001).
- Vincent, M. "Engineering of Solardetox pilot plant at Hidrocen factory". Ecosystem S.A. Proyecto SOLARDETOX: Informe de progreso, (1999).

Capítulo 8

ANÁLISIS ECONÓMICO

8.1 ESTIMACIÓN DE COSTES DE PLANTAS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR PARA EL TRATAMIENTO DE CONTAMINANTES EN AGUA

El coste siempre resulta un elemento clave cuando se considera la viabilidad de cualquier tipo de tecnología innovadora. En este sentido, los procedimientos comerciales habituales indican que cualquier nueva tecnología debe aportar importantes reducciones en los costes del proceso sobre otras tecnologías competitivas, o bien, contribuciones técnicas significativas, para poder proceder con éxito a su comercialización [Nepcco Env. Systems, 1997]. En el caso de los procesos de Fotocatálisis Solar, parece claro que su principal contribución es el valor añadido medioambiental que proporciona la utilización de la energía solar para solucionar problemas de contaminación ambiental que hasta ahora no están resueltos, bien por ser tremendamente costosos o bien por no ser técnicamente viables [Comisión Europea, 2000a; 2000b].

En cualquier caso, con respecto a las instalaciones de fotocátalisis solar para el tratamiento de contaminantes en agua, resulta especialmente evidente que la estimación del coste de un determinado tratamiento va a resultar determinante para su posible implementación práctica. Las estimaciones que al respecto se realizan en este Capítulo, relativas a los principales factores que influyen en el coste final instalado, los costes de operación y los costes de tratamiento, están basadas en la planta de fotocátalisis solar previamente descrita en la Sección (7.4) y en otros estudios relacionados [Ollis, 1988; Serpone y *col.*, 1993; Goswami y *col.*, 1997]. Asimismo, las estimaciones que se realizan en este Capítulo se corresponden con la información disponible después de la realización de un estudio de viabilidad sobre una problemática concreta, momento en el que resulta de

especial utilidad el conocer una estimación del coste correspondiente. El Coste Total de la Inversión, al igual que en cualquier otro proyecto de ingeniería, incluye todos los costes asociados con el diseño, la construcción y puesta en marcha de la instalación. Sin embargo, se asume que los servicios normales de la instalación, tales como agua, electricidad, etc., están disponibles en la ubicación del montaje sin coste adicional. Asimismo, se supone siempre que el terreno está disponible sin ningún coste.

Los cuatro componentes principales del Coste de Inversión son los siguientes:

- Coste de Instalación. Este coste incluye el total de los equipos y componentes de la instalación, más el coste directo de mano de obra de su montaje. Los componentes principales de este coste son: la cimentación de hormigón, ingeniería civil, realización de conexiones a las redes de agua y electricidad, el campo de colectores solares CPC, tanques, distribuidores, tuberías, bombas, válvulas, estructuras soporte, sistema de control, instrumentación y equipos de medida, unidad de separación del catalizador, instalación eléctrica, etc.
- Costes Imprevistos del Proyecto: Puesto que el diseño general conceptual normalmente no puede incluir todos los detalles de un diseño específico, en el momento que se está considerando correspondiente al estudio de viabilidad, el coste final de la inversión campo está necesariamente incompleto si se considera únicamente el coste de la instalación. Debido a ello, y para tener en cuenta cualquier posible coste no identificado, es recomendable considerar una partida para imprevistos o contingencias, que suele oscilar entre el 10% y el 20% del Coste de Instalación, dependiendo del grado de definición del diseño [Ulrich, 1984]. La suma del Coste de Instalación y los Costes de Imprevistos es el Coste Total.
- Coste de la Ingeniería del Sistema y Montaje. Este coste incluye el diseño completo del sistema y la integración de las diferentes instalaciones existentes, la definición de las especificaciones necesarias para la adquisición de los diferentes componentes, la planificación, la dirección del proyecto, el montaje y, finalmente, la formación de los operadores y el soporte técnico posterior. Los costes de ingeniería se estiman normalmente en el 50% de la suma de Coste de Instalación más los Imprevistos.
- Coste de Repuestos. Aparte de todos los costes considerados en los apartados anteriores, es altamente recomendable añadir un 0,5% del Coste de Instalación como partida para repuestos de los principales componentes a instalar.

La suma del Coste de Instalación, el Coste de Imprevistos, el Coste de Ingeniería y el Coste de Repuestos es el Coste de Inversión. En el caso de las aplicaciones de fotocatalisis

solar se podría añadir, además, el coste del estudio previo de viabilidad. Sin embargo, este coste no ha sido considerado aquí, debido a que la extensión y profundidad de este estudio va a depender siempre de múltiples factores, específicos para cada situación, que resultan difíciles de estimar.

La Tabla (8.1) muestra el coste de una instalación de fotocátalisis solar basada en colectores CPC, para diferentes tamaños de la misma (diferente superficie del campo de colectores solares). Como se ha indicado previamente, estos costes están basados en la planta descrita en la Sección (7.4), extrapolando los valores de los costes directos obtenidos en la misma [Blanco y col., 2000]. Otras experiencias [Kenneth y col., 1991; O'Neill y col., 1992; Enzweiler y col., 1994]; y estudios relacionados [Link y Turchi, 1991; Kelly y De Laquil, 1992; Turchi y Mehos, 1992; Selzer y Crittenden, 1995] también han sido considerados.

Área de Colectores CPC (m ²)	100	200	300	500	1,000	10,000
Control, bombas e instrumentación	20.221	23.228	25.190	27.900	32.048	50.793
Circuito hidráulico (depósitos, tuberías, válvulas, distribuidores, accesorios, soportes, etc.)	14.647	22.201	28.315	38.471	58.311	232.139
Sistema de separación y recuperación del catalizador	2.314	3.507	4.473	6.078	9.212	36.673
Campo de colectores solares CPC incluyendo los reactores tubulares	21.220	42.440	63.660	106.100	168.556	1.338.891
Cimentaciones e ingeniería civil	6.025	12.050	18.075	30.125	60.250	602.500
Transporte de equipos y material	601	911	1.162	1.579	2.393	9.525
COSTE DE INSTALACIÓN TOTAL	65.028	104.337	140.875	210.251	330.770	2.270.522
Coste por m² de CPC (€/ m²)	650	522	470	420	331	227

Tabla 8.1.- Coste de Inatación estimado de una planta de Fotocatálisis Solar. Valores indicados en €

Además del Coste de Instalación, el segundo factor determinante en el Coste de Tratamiento es el Coste de Operación. Este Coste de Operación debe incluir todos los costes relativos al personal, más los costes de todos los materiales y equipos necesarios para la operación y mantenimiento de la instalación, incluyendo los costes de productos químicos, agua, electricidad, etc. A continuación se analizan estos costes para el caso concreto de las instalaciones de fotocátalisis solar.

- Costes de Personal. Para estimar estos costes se considera que las necesidades de personal son linealmente dependientes del tamaño de la instalación y que las plantas de fotocátalisis solar van a operar 7 días a la semana y 52 semanas al año. Con estas hipótesis de partida las necesidades de personal, para la operación de una planta solar de 500 m², se estima que sean de 0,1 hombre por año, ya que la planta va a estar completamente automatizada. También, debido a la simplicidad de los colectores CPC, las necesidades de personal para el mantenimiento de la instalación se estima en el equivalente de 0,25 hombres/año; esta dedicación va a ser debida, principalmente, a la realización de limpiezas periódicas.
- Costes de Materiales Fungibles para Mantenimiento. Los costes anuales de fungibles de mantenimiento van a ser consecuencia, fundamentalmente, de repuestos para equipos mecánicos, eléctricos y de instrumentación. Este coste puede considerarse equivalente al 2% del Coste de Instalación. Se asume que la vida media de los CPC, con los tubos reactores incluidos, es la misma que la vida media del resto de equipos de la instalación.
- Coste de Electricidad. Aunque la instalación consume electricidad para el sistema de control, la instrumentación, el alumbrado, etc., el consumo más importante, con una significativa diferencia (alrededor de 90%), es debido a las bombas del sistema principal para impulsar el agua por el campo de colectores CPCs. La media del consumo anual de esta energía es difícil de estimar por m³ de agua tratada, ya que la razón entre el volumen total tratado y el tamaño de la planta depende directamente de la naturaleza de los contaminantes. Este consumo puede estimarse más fácilmente como una función del tamaño del campo solar, ya que este determina la pérdida de carga en el circuito hidráulico y, consecuentemente, las especificaciones de la bomba. En vista de esto, el consumo energético anual puede estimarse en un factor que va a oscilar entre 40 y 80 kWh por m² de campo solar instalado.
- Coste de Productos Químicos para la operación del sistema. Aunque uno de los principales factores que va a determinar, normalmente, el coste de operación del sistema es la adquisición de productos químicos, es muy difícil dar una estimación de dicho coste ya que va a depender fuertemente de cada proceso de tratamiento específico. En este sentido, los productos consumibles utilizados por los procesos de Foto-Fenton son completamente diferentes de los utilizados por los procesos de TiO₂. También va a influir de forma importante la naturaleza y la composición del agua residual, que puede hacer necesaria la inclusión de algún pre o post tratamiento, con productos químicos específicos en cada caso. Como conclusión, para este apartado

debe analizarse en detalle cada caso particular. Se presentan dos ejemplos al respecto en la Sección (8.2).

La suma de los Costes de Personal, Fungibles de mantenimiento, Electricidad y Productos Químicos, determina es el Total del Coste de Operación del sistema de Fotocatálisis Solar. Para obtener el Coste Anual del Tratamiento, por m^3 de agua tratada, se utiliza el Coste de Instalación mediante la conversión de este en el Coste Anual Normalizado (*Annual Levelized Cost*). Para ello se multiplica el Coste Anual de Tratamiento por el Factor de Interés Fijo (FIF, *Fixed Charge Rate*) que se obtiene mediante el cálculo de todos los gastos fijos, excluyendo la operación, para la vida estimada de la planta de fotocatálisis, y sumando los Costes de Operación anuales (Ec. 8.1) [Bechtel Corp, 1991; Coade Eng.; 1983 Ulrich, 1984;]

$$\text{Coste Anual Normalizado} = \text{Coste de Inversion} \times \text{FIF} + \text{Costes de Operacion} \quad (8.1)$$

Una vez obtenido este Coste Anual Normalizado, el Coste de Tratamiento vendrá dado por el cociente entre el primero y el volumen anual de agua tratado (Ec. 8.2).

$$\text{Coste de Tratamiento} (\text{€} / m^3) = \frac{\text{Coste Anual Normalizado}}{\text{Volumen Tratado Anual}} \quad (8.2)$$

El Factor de Interés Fijo (FIF) representa el ingreso equivalente que debe generarse anualmente para equilibrar todos los gastos que son consecuencia del capital invertido en la instalación. El FIF es normalmente igual a la suma de los intereses del capital invertido, impuestos, depreciación, seguros, etc. [Bechtel Corp, 1991; O'Brien & Gere Eng., 1995]. En el caso de las instalaciones de Fotocatálisis Solar, se puede asumir una vida media de la instalación de 12 años y considerar un período de depreciación de 10 años. Con estos datos, si se considera, como ejemplo, que la planta está financiada con un préstamo concedido a un interés del 5% y que los gastos anuales debidos a los impuestos, seguros, etc, representan el 2% del Coste de Instalación, se obtiene un FIF del 17% ($0,1 + 0,05 + 0,02$). En el siguiente apartado de detallan dos ejemplos sobre cómo utilizar esta metodología.

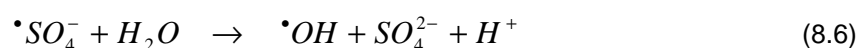
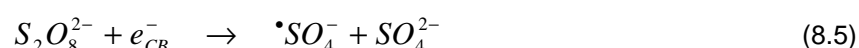
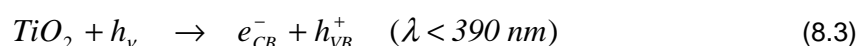
8.2 EJEMPLOS DE ESTIMACIÓN DE COSTES DE TRATAMIENTO

En esta Sección se indican dos ejemplos ilustrativos de estimación del coste de tratamiento de dos instalaciones de fotocatálisis, una basada en el proceso de TiO_2 y la otra basada en el proceso de Foto-Fenton, utilizando la metodología descrita en la Sección (8.1).

El objeto perseguido es el de ilustrar dicha metodología. Las hipótesis de partida, en cada caso, corresponderían a los datos obtenidos en un supuesto estudio de viabilidad [Blanco y Malato, 2001]. En ambos casos se supone un Factor de Interés Fijo del 17%, considerando los supuestos indicados en el último párrafo de la Sección anterior.

8.2.1 Estimación de costes de Planta de Fotocatálisis Solar basada en el proceso TiO₂-Peroxodisulfato

Hipótesis de partida: se ha estimado que para el tratamiento anual 6,000 m³ de agua residual contaminadas con residuos de plaguicidas, utilizando un sistema fotocatalítico TiO₂-Peroxodisulfato (Ecs. 8.3 a 8.6), es necesaria una planta de fotocatalisis solar de 300-m² de colectores CPC. Se estima que la planta está situada en una localización geográfica que permite operar la misma 3.000 horas anuales.



Para realizar la estimación del coste de tratamiento de esta instalación se realizan las consideraciones indicadas en las Tablas (8.2), (8.3) y (8.4). Los Costes de Inversión serían los siguientes:

A	Coste de Instalación	Dato obtenido directamente de la Tabla 8.1 (300 m ² de área de apertura de campo solar de colectores CPC)	140.875 €
B	Imprevistos	Se considera un valor del 15% del Coste de Instalación	21.131 €
C	Ingeniería y puesta en marcha	50% de A + B (Coste de Instalación + Imprevistos)	81.003 €
D	Repuestos	0,5% de A + B (Coste de Instalación + Imprevistos)	8.100 €
E	Coste de Inversión	A+B+C+D	251.109 €

Tabla 8.2.- Coste de Inversión estimado para una planta de Fotocatálisis Solar de 300 m² de colectores CPC y operando con el proceso TiO₂-Peroxodisulfato

Y los Costes de Operación [Blanco y col., 1996; Blanco y col., 1999]:

F	Costes de Personal	Se consideran unos requerimientos de personal de 0,25 hombres/año, con un coste de 20.000 €/ hombre-año	5.000 €
G	Coste de repuestos de mantenimiento	Se estima un 2% de A+B (Coste de Instalación + Imprevistos).	3.240 €
H	Electricidad	Se estima un consumo eléctrico medio de 5 kW para toda la instalación, luego las 3.000 horas de operación anuales consumirán 15.000 kWh de electricidad. Se considera un coste de la electricidad de 0,1 €/kWh.	1.500 €
I	Consumibles (productos químicos)	El catalizador, TiO ₂ , va a ser usado en una concentración de 200 mg L ⁻¹ y se considera que va a ser reusado 10 veces. Esto significa un consumo de 120 kg por año. Peroxodisulfato (Na ₂ S ₂ O ₈ , Peso Molecular = 238) va a ser utilizado en concentraciones entre 5 y 10 mM, con un consumo promedio estimado por ciclo de tratamiento de 15 mM. Esto significa 21.420 kg por año. Hidróxido sódico (NaOH, en solución al 50%; Peso Molecular = 40) se usará para el ajuste de pH y la neutralización del agua tratada. El consumo anual se estima en 4.800 kg.	1.080 € 53.550 € 1.344 €
J	Coste de Operación	F+G+H+I	65.714 €

Tabla 8.3.- Costes de Operación estimados para una planta de Fotocatálisis Solar de 300 m² de colectores CPC y operando con el proceso TiO₂-Peroxodisulfato

K	Coste Anual Normalizado	E x FIF + J (Ec. 8.1)	108.402 €
L	Coste Anual de Tratamiento	K es dividido por 6.000, volumen anual tratado	18,0 €/m³

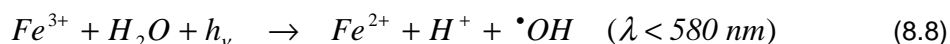
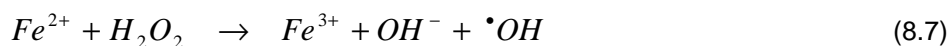
Tabla 8.4.- Estimación del Coste anual de Tratamiento para una planta de Fotocatálisis Solar de 300 m² de colectores CPC y operando con el proceso TiO₂-Peroxodisulfato

Con los datos de las dos tablas anteriores, el Coste de Tratamiento, considerando un periodo de depreciación de la instalación de 10 años y un FIF del 17%, es el indicado en la Tabla (8.4). Es importante tener en cuenta que una reducción, por ejemplo, de 4 puntos en el FIF (es decir, desde 0,17 hasta 0,13) tiene una repercusión en el Coste Anual de Tratamiento mayor que la que supondría una reducción del 50% en el coste del Campo de Colectores Solares. También es significativo destacar el hecho de que alrededor del 50% del Coste anual de Operación es debido al coste del peroxodisulfato, por lo que una

reducción del precio del mismo también puede afectar significativamente al Coste de Tratamiento. En este sentido, debe tenerse en cuenta que este tipo de consumibles adicionales (tales como el peroxodisulfato o algún otro posible oxidante alternativo) pueden no ser necesariamente suponer una mejora económica para una aplicación específica de fotocátalisis con TiO₂. Es decir, que el incremento de coste que conlleva no se justifica con la mejora en la eficiencia del proceso fotocatalítico [Blanco y Malato, 1996]. Una eficiencia menor supondría un campo de colectores mayor pero no sería necesario utilizar peroxodisulfato. Aquí se demuestra una vez más la necesidad del estudio previo de viabilidad, ya que el uso del peroxodisulfato puede no ser razonable en muchos casos.

8.2.2 Estimación de costes de Planta de Fotocatálisis Solar basada en el proceso de Foto-Fenton

Al igual que en el caso anterior, tras la realización de un Estudio de Viabilidad, se ha determinado que para poder tratar anualmente 6.000 m³ de aguas residuales contaminadas con residuos de plaguicidas mediante Fotocatálisis Solar se requiere un campo de de 200 m² de colectores CPC. El método a utilizar, en este caso, va a ser el empleo de los reactivos de Fenton (H₂O₂ y Fe²⁺) irradiados en el rango UV-A (método de Foto-Fenton), según se indica en las Ecs. (8.7) y (8.8). Se consideran igualmente 3.000 horas de operación al año.



El Coste de la Inversión sería, en este caso, el siguiente:

A	Coste de Instalación	Dato obtenido directamente de la Tabla 8.1 (200 m ² de área de apertura de campo solar de colectores CPC)	104.337 €
B	Imprevistos	Se considera una posibilidad de contingencias no previstas equivalente al 12% del Coste de Instalación (al ser una instalación menor que en el caso anterior)	12.520 €
C	Ingeniería y puesta en marcha	50% de A + B (Coste de Instalación + Imprevistos)	58.429 €
D	Repuestos	0,5% de A + B (Coste de Instalación + Imprevistos)	5.843 €
E	Coste de Inversión	A+B+C+D	181.129 €

Tabla 8.5.- Coste de Inversión estimado para una planta de Fotocatálisis Solar de 200 m² de colectores CPC y operando con el proceso de Foto-Fenton

Y los Costes de Operación, al igual que antes, serán los siguientes [Spacek y col., 1995; Rupert y Bauer, 1994]:

F	Costes de Personal	Se consideran unos requerimientos de personal de 0,20 hombres/año, con un coste de 20.000 €/ hombre-año	4.000 €
G	Coste de repuestos de mantenimiento	Se estima un 2% de A+B (Coste de Instalación + Imprevistos).	2.337 €
H	Electricidad	Se estima un consumo eléctrico medio de 4 kW para toda la instalación, luego las 3.000 horas de operación anuales consumirán 12.000 kWh de electricidad. Se considera un coste de la electricidad de 0,1 €/kWh.	1.200 €
I	Consumibles (productos químicos)	El catalizador, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Peso Molecular = 278), va a ser utilizado en una concentración de 1mM, lo que significa un total de 1.668 kg por año. Dado su bajo coste, se considera que el catalizador recuperado no es reutilizado. Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2 ; en solución al 30%), del que se estima un consumo medio por ciclo de tratamiento de 33,75 mM. Dado que su Peso Molecular es 34, la cantidad que será requerida anualmente es de 22.950 kg. Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , al 98%; Peso Molecular = 98), para ajuste inicial de pH. La concentración media de utilización es de 1 mM (pH \approx 3), lo que se estimada un consumo anual de 580 kg. Hidróxido sódico (NaOH, en solución al 50%; Peso Molecular = 40) para el ajuste de pH y neutralización del agua tratada y sedimentación de Fe. El consumo anual se estima en 3.036 kg.	549 € 17.442 € 180 € 849 €
J	Coste de Operación	F+G+H+I	26.557 €

Tabla 8.6.- Costes de Operación estimados para una una planta de Fotocatálisis Solar de 200 m² de colectores CPC y operando con el proceso de Foto-Fenton

Con estos datos y considerando, también al igual que en el caso anterior, un periodo de depreciación de la instalación de 10 años y un FIF del 17%, el Coste de Tratamiento será el siguiente:

K	Coste Anual Normalizado	$E \times \text{FIF} + J$ (Ec. 8.1)	57.349 €
L	Coste Anual de Tratamiento	K es dividido por 6.000, volumen anual tratado (Ec. 8.2)	9,5 €/m³

Tabla 8.7.- Estimación del Coste anual de Tratamiento para una una planta de Fotocatálisis Solar de 200 m² de colectores CPC y operando con el proceso de Foto-Fenton

Se pueden añadir dos comentarios adicionales para el caso de este ejemplo:

- Si se considera un periodo de depreciación de 20 años en vez de 10 (es decir una mayor vida de la misma y, por lo tanto, una menor amortización anual), el FIF se reduciría al 12%, lo que implicaría una significativa reducción en el coste de tratamiento que pasaría a ser de 8,0 €/m³ en el ejemplo considerado (reducción del coste del 16%).
- Los Costes de Operación suponen una parte muy significativa del coste total de tratamiento del agua. Sin embargo, su reducción resulta muy difícil debido, por un lado, a la baja capacidad de tratamiento de los procesos fotocatalíticos y, por otro, a que los costes de los productos químicos consumibles van a ser siempre proporcionales al volumen de agua tratada.

Dos ejemplos adicionales, que pueden ser encontrados en la literatura científica, del coste de tratamiento de aguas conteniendo contaminantes persistentes mediante tecnología Solar Fotocatalítica son los siguientes:

- Tratamiento de agua subterránea contaminada por tricloroetileno (TCE) en Livermore (California, USA). La capacidad media de tratamiento del experimento fue de 4,4 L/s, con un caudal máximo de 30 L/s; la concentración de entrada del agua era de 0,4 mg L⁻¹ de TCE (400 ppb) y máxima concentración de salida resultó 0,005 mg L⁻¹ (5 ppb). El coste total de tratamiento, considerando una escala industrial, que se obtuvo fue de 4,07 USD/m³ [Glatzmaier, 1992; Mehos y col., 1994].
- Estudio realizado para el tratamiento de agua subterránea en Rocky Flats, localización próxima a Boulder (Colorado, USA). El estudio consideraba el tratamiento de un volumen anual de 2.246 m³, con un caudal máximo de 6,3 L/s. El coste de tratamiento del agua se estimó en 10,57 USD/m³. [Bechtel Corp., 1991]. Este coste se encontraba fuertemente dominado por el costoso sistema requerido de pre-tratamiento para tratar componentes inorgánicos específicos presentes en el agua de Rocky Flats.

8.3 GENERACIÓN ELÉCTRICA DE FOTONES ULTRAVIOLETA

Un aspecto importante a tener en cuenta a la hora de realizar un análisis económico y de costes de los sistemas de Fotocatálisis Solar para la degradación de contaminantes en agua, es la determinación del umbral a partir del cual la captación de fotones procedentes de la radiación solar resulta económicamente más ventajosa que la generación de los mismos mediante electricidad.

Obviamente, cuando la disponibilidad de radiación solar útil sea pequeña, el uso de tecnologías solares no va a tener económicamente mucho sentido. Además, la determinación de este umbral de energía solar para procesos fotocatalíticos puede permitir una estimación de la viabilidad de una aplicación en una localización determinada, una vez conocida la disponibilidad de radiación solar.

Las lámparas eléctricas ultravioleta están habitualmente disponibles en el mercado para una gran variedad de aplicaciones, tales como alumbrado, procesado de alimentos, tratamientos médicos, bronceado, secado de lacas, procesos de síntesis fotoquímica, fotopolimerización, atracción de insectos, etc. [Turchi y Link, 1991]. Igualmente, estas mismas lámparas, pueden también utilizarse en procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes.

De los diferentes tipos de lámparas eléctricas existentes, uno de los más fácilmente adaptables para la producción de fotones UV, lo constituyen las lámparas fluorescentes de mercurio a baja presión (el mismo tipo de tubo fluorescente comúnmente utilizado en iluminación).

Estas lámparas están basadas en la generación de un arco eléctrico a través de una cámara sellada que contiene vapor de mercurio, cuyo resultado es la generación de una radiación casi monocromática, centrada en una longitud de onda de 254 nm. Esta radiación es absorbida por una capa situada en la pared interior del tubo y compuesta básicamente de fósforo, produciendo a su vez una radiación fluorescente que, dependiendo de la capa, puede ajustarse en principio casi a cualquier espectro [Schertz y col., 1992].

Al igual que para cualquier lámpara de arco, los tubos fluorescentes necesitan un balasto para aportar el voltaje y la corriente apropiadas para poder arrancar. Como se ha indicado anteriormente, varios estudios han demostrado que estas lámparas son la forma más fácil, sencilla y económica para generar fotones UV, existiendo diversos equipos comerciales que las han implementado para llevar a cabo procesos fotocatalíticos, principalmente basados en TiO_2 (Fig. 8.1).

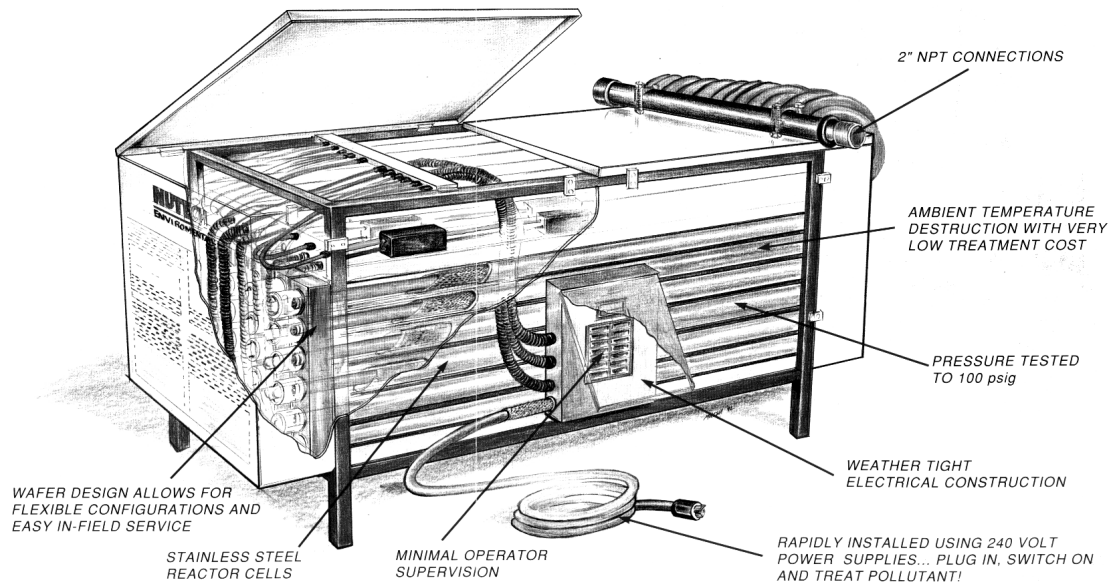


Figura 8.1.- Dispositivo comercial para tratamiento fotocatalítico, mediante TiO_2 , de agua contaminada basado en el uso de tubos fluorescentes generadores de luz UV

Otro tipo de lámpara es la usada habitualmente para aplicaciones germicidas. Básicamente es el mismo principio, pero la luz generada a 254 nm sale directamente al exterior a través de un cristal transparente, prescindiendo de la capa fosforescente indicada anteriormente. Dado que a esta longitud de onda le corresponde una elevada energía, el resultado es la generación de una baja cantidad de fotones, por lo que no resultan eficientes para aplicaciones fotocatalíticas.

Otro tipo de lámparas son las de mercurio de media y alta presión; estas son similares a las de baja presión pero con la diferencia de que, cuanto mayor es la presión, se genera una mayor intensidad de radiación y se tiende a desplazar el espectro de la luz generada hacia el visible. Finalmente se tienen las lámparas de haluros metálicos, como es el caso de las lámparas de sodio a alta presión, y las lámparas incandescentes que, en ambos casos, no pueden ser utilizadas para la producción de luz UV.

La Fig. (8.2) muestra los espectros de emisión de dos lámparas típicas fluorescentes de 40 W, de vapor de mercurio de baja (UVB-313 y UVA-340), con espectros de emisión dominantes centrados, respectivamente, en 313 y 340 nm [Blanco y Malato, 1994]. Según datos del fabricante (QUV), el rendimiento medio de generación de fotones UV inicial de estas lámparas oscila entre el 25% y 30%, con un rendimiento medio a lo largo de la vida de la misma de alrededor de 20%. Igualmente, también según datos del fabricante, la vida media de este tipo de lámparas está en torno a las 20.000 horas.

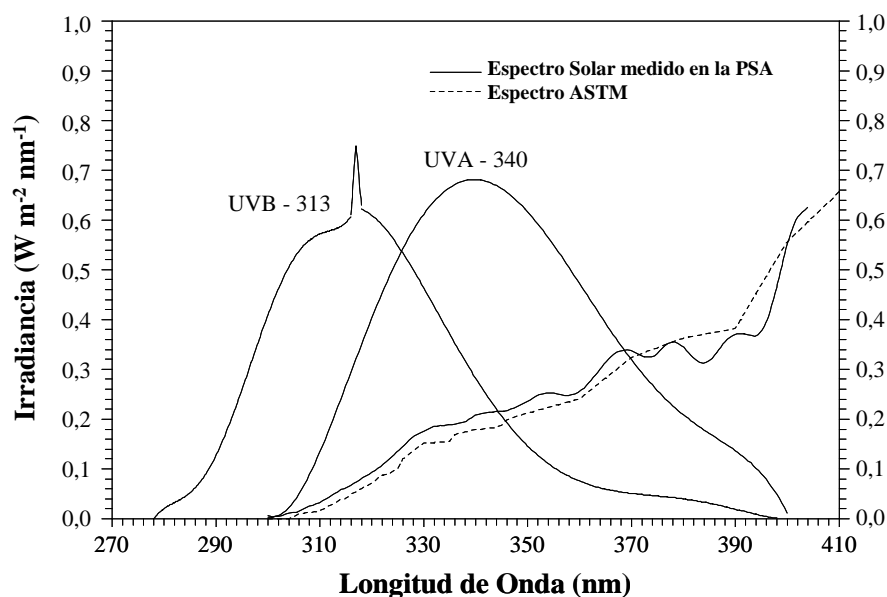


Figura 8.2.- Espectros UV solar estandar ASTM y medido en la PSA (radiación 25 W_{UV} m⁻²) y espectros de dos lámparas fluorescentes de mercurio a baja presión QUV de 40 W (UVB-313 y UVA-340)

Con los datos anteriores, y los espectros de la Fig. (8.2), resulta sencillo obtener la equivalencia entre lámpara UV y sistemas solares. Como ejemplo, se puede calcular cuantas lámparas fluorescentes UV estándar de 40 W son equivalentes a una de planta solar de 500 m² de colectores CPC operando mediante TiO₂, considerando una radiación global UV anual disponible de 20 W m⁻². La realización de este cálculo va a permitir desarrollar la metodología de comparación para la determinación del umbral de rentabilidad económica de la tecnología solar [Turchi y Link, 1991; Schertz y col., 1992; Bolton y col., 1995]. No se consideran los rendimientos respectivos (tanto del sistema solar como del de lámparas) de conducción de los fotones al interior del reactor fotoquímico. Para poder realizar la comparación anterior, se debe calcular el número de fotones UV útiles captados por la instalación solar, que debe ser equivalente a los generados por la instalación eléctrica. En el caso de la planta solar, este parámetro puede obtenerse directamente del espectro solar estandar ASTM (asumiendo una distribución espectral constante) utilizando la Ec. (8.9) [Curcó y col., 1996].

$$N_{\Phi(E>3.2eV)} = 5,8 \cdot 10^{21} \bar{I}_{UVg} \left(\frac{\text{fotones}}{h \text{ m}^2} \right) \tag{8.9}$$

Donde:

- \bar{I}_{UVg} es la media anual de radiación UV global (W m⁻²).

- $N_{\Phi(E>3.2\text{ eV})}$ es el número de fotones con energía superior a 3.2 eV (equivalente a una longitud de onda menor o igual de 387 nm) por unidad de tiempo y superficie (energía de banda prohibida del TiO_2).

La cantidad total de fotones UV captados anualmente por la planta solar sería la indicada por la Ec. (8.10).

$$N_{UV} = N_{\Phi(E>3.2\text{ eV})} H_s S = 5,810^{21} \times 20 \times 3000 \times 500 = 1,74 \times 10^{29} \quad (8.10)$$

Donde:

- N_{UV} es el número total de fotones UV (con energía superior a 3.2 eV) captada anualmente por el campo solar de CPCs.
- H_s es el total anual de horas de operación de un sistema de fotocatalisis. Este valor depende de la situación geográfica, pero puede estimarse que oscilará entre 3.500 h (valor máximo aproximado para localizaciones situadas, generalmente, entre el ecuador y el paralelo 20) y 2.500 h (para localizaciones alrededor del paralelo 40, que puede considerarse la latitud máxima de aplicación factible de tecnologías solares). En el ejemplo que se está analizando, se considera una disponibilidad anual de 3.000 horas.
- S es el área de la superficie del campo de colectores (500 m^2 para este caso).
- \bar{I}_{UVg} es el valor medio anual de radiación UV global durante las 3.000 horas de operación estimadas. Por hipótesis de partida, este valor es de 20 W m^{-2} .

En el caso del sistema mediante lámparas, estas deben de generar el mismo número de fotones UV y que debe coincidir con el obtenido en la Ec. (8.10). El número de fotones generado mediante lámparas se puede obtener mediante la Ec. (8.11).

$$N_{UV} = 1,74 \times 10^{29} = \Phi_{PH} H_L N_L = 5,04 \times 10^{22} \times 8760 \times N_L \quad (8.11)$$

Donde:

- Φ_{PH} es el valor medio nominal del flujo fotónico de la lámpara. La información suministrada por los fabricantes normalmente sitúan este valor entre $1,3$ y $1,4 \times 10^{19}$ fotones por segundo (considerando lámparas UV de mercurio de baja presión con espectro de emisión centrado en 360 nm). En el caso de la Ec. (8.11), este dato ha sido convertido a número de fotones por hora, suponiendo un el valor máximo de $1,4 \times 10^{19}$ fotones por segundo.

- H_L es el total anual de horas de operación de un sistema de fotocátalisis basado en lámparas que, obviamente, será el año completo (8.760 horas).
- N_L es el número de lámparas del sistema.

Por lo tanto, resolviendo la ecuación (8.11), en el ejemplo considerado, el número equivalente de lámparas resulta ser: 394.

8.4 COMPARACIÓN DE COSTES ENTRE TECNOLOGÍAS SOLAR Y ELÉCTRICA PARA PROCESOS DE FOTOCATÁLISIS

A partir de este ejemplo de la Sección anterior, se puede obtener una ecuación general para estimar el número equivalente de lámparas electricas de cualquier tipo (Ec. 8.12) [Blanco y Malato, 2001]:

$$N_L = 5,8 \times 10^{21} \left(\frac{\bar{I}_{UVg}}{\Phi_{PH}} \right) \left(\frac{H_S}{H_L} \right) S \quad (8.12)$$

Basándose en las ecuaciones anteriores (Ecs. 8.9, 8.10, 8.11 y 8.12), el coste de la captación de fotones UV solares mediante CPCs puede ser comparado con el coste de la generación de la misma cantidad de fotones UV utilizando lámparas eléctricas. Esta comparación se ha realizado considerando las siguientes cantidades de fotones para su utilización en el proceso de fotocátalisis solar (mediante TiO_2):

- 10^{28} (1,E+28)
- 5×10^{28} (5,E+28)
- 10^{29} (1,E+29)
- 5×10^{29} (5,E+29)
- 10^{30} (1,E+30)

Utilizando las ecuaciones (8.9) y (8.10), el campo solar necesario, para diferentes valores posibles de media anual de radiación global UV (horizontal), puede ser calculado para captar las distintas cantidad de fotones previamente definidas. Una vez que se ha calculado el tamaño del campo solar, su coste puede ser estimado a partir de los datos de la Tabla (8.1), utilizando un ajuste polinomial de los valores de la misma.

Finalmente, una vez estimado el coste del campo solar, el coste anual puede ser calculado usando la Ec. (8.1), considerando un FIF del 17% como en los ejemplos anteriores

de la Sección (8.2), pero sin incluir los costes de operación. Esto es debido a que el único coste que interesa tener en cuenta es el de los colectores solares, incluyendo los tubos reactores, ya que son los únicos equipos relacionados con la captación de fotones UV. Los resultados, para cada una de las 5 cantidades de fotones consideradas, se muestran en las Tablas (8.8) a (8.12), donde las distintas variables indicadas son las mismas que las previamente descritas en la Sección (8.3).

I_{Uvg} media anual ($W_{UV} m^{-2}$)	Hs (horas)	S (m^2)	Coste de Inversión	Coste Anual (FIF = 17%)	Coste de captación de cada 10^{25} fotones
40	3.500	12	13.345 €	2.269 €	2,27 €
35	3.500	14	13.638 €	2.319 €	2,32 €
30	3.500	16	14.029 €	2.385 €	2,39 €
25	3.000	23	15.124 €	2.571 €	2,57 €
20	3.000	29	16.082 €	2.734 €	2,73 €
15	2.500	46	18.953 €	3.222 €	3,22 €
10	2.500	69	22.779 €	3.872 €	3,87 €
5	1.500	230	49.457 €	8.408 €	8,41 €

Tabla 8.8.- Coste anual estimado para la captación mediante CPCs de un total de 10^{28} fotones solares UV, para distintos valores de media anual de radiación solar UV (horizontal)

I_{Uvg} media anual ($W_{UV} m^{-2}$)	Hs (horas)	S (m^2)	Coste de Inversión	Coste Anual (FIF = 17%)	Coste de captación de cada 10^{25} fotones
40	3.500	62	21.550 €	3.663 €	0,73 €
35	3.500	70	23.013 €	3.912 €	0,78 €
30	3.500	82	24.963 €	4.244 €	0,85 €
25	3.000	115	30.419 €	5.171 €	1,03 €
20	3.000	144	35.187 €	5.982 €	1,20 €
15	2.500	230	49.457 €	8.408 €	1,68 €
10	2.500	345	68.404 €	11.629 €	2,33 €
5	1.500	1.149	198.524 €	33.749 €	6,75 €

Tabla 8.9.- Coste Anual estimado para la captación mediante CPCs de un total de 5×10^{28} fotones solares UV, para distintos valores de media anual de radiación solar UV (horizontal)

I_{UVg} media anual ($W_{UV} m^{-2}$)	Hs (horas)	S (m^2)	Coste de Inversión	Coste Anual (FIF = 17%)	Coste de captación de cada 10^{25} fotones
40	3.500	123	31.782 €	5.403 €	0,54 €
35	3.500	141	34.701 €	5.899 €	0,59 €
30	3.500	164	38.589 €	6.560 €	0,66 €
25	3.000	230	49.457 €	8.408 €	0,84 €
20	3.000	287	58.942 €	10.020 €	1,00 €
15	2.500	460	87.262 €	14.835 €	1,48 €
10	2.500	690	124.709 €	21.201 €	2,12 €
5	1.500	2.299	376.772 €	64.051 €	6,41 €

Tabla 8.10.- Coste Anual estimado para la captación mediante CPCs de un total de 10^{29} fotones solares UV, para distintos valores de media anual de radiación solar UV (horizontal)

I_{UVg} media anual ($W_{UV} m^{-2}$)	Hs (horas)	S (m^2)	Coste de Inversión	Coste Anual (FIF = 17%)	Coste de captación de cada 10^{25} fotones
40	3.500	616	112.712 €	19.161 €	0,38 €
35	3.500	704	126.990 €	21.588 €	0,43 €
30	3.500	821	145.945 €	24.811 €	0,50 €
25	3.000	1.149	198.524 €	33.749 €	0,67 €
20	3.000	1.437	243.928 €	41.468 €	0,83 €
15	2.500	2.299	376.772 €	64.051 €	1,28 €
10	2.500	3.448	546.036 €	92.826 €	1,86 €
5	1.500	11.494	1.479.332 €	251.486 €	5,03 €

Tabla 8.11.- Coste Anual estimado para la captación mediante CPCs de un total de 5×10^{29} fotones solares UV, para distintos valores de media anual de radiación solar UV (horizontal)

Para facilitar la interpretación de estas Tablas (8.8 a 8.12), se ha incluido una columna final adicional que indica el coste de captación de una unidad de 10^{25} fotones UV. Este coste es obviamente mayor cuanto menor es la radiación solar UV disponible, pero también va resultando menor cuanto mayor es la cantidad total de fotones que se quiere captar (es decir, cuanto mayor es el tamaño del campo solar), debido simplemente al factor de escala.

I_{UVg} media anual ($W_{UV} m^{-2}$)	Hs (horas)	S (m^2)	Coste de Inversión	Coste Anual (FIF = 17%)	Coste de captación de cada 10^{25} fotones
40	3.500	1.232	211.554 €	35.964 €	0,36 €
35	3.500	1.407	239.321 €	40.684 €	0,41 €
30	3.500	1.642	276.016 €	46.923 €	0,47 €
25	3.000	2.299	376.772 €	64.051 €	0,64 €
20	3.000	2.874	462.527 €	78.630 €	0,79 €
15	2.500	4.598	706.316 €	120.074 €	1,20 €
10	2.500	6.897	999.924 €	169.987 €	1,70 €
5	1.500	22.989	2.048.971 €	348.325 €	3,48 €

Tabla 8.12.- Coste Anual estimado para la captación mediante CPCs de un total de 10^{30} fotones solares UV, para distintos valores de media anual de radiación solar UV (horizontal)

Una vez estimado el coste de la captación de fotones mediante tecnología solar, hay que estimar el coste de su generación mediante lámparas para poder realizar la comparación [Blanco y Malato, 2001]. En el caso de la tecnología eléctrica las únicas diferencias van a estar en el sistema reactor, que lógicamente va a ser completamente diferente, en la instalación eléctrica, que también lógicamente va a ser más costosa en función de la potencia total instalada, y en el coste de la electricidad para generar los fotones UV necesarios. El resto de los componentes del sistema se puede asumir que van a ser los mismos, tanto en diseño como en coste. Utilizando la Ec. (8.11) se puede obtener directamente el número equivalente de lámparas necesarias para generar las mismas cantidades de fotones UV que las definidas al principio de la presente Sección (Tabla 8.13).

Número de fotones generados	Número de lámparas, tubos fluorescentes de mercurio de baja presión 40 W, necesarios
1.E+28 fotones	23 lámparas
5.E+28 fotones	113 lámparas
1.E+29 fotones	226 lámparas
5.E+29 fotones	1.132 lámparas
1.E+30 fotones	2.265 lámparas

Tabla 8.13.- Número de lámparas (40 W) necesarias para la generación de fotones UV

Con estos datos, y utilizando la Ec. (8.1) con un FIF de 17% al igual para los sistemas solares, se puede obtener el coste anual de generación de fotones UV mediante lámparas eléctricas (Tabla 8.14).

<i>Cantidad de fotones</i>		<i>1,00E+28</i>	<i>5,00E+28</i>	<i>1,00E+29</i>	<i>5,00E+29</i>	<i>1,00E+30</i>
<i>Número de lámparas</i>	Coste Unitario	23	113	226	1.132	2.265
Lámparas y accesorios	6,80	154 €	770 €	1.540 €	7.701 €	15.402 €
Coste del fotorreactor	100,00	2.265 €	11.325 €	22.650 €	113.249 €	226.499 €
A) COSTE DE INVERSIÓN	106,80	2.419 €	12.095 €	24.190 €	120.950 €	241.900 €
Electricidad (0,15 €/kWh)	52,56	1.190 €	5.952 €	11.905 €	59.524 €	119.048 €
Reposición de lámparas	2,98	67 €	337 €	675 €	3.373 €	6.746 €
Mano de obra	3,15	71 €	357 €	714 €	3.571 €	7.143 €
B) COSTES DE OPERACIÓN	58,69	1.329 €	6.647 €	13.294 €	66.468 €	132.937 €
COSTE TOTAL: A x FIF + B	76,85	1.741 €	8.703 €	17.406 €	87.030 €	174.060 €
Coste por unidad de 10 ²⁵ fotones UV		1,74 €	1,74 €	1,74 €	1,74 €	1,74 €

<i>Cantidad de fotones</i>		<i>1,00E+28</i>	<i>5,00E+28</i>	<i>1,00E+29</i>	<i>5,00E+29</i>	<i>1,00E+30</i>
<i>Número de lámparas</i>	Coste Unitario	23	113	226	1.132	2.265
Lámparas y accesorios	6,80	154 €	770 €	1.540 €	7.701 €	15.402 €
Coste del fotorreactor	200,00	4.530 €	22.650 €	45.300 €	226.499 €	452.997 €
A) COSTE DE INVERSIÓN	206,80	4.684 €	23.420 €	46840 €	234.199 €	468.399 €
Electricidad (0,15 €/kWh)	52,56	1.190 €	5.952 €	11.905 €	59.524 €	119.048 €
Reposición de lámparas	2,98	67 €	337 €	675 €	3.373 €	6.746 €
Mano de obra	3,15	71 €	357 €	714 €	3.571 €	7.143 €
B) COSTES DE OPERACIÓN	58,69	1.329 €	6.647 €	13.294 €	66.468 €	132.937 €
COSTE TOTAL: A x FIF + B	93,85	2.126 €	10.628 €	21.256 €	106.282 €	212.564 €
Coste por unidad de 10 ²⁵ fotones UV		2,13 €	2,13 €	2,13 €	2,13 €	2,13 €

Tabla 8.14.- Coste anual estimado para la generación de fotones UV mediante lámparas eléctricas, considerando un coste equivalente del reactor fotocatalítico de 100 € y 200 € por lámpara. Coste total considerado de la electricidad: 0.15 €/kWh. FIF = 17%

Obviamente, la principal ventaja del sistema eléctrico es su total disponibilidad, 24 horas al día. El coste de operación considerado en la Tabla (8.14) incluye la electricidad, la reposición de lámparas fundidas y la mano de obra necesaria para dicho reemplazamiento. Para obtener estos últimos valores se ha supuesto una vida media de 20.000 horas para las lámparas. Todos los costes se han supuesto linealmente dependientes del número de lámparas. A pesar de los diferentes estudios existentes [Blake y col., 1992; Turchi y col., 1993; Turchi y col., 1994; Nepcco Env. Systems, 1997], la principal incertidumbre existente a la hora de confeccionar la Tabla (8.14) ha sido la estimación del coste del reactor de un sistema fotocatalítico basado en lámparas. Resulta evidente que este va a ser necesariamente un componente costoso del sistema, ya que debe incluir tuberías, reflectores UV externos para evitar la pérdida de fotones, soportes, cableado e incluso, dependiendo de lo compacto que sea el sistema, un sistema de refrigeración. Como esto no puede estimarse con precisión, se han realizado los cálculos intentando cubrir un rango lo más completo posible, considerando un coste unitario de reactor bajo (100 €) y otro alto (200 €). Esto nos va a definir una franja de incertidumbre para el coste de los sistemas basados en lámparas.

La comparación entre la Tablas (8.8) a (8.12) con respecto a la Tabla (8.14), se encuentra resumida en la Fig. (8.3), que muestra el coste comparativo entre la tecnología solar y eléctrica para captar y generar fotones UV, respectivamente, considerando un coste elevado de la electricidad de 0,15 €/kWh. Repitiendo todo el proceso de la Tabla (8.14), pero considerando ahora un coste reducido de la electricidad de 0,05 €/kWh (en vez de los 0,15 €/kWh anteriores), se obtiene la Fig. (8.4). La realidad se considera que va estar a medio camino entre ambas gráficas, pero esto permite tener una referencia de los márgenes entre los que se van a mover los distintos costes. En estas Figuras (8.3) y (8.4) se han representado los costes solar y eléctrico de la generación de tres cantidades distintas de fotones ($1.E+29$, $5.E+29$, $1.E+30$), en función de la radiación UV global media, mediante interpolación de los datos obtenidos en las Tablas (8.8) a (8.12). Para el caso de la tecnología eléctrica, obviamente, esta resulta independiente de la radiación solar disponible. Las franjas de coste de esta tecnología se corresponden con los valores máximo y mínimo considerados de coste unitario del reactor (200 € y 100 €, respectivamente). Dado que la mayoría de las posibles aplicaciones de procesos fotocatalíticos van a estar en el rango que oscila entre 10^{29} y 10^{30} de demanda anual de fotones UV, estas gráficas nos permiten estimar el valor umbral a partir del cual el uso de tecnología solar va a tener sentido económico frente a la generación eléctrica de fotones, para unas condiciones de contorno determinadas (coste de electricidad, radiación UV disponible y cantidad anual de fotones UV requerida).

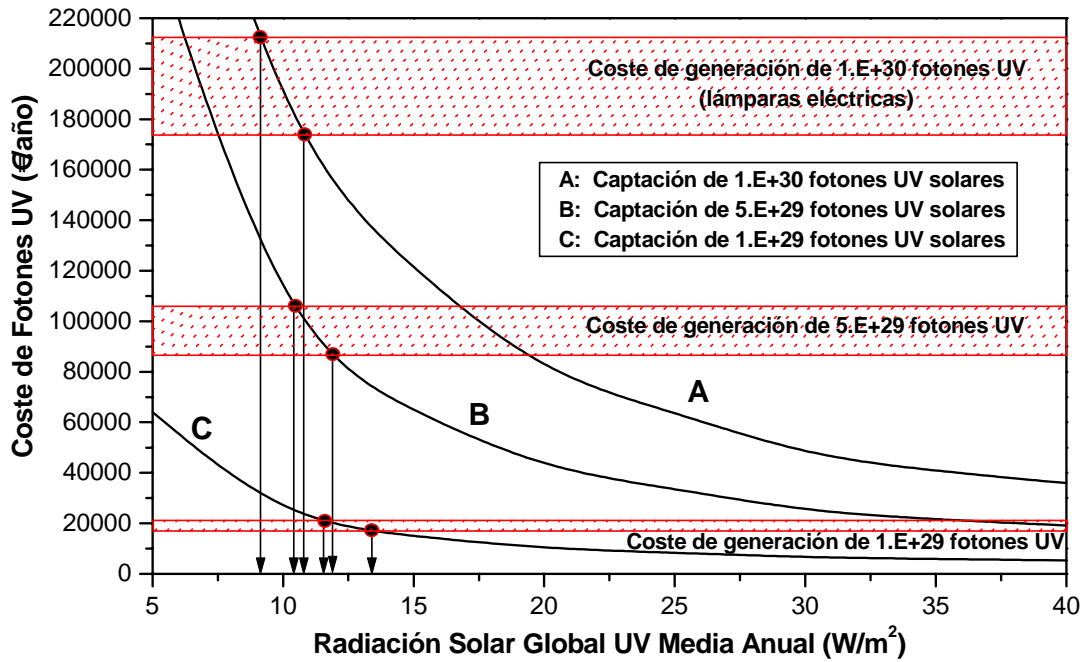


Figura 8.3.- Coste comparativo de captación / generación de fotones mediante tecnología solar (CPCs) y lámpara eléctrica, respectivamente. Datos procedentes de las Tablas 8.8 a 8.14. Coste supuesto de la electricidad: 0,15 €/kWh

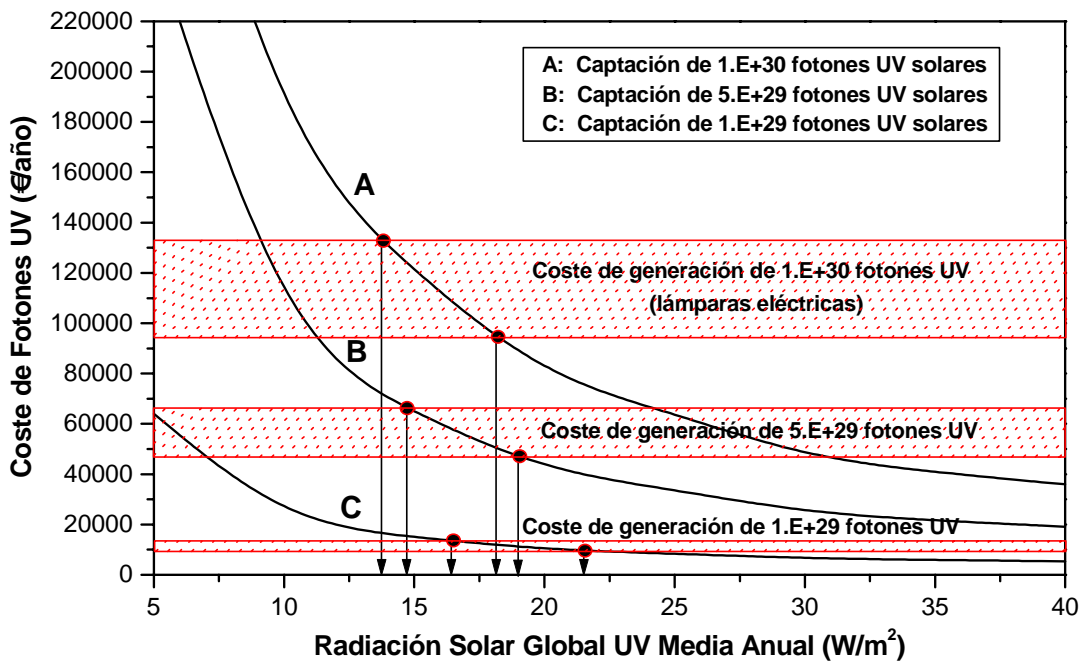


Figura 8.4.- Coste comparativo de captación / generación de fotones mediante tecnología solar (CPCs) y lámpara eléctrica, respectivamente. Datos procedentes de las Tablas 8.8 a 8.14. Coste supuesto de la electricidad: 0,05 €/kWh

De acuerdo con los resultados obtenidos, este valor umbral se encuentra alrededor de los $12 W_{UV} m^{-2}$ para costes elevados de la electricidad (0,015 €/kWh). En el caso de costes reducidos de la misma (0,05 €/kWh), el valor umbral obtenido va a estar situado alrededor de los $18 W_{UV} m^{-2}$ de valor medio anual.

En este sentido, se recuerda que el valor medio anual de radiación global UV, obtenido en la Plataforma Solar de Almería, es de $19,2 W_{UV} m^{-2}$ (ver Fig. 4.6), con un coste medio de la electricidad en torno a los 0,1 €/kWh, de lo que se deduce que existe un importante campo de aplicación de este tipo de tecnologías en España.

Otras conclusiones adicionales que pueden obtenerse del análisis de las Fig. (8.3) y (8.4) son las siguientes:

- La radiación solar UV disponible para una localidad específica es el principal factor para determinar el coste de un sistema de fotocatalisis solar.
- En el caso de sistemas que requieren una cantidad de fotones reducida ($1.E+28$), los sistemas de lámparas resultan claramente más económicos que los solares, debido al factor de escala considerado en el coste de los CPCs (la posibilidad de reducción de coste en los sistemas solares se considera mayor que en los sistemas basados en lámparas ya que esta es una tecnología mucho más madura).
- Los sistemas solares que requieren un campo de colectores CPC superior a $100 m^2$ resultan más económicos que los sistemas basados en lámparas cuando la radiación UV global media anual es, aproximadamente, mayor de $15 W m^{-2}$.
- El valor umbral de la radiación solar UV por debajo de la cual los sistemas de lámparas resultan más económicos, es mas bajo cuanto mayor es la cantidad de fotones requerida.

8.5 REFERENCIAS CAPÍTULO 8

- Bechtel Corporation. "Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant". *Sandia National Laboratory Report*. SAND91-7005. (1991).
- Blake, D.; Link, H.; Eber, K. "Solar Photocatalytic Detoxification of Water". *Advances in Solar Energy* (Chapter 5). Ed. Karl W. Boer. American Solar Energy Society, Inc., (1992).
- Blanco, J.; Malato, S. "Photocatalytic Treatment of Hazardous waste Water; cost comparison between solar and electrical technologies". *Int. Conf. on Comparative Assessments of Solar Power Technologies*. A. Roy, W. Grasse Eds. pp. 217-230. Jerusalem, Israel, (1994).

- Blanco, J.; Malato, S. "Tecnología de Fotocatálisis Solar". Instituto de Estudios Almerienses and CIEMAT Eds. ISBN 84-8108-106-X. Almeria, (1996).
- Blanco, J.; Malato, S.; Richter, C. "Solar Detoxification Plant for a Hazardous Plastic Bottle Recycling Plant in El Ejido: Feasibility Study". 8th Int. Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies. Libro de Resúmenes del Congreso, pp. 1451-1469, (1996).
- Blanco, J.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fallmann H.; Krutzler, T.; Bauer, R. "Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors". *J. Phys. IV*, Vol. **Pr 3**, pp. 259-264, (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; de Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *ISES Solar World Congress 1999*, Vol. II, pp. 427-436, (2000).
- Blanco J., Malato S. "Solar Detoxification". UNESCO, Natural Sciences, WORLD SOLAR PROGRAMME 1996-2005 (<http://www.unesco.org/science/wsp>), 300 páginas (2001).
- Bolton, J.R.; Safarzadeh-Amiri, A.; Cater, S.R. "The Detoxification of Waste Water Streams using Solar and Artificial Light Sources". *Alternative Fuels and the Environment*, ed. Francis S. Sterrett, pp. 187-192. Boca Raton, FL. Lewis Publishers, (1995).
- COADE Engineering, "CHEMCOST Capital Cost and Profitability Analysis". COADETM Engineering Software for Microcomputers, (1983).
- Comisión Europea. "The Water Framework Directive". Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, (2000a).
- Comisión Europea. "Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive". European Commission, Directorate-General Environment, (2000b)
- Curcó, D.; Malato, S.; Blanco, J.; Gimenez, J. " Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant". *Solar Energy Materials and Solar Cells* **44**, pp. 199-217, (1996).
- Enzweiler, R.J.; Mowery, D.L.; Wagg, L.M.; Dong, J.J. "A Pilot Scale Investigation of Photocatalytic Detoxification of BETX in Water". *Solar Engineering 1994*, eds. D.E. Klett, R.E. Hogan y T. Tanaka, pp. 155-162, (1994).

- Glatzmaier, G.C. "Cost Comparison of Solar Detoxification with Conventional Alternatives for the Destruction of Trichloroethylene". *Solar Engineering - Vol. 1. American Society of Mechanical Engineers (ASME)*; pp. 43-49, (1992).
- Goswami, D.Y.; Sharma, S.K.; Mathur, G.D.; Jotshi, C.K. "Techno-Economic Analysis of Solar Detoxification Systems". *J. Solar Energy Eng.* **119**(2), pp. 108-113, (1997).
- Kelly B. D.; De Laquil, P. "Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant". *Solar Engineering-Vol. 1. American Society of Mechanical Engineers (ASME)*; pp. 65-69, (1992).
- Kenneth, M.E.; Gee, R.; Wickham, D.T.; Lafloon, L.A.; Wright, J.D. "Design and Fabrication of Prototype Solar Receiver/Reactors for the Solar Detoxification of Contaminated Water". *Industrial Solar Technology Corporation. NREL report.* (1991).
- Link, H. F.; Turchi, C. S. "Cost and performance projections for solar water detoxification systems". Libro de Resúmenes del Congreso: International Solar Energy Meeting of the American Society of Mechanical Engineers, Reno (Nevada, USA). March (1991).
- Mehos, M., Williams, T.; Turchi, C.S. "Overview of Solar Detoxification Activities in the United States", NREL/TP-471-7262. *National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO*, (1994).
- NEPCCO Environmental Systems. "Gas Phase Photocatalytic Oxidation Remediation and Process Pollution Market Study". Final Report for NREL. (1997).
- O'Brien & Gere Engineers, Inc. "Innovative Engineering Technologies for Hazardous Waste Remediation". International Thomson Publishing Inc. (1995).
- Ollis, D.F. "Process Economics for Water Purification: a Comparative Assessment". *Photocatal. Environ.* **237**, pp. 663-677, (1988).
- O'Neill, T.; Stricker, P.; Burke, R. "Design and Fabrication of Prototype Solar Receiver/Reactors". Measurement Technology Corp. Final Report to National Renewable Energy Laboratory. Subcontract No. RW-o-10094-2, (1992).
- Ruppert, G.; Bauer, R. "UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton reaction-comparison of adv. oxidation processes for wastewater treatment". *Chemosphere*, Vol.28, No 8, pp.1447-1454, 1994.
- Schertz, P.; Kelly, D.; Lammert, L. "Analysis of Cost of Generating or Capturing Ultraviolet Light for Photocatalytic Water Detoxification Systems". *Solar Kinetics, Inc.* Final Report for NREL, (1992).

- Selzer, V.H.; Crittenden, J.C. "Technological and Economical Feasibility of Full Scale Photocatalytic Oxidation Processes Applied to Air and Water Treatment". Michigan Technological Univ. National Center for Clean Industrial and Treatment Technologies. Houghton (MI, USA), (1995).
- Serpone, N.; Terzian, R.; Lawless, R.; Kennepohl, P.; Sauve, G. "On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73**, pp. 11-16, (1993).
- Spacek, W.; Bauer, R.; Heisler, G. "Heterogeneous and Homogeneous Wastewater Treatment Comparison between Photodegradation with TiO₂ and the Photo-Fenton reaction". *Chemosphere* **30**, no. 3, pp. 477-484, (1995).
- Turchi, C.S.; Link, H.F. "Relative Cost of Photons from Solar or Electric Sources for Photocatalytic Water Detoxification". Libro de Resúmenes del Congreso: International Solar Energy Society. Solar World Congress, Denver (Co, USA), August 17-24, (1991).
- Turchi, C.S.; Mehos, M.S.; Link, H. "Design and Cost of Solar Photocatalytic Systems for Groundwater Remediation," NREL/TP-432-4865, May, (1992).
- Turchi, C.S.; Wolfrum, E.J.; Nimlos, M. "Cost Estimation for Treating VOCs in an Air Stripper Offgas with Gas-Phase Photocatalysis". Libro de Resúmenes del Congreso: Fifth Annual Symposium on Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, I&EC Special Symposium, American Chemical Society, Atlanta, GA, Sept. 27-29, (1993).
- Turchi, C.S.; Wolfrum, E.J.; Miller, R.A. "Gas-Phase Photocatalytic Oxidation: Cost Comparison with Other Air Pollution Control Technologies". Libro de Resúmenes del Congreso: Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation. London, (Ontario, Canada), June 25-30, (1994).
- Ulrich, G. D. "A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics". John Wiley & Sons, New York, (1984).

Capítulo 9

APLICACIONES POTENCIALES DE LOS SISTEMAS TECNOLÓGICOS DE FOTOCATÁLISIS SOLAR

9.1 CRITERIOS GENERALES DE APLICABILIDAD

En base a todo lo indicado en los diferentes capítulos anteriores, parece evidente que los procesos de Fotocatálisis Solar para la degradación de contaminantes en agua suponen una aplicación altamente novedosa y prometedora con un importante campo potencial de aplicación. Esto es debido al hecho de que este tipo de procesos suponen una clara demostración de la sinergia existente entre la energía solar y la conservación del medioambiente. Además, al contrario que la mayoría de los procesos fotoquímicos, es no selectivo y puede emplearse con mezclas complejas de contaminantes.

Esta afirmación se ve apoyada por la gran cantidad de patentes y artículos científicos que han sido publicados en los últimos años [Blake, 1994, 1995, 1997, 1999, 2001]. Desde el punto de vista de aplicaciones prácticas, tanto el proceso de fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 y como el proceso de Foto-Fenton de fotocatalisis homogénea, son los procesos fotocatalíticos para los que, en la actualidad, las tecnologías solares se encuentran más ampliamente estudiadas y desarrolladas.

Aunque estos procesos fueron considerados, a principios de los años 90, como una especie de técnica universal para el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua, una profusión de resultados contradictorios posteriores ha llevado a una percepción más conservadora sobre las posibilidades reales de aplicación de este tipo de tecnologías y procesos, percepción que es enfocada ahora hacia aplicaciones más concretas y

específicas. Dentro de este contexto, el tratamiento de aguas residuales industriales, aunque difícil de desarrollar debido a que el bajo rendimiento en la generación de radicales hidroxilo y la cinética lenta del proceso pueden suponer una importante limitación a la viabilidad económica del proceso, parece uno de los campos más prometedores de aplicación de este tipo de tecnologías.

Desde este punto de vista de aplicaciones, la única regla general es que no hay ninguna regla, ya que cada agua residual puede ser completamente diferente de cualquier otra. Como consecuencia, siempre resulta necesario un estudio de viabilidad para valorar el posible tratamiento de un contaminante determinado y para optimizar la mejor opción para cada problemática.

En un intento de proporcionar algunas directrices con respecto a criterios objetivos de aplicabilidad, en base a la experiencia acumulada en la Plataforma Solar de Almería [Malato y *col.*, 2002], se proponen los siguientes indicadores para ayudar a identificar aplicaciones potenciales que puedan resultar factibles:

- Contaminantes orgánicos que aparecen en concentraciones máximas de varios cientos de mg L⁻¹, ya que en este rango de concentraciones los procesos de fotocatalisis suelen funcionar mejor. Esto está relacionado con la absorción de luz en la disolución, adsorción de los contaminantes en la superficie del catalizador, aumento de la fuerza iónica al mineralizarse el contaminante, producción de carbonatos (procedentes de la mineralización) que son consumidores de radicales hidroxilo, etc. El límite va a depender siempre de la naturaleza de los contaminantes, pero normalmente las concentraciones por encima de 1 g L⁻¹ no son adecuadas para procesos de fotocatalisis solar a menos que se realice una dilución previa.
- Contaminantes no biodegradables. Cuando son factibles, los tratamientos biológicos son siempre los procesos más económicos. Por lo tanto, solo cuando los contaminantes son persistentes, los procesos fotocatalíticos tienen sentido.
- Contaminantes con difícil tratamiento convencional. Un factor indicativo adicional lo puede aportar el hecho de que los contaminantes presentes no tengan un tratamiento individualizado sencillo o que aparezcan en concentraciones que hacen el tratamiento convencional difícil.
- Contaminantes normalmente conflictivos presentes dentro de mezclas complejas de compuestos orgánicos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis solar es que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen otros muchos

compuestos orgánicos. Los contaminantes peligrosos aparecen generalmente dentro de mezclas complejas y en concentraciones susceptibles para los tratamientos fotocatalíticos.

Las recomendaciones anteriores dan una indicación del tipo de problemática para la que, potencialmente, pueden ser aplicables los procesos de fotocátalisis solar. Sin embargo, se considera que se necesitan varias condiciones adicionales antes de abordar un estudio completo de viabilidad. Estas condiciones serían las siguientes:

- Eficiencia del proceso razonable. La capacidad de tratamiento debe ser lo suficientemente alta para que el proceso de fotocátalisis solar resulte práctico, ya que muchos procesos de oxidación resultan demasiado lentos para ser económicamente viables. El uso de oxidantes adicionales, tales como $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2 , O_3 , etc. puede ayudar a aumentar este rendimiento.
- Los fotones solares deben ser eficazmente utilizados. La tecnología a aplicar debe optimizar la captación de fotones solares para ser usados, a la vez que la energía total necesaria por molécula destruida debe ser también lo suficientemente baja para hacer el proceso viable.
- El proceso fotocatalítico debería ser fiable. El proceso de degradación debe trabajar en continuo sin problemas, problemas como la desactivación del catalizador deben ser conocidos y/o evitados. Los distintos componentes del sistema completo deben también ser duraderos, garantizando largo períodos de operación sin incidentes.
- Los procesos de operación y mantenimiento deben ser simples. La implementación de cualquier aplicación de tecnología de fotocátalisis requiere una operación, supervisión y mantenimiento del sistema mínimas.
- Sistema de tratamiento en recirculación. Resulta evidente que el tratamiento de agua contaminadas mediante fotocátalisis solar debe funcionar en modo recirculación, con cargas discontinuas, para poder garantizar la destrucción completa. Esto significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual.

Las aplicaciones que cumplan con ambos grupos de requisitos pueden considerarse candidatas para procesos de fotocátalisis solar y un estudio detallado de viabilidad debe ser siempre considerado. Un orden de magnitud razonable de entradas para plantas típicas de tratamiento de aguas estaría en el rango de varias docenas hasta varios cientos de m^3 por día. Una característica común de todas las aplicaciones es la reducción significativa en la eficiencia global del proceso cuando iones inorgánicos (tales como cloruro, fosfato, nitrato, sulfato, etc.) se encuentran presentes en elevadas concentraciones. Otra característica es

que la tecnología puede considerarse linealmente dependiente del flujo energético y, por consiguiente, la inversión asociada es también linealmente dependiente de la superficie de colectores. También deben ser consideradas las posibles limitaciones con respecto a la disponibilidad de terreno.

En función de la experiencia acumulada en la Plataforma Solar de Almería durante los últimos años, se puede considerar que existen diversas problemáticas específicas con un potencial importante de aplicación para esta tecnología. Estas aplicaciones potenciales, algunas de ellas con viabilidad demostrada al nivel de ingeniería o laboratorio, son las que se describen a continuación en los siguientes apartados. Todos los ensayos que se recogen en el presente capítulo han sido realizados en instalaciones experimentales de la PSA basadas en reactores tipo CPC,

9.2 COMPUESTOS FENÓLICOS

Los fenoles son unos compuestos elevadamente tóxicos, siendo su concentración máxima permitida en plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales en el rango de decenas de mg/L. Siempre debe evitarse cualquier descarga de fenoles ya que su presencia en agua potable, incluso en concentraciones muy bajas (1-10 $\mu\text{g/L}$), genera clorofenoles durante el proceso de cloración, lo que produce un fuerte olor y sabor desagradable.

Los fenoles pueden ser degradados fácilmente por fotocátalisis, por lo que la tecnología de fotocátalisis solar puede resultar muy útil para el tratamiento de agua conteniendo este tipo de contaminantes. Este tipo de aguas se generan en plantas de tratamiento de madera, papeleras [Pérez y *col.*, 2002], industria del corcho [Moreno, 1994], bodegas (como resultado del prensado de la uva), almazaras (los fenoles son los principales causantes del poder contaminante del alpechín) [González-Vila y *col.*, 1992], etc. Aunque la toxicidad de los fenoles no es muy alta si se compara con otros contaminantes como los plaguicidas o metales pesados, su elevada concentración inhibe e incluso elimina la actividad de los lechos activados de las plantas de tratamiento municipales. [Borja y *col.*, 1996].

Esta problemática se agrava en el caso de los clorofenoles; entre ellos, uno de los más tóxicos y peligrosos es el pentaclorofenol (PCP), que fue introducido en los años treinta como conservante y preservador de la madera después de ser talada. Se usa también para una gran variedad de aplicaciones en la industria y en la agricultura (como fungicida, bactericida, alguicida, herbicida, insecticida, etc.). La Fig. (9.1) muestra un ensayo de degradación (mediante Foto-Fenton en CPCs) llevado a cabo con una mezcla de diferentes fenoles de los encontrados habitualmente en alpechín.

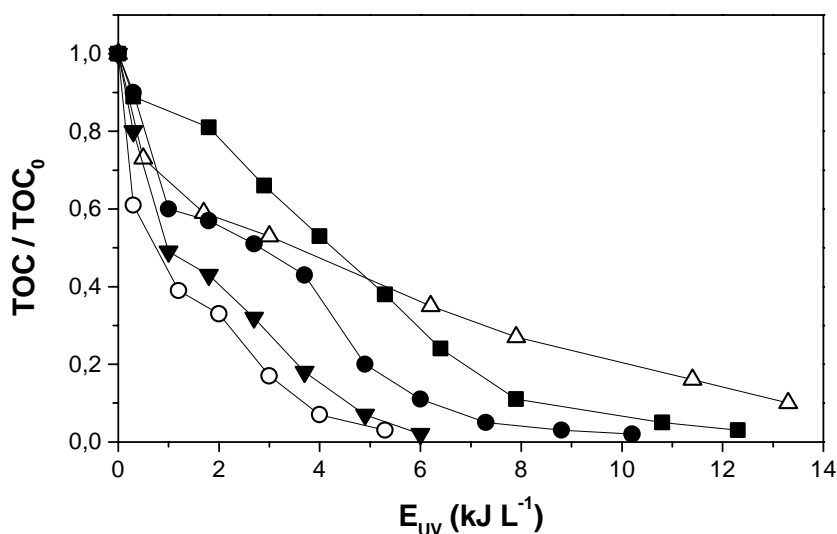


Figura 9.1.- Degradación de diferentes fenoles mediante Foto-Fenton (Fe 0.2 mM). ■ (1) Ácido cumárico, ○ (2) Ácido gálico, △ (3) L-tirosina, ▼ (4) Ac. Protocatecórico, ● (5) Vainilina.

Aunque el nivel de uso de los fenoles ha ido decreciendo progresivamente, su producción hasta hace pocos años se contaba en decenas de miles de toneladas/año. Su utilización se fundamenta en su toxicidad para con los microorganismos, plantas e invertebrados dañinos para los productos que se pretende preservar. Su nivel de toxicidad puede considerarse elevado (LD50 = 50 mg kg⁻¹, en el caso de ratas).

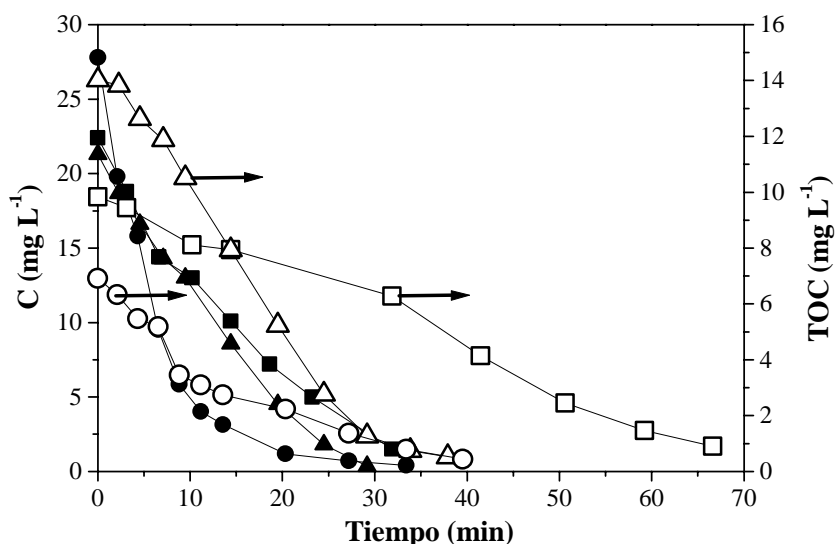


Figura 9.2.- Degradación de diferentes clorofenoles mediante fotocatalisis heterogénea (TiO₂ 200 mg/L). 4-clorofenol (▲), 2,4-diclorofenol (■) y pentaclorofenol (●). El eje derecho muestra el comportamiento del TOC (mineralización) de dichos compuestos (símbolos huecos).

Residuos de PCP se han detectado tanto en el hombre como en el medio ambiente que ha estado en contacto con este producto. En agua se han llegado a alcanzar niveles muy elevados (25-150 de mg/L) de compuestos fenólicos en los efluentes de industrias madereras, siendo relativamente habitual la detección de cantidades medibles (0.1-0.7 µg/L) en aguas de consumo humano. Así mismo, se sabe que el PCP es un compuesto tóxico para muchas de las bacterias utilizadas en la depuración de aguas residuales mediante tratamiento biológico [Mäkinen y *col.*, 1993; Manilal y *col.*, 1992] y, por tanto, puede impedir el correcto funcionamiento de estos procesos. La Fig. (9.2) muestra un ensayo de degradación llevado a cabo con 3 clorofenoles en CPCs y utilizando TiO₂ (200 mg/L) como catalizador.

9.3 PLAGUICIDAS

El incremento en la producción y uso de compuestos químicos en los últimos cien años ha dado origen a una preocupación creciente sobre el efecto que dichos compuestos pueden tener sobre los ecosistemas terrestre y acuático. Debido a sus características químicas, los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, por lo que su vida media en el ambiente puede ser elevada [Tomlin, 1997; Hayo y van der Werf, 1996]. La aplicación de plaguicidas sintéticos ha sido una práctica rutinaria en la agricultura en los últimos cincuenta años. El uso indiscriminado que en el pasado se ha dado a estos compuestos, ha producido que en la actualidad se detecten residuos de estos en el ambiente y se asocien con riesgo potencial a la salud pública [Bandala y *col.*, 1998].

Actualmente los residuos de estos plaguicidas han sido identificados en todos los compartimientos ambientales (aire, agua y suelo), en todas las regiones geográficas incluyendo aquellas muy remotas al sitio original de su liberación ambiental, como los océanos, desiertos y zonas polares. Igualmente se ha constatado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y los animales del ártico. Estos compuestos se bioacumulan en numerosas especies y se han biomagnificado a través de todas las redes tróficas del mundo. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación y los plaguicidas se han podido identificar en diversos tejidos y secreciones humanos, inclusive de los habitantes de regiones muy aisladas [Albert, 1998].

Los informes de las Naciones Unidas estiman que de toda la cantidad de plaguicidas usados en la agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto termina contaminando la tierra, el aire y, principalmente, el agua. Como estos contaminantes son habitualmente no biodegradables y sólo una pequeña cantidad de los residuos recibe algún tratamiento (entre

otras razones, por la carencia de tecnologías de tratamiento disponibles in-situ), existe un importante problema de acumulación de estas sustancias de consecuencias no predecibles en un futuro de cercano. No obstante y a pesar de todas las características nocivas de estos compuestos, la venta de plaguicidas en todo el mundo aumenta sustancialmente todos los años, sobre todo en los países en desarrollo.

Otro ejemplo importante de problemas relacionados con los plaguicidas se encuentra en las actividades de la agricultura intensiva bajo plástico (invernaderos), sector que está creciendo exponencialmente durante los últimos años en el área mediterránea, debido a su cada vez mayor importancia económica. Esta actividad necesita aproximadamente 200 veces más plaguicidas que la agricultura tradicional y, por tanto, este desarrollo agrícola viene acompañado de un uso cada vez mayor de estos productos por lo que los problemas medioambientales asociados constituyen una de las amenazas más críticas para el futuro de este sector. Por otro lado, hay una creciente concienciación ciudadana y de las instituciones por los daños medioambientales que se puedan derivar de este uso masivo. La solución a los problemas derivados de estas actividades agrícolas depende en gran medida el desarrollo sostenible de este sector tan importante económicamente [Comisión Europea, 1998, 1999].

El grupo de los plaguicidas comprende una gran gama de sustancias químicas. Algunos de ellos son solubles en agua, otros se usan en suspensión, disueltos en compuestos orgánicos, en polvo, etc. No obstante, la mayoría de ellos se disuelven, suspenden o emulsifican en agua antes de aplicarse y la cantidad de agua residual que producen varía mucho dependiendo de la naturaleza y el manipulado que se hace en los diferentes procesos, como el enjuagado y limpieza de los tanques de los equipos de pulverización, vertido de los sobrantes de las aplicaciones, reciclado de los envases, etc. Además de la gran cantidad de residuos de plaguicidas generados en la agricultura, existe también una enorme cantidad de residuos provenientes de las factorías que producen los ingredientes activos y, especialmente de las factorías donde estos son almacenados, mezclados con el resto de compuestos que componen el formulado, y envasados.

La destrucción de plaguicidas residuales en agua se ha mostrado como uno de los mejores campos de aplicación de la tecnología de fotocátalisis solar ya que esta técnica puede tratar tanto disoluciones de baja concentración de compuestos puros como suspensiones de formulaciones comerciales multicomponentes. En la actualidad, se ha ensayado ya la degradación mediante fotocátalisis con TiO_2 de más de un centenar de plaguicidas [Malato y *col.*, 2001]. Entre ellos, los más ampliamente estudiados son los organoclorados, organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triazinas, etc.

Como ya se ha descrito previamente (ver Sección 7.3) este tema ha sido profundamente estudiado en la Plataforma Solar de Almería. La Fig. (9.3) muestra un ejemplo de uno de estos estudios realizado sobre el plaguicida metamidofos [Malato y col., 1999a], compuesto que se comercializa con la denominación de Taron 50®, utilizando TiO_2 como catalizador. Estos estudios tenían siempre como objetivo la obtención de los parámetros necesarios para diseñar el proceso de mineralización, y por lo tanto de tratamiento, del plaguicida.

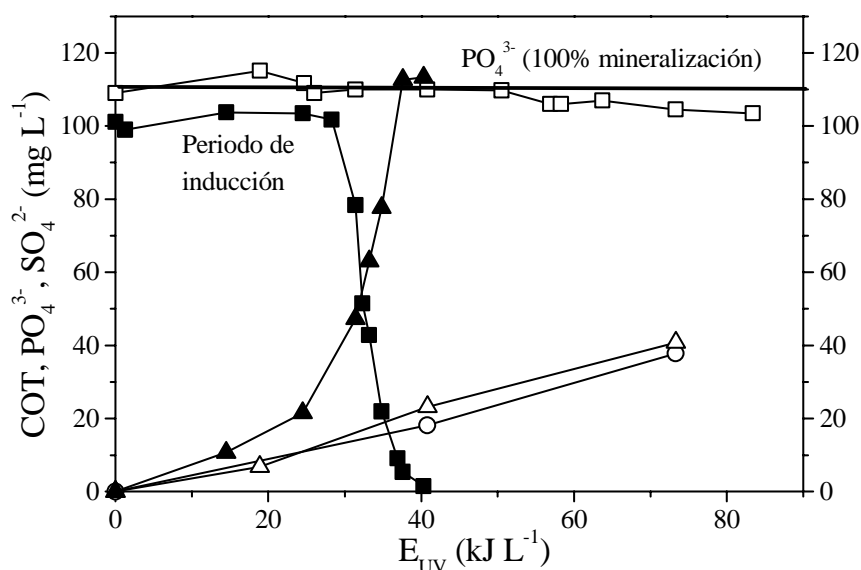
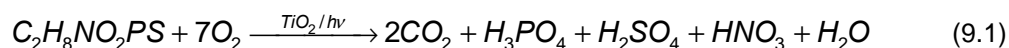


Figura 9.3.- Degradación de Taron 50® en suspensiones de TiO_2 (200 mg/L). Sin $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: (\square) COT, (\triangle) PO_4^{3-} , (\circ) SO_4^{2-} . Con $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 10 mM: (\blacksquare) COT, (\blacktriangle) PO_4^{3-}

En dicha Fig. (9.3), el proceso de degradación está representado en función de la energía disponible en el reactor solar (ver Sección 7.2). Taron 50® contiene metamidofos, que es un compuesto órganofosforado, en una proporción 50% p/v, conjuntamente con otros orgánicos no especificados por el fabricante. Una disolución acuosa de 0.33 mL/L de Taron tiene un COT de 100 mg/L, de los cuales sólo 28 mg/L son de metamidofos. Para estudiar el proceso de mineralización solar fotocatalítica, se realizan dos tipos de experimentos utilizando siempre una concentración de TiO_2 de 200 mg L⁻¹ y un $\text{COT}_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$:

- Degradación fotocatalítica utilizando sólo TiO_2
- Degradación fotocatalítica utilizando TiO_2 y con la adición de 10 mM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

La reacción de mineralización para el metamidofos es:



La descomposición del metamidofos libera una cantidad equivalente de fosfatos (1 mol de fosfato por cada mol de metamidofos). Por esta razón, se mide también la concentración de fosfato para evaluar el grado de mineralización del plaguicida. En cambio, no es conveniente usar las mediciones de la concentración de sulfato porque la descomposición del peroxodisulfato aporta cantidades adicionales de sulfatos bastante elevadas. Como puede observarse en la Fig. (9.3), usando TiO_2 como catalizador no se consigue una significativa mineralización si no hay adición de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: sólo el 10 % del COT_0 (aproximadamente un 36 % del plaguicida) es degradado con 75 kJ L^{-1} de energía acumulada (equivalente a unos 650 min. de irradiación solar media). El ensayo con peroxodisulfato supone una mejora correspondiente a un factor de 18 veces en la velocidad de mineralización con respecto al ensayo sin $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Otro estudio diferente es el que aparece reflejado en la Fig. (9.4), que está enfocado específicamente en los problemas derivados de las actividades de la agricultura intensiva bajo plástico (invernaderos) [Malato y col., 1999b; Fallmann y col., 1999; Malato y col., 2000a; Malato y col., 2000b]. Este estudio está relacionado con el ya descrito en la Sección (7.3), sobre el diseño de una planta de fotocatalisis solar para el tratamiento del agua de lavado del proceso de reciclado de envases plásticos de productos fitosanitarios.

Los experimentos reflejados en dicha Fig. (9.4) fueron realizados con agua conteniendo una combinación de las siguientes diez formulaciones diferentes: Rhône-Poulenc Rufast® (Acrinatrín, $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{O}_5$, piretroide, 15% p/v), Merck Vertimec® (Avermectina B_1 , $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$, sin familia, 1.8% p/v), AgrEvo Thiodan® (Endosulfan- α - β , $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{S}$, organoclorado, 35% p/v), AgrEvo Dicarzol® (Formetanato, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$, carbamato, 50% p/v), Bayer Confidor® (Imidacloprid, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ClN}_5\text{O}_2$, sin familia, 20% p/v), Ciba-Geigy Match® (Lufenuron, $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_3$, benzoilurea, 5% p/v), Bayer Tamaron 50® (Metamidofos, $\text{C}_2\text{H}_8\text{NO}_2\text{PS}$, organofosforado, 50% p/v), Dupont Vydate® (Oxamilo, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$, oxima de carbamato, 24% p/v), AgrEvo Scala® (Pirimetanil, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$, anilino piridina, 40% p/v) y AgrEvo Previcur® (Propamocarb, $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, carbamato, 72.2% p/v). Estos productos se usaron sin purificación, es decir que todas las impurezas y aditivos contribuyen al contenido de carbono orgánico total (COT). El contenido de COT de cada formulación fue determinado en experimentos preliminares individualizados.

Para la preparación de la muestra de ensayo, en cada caso, se añadieron cantidades iguales de COT (10 mg/L) de cada plaguicida para lograr la concentración inicial de COT deseada (100 mg/L). Algunos de los plaguicidas normalmente se adhieren a las paredes del

reactor por su carácter hidrofóbico, y como consecuencia la medida de COT inicial era algo baja al principio del tratamiento para alcanzar un máximo (COT_{max}) a los pocos minutos de iluminación.

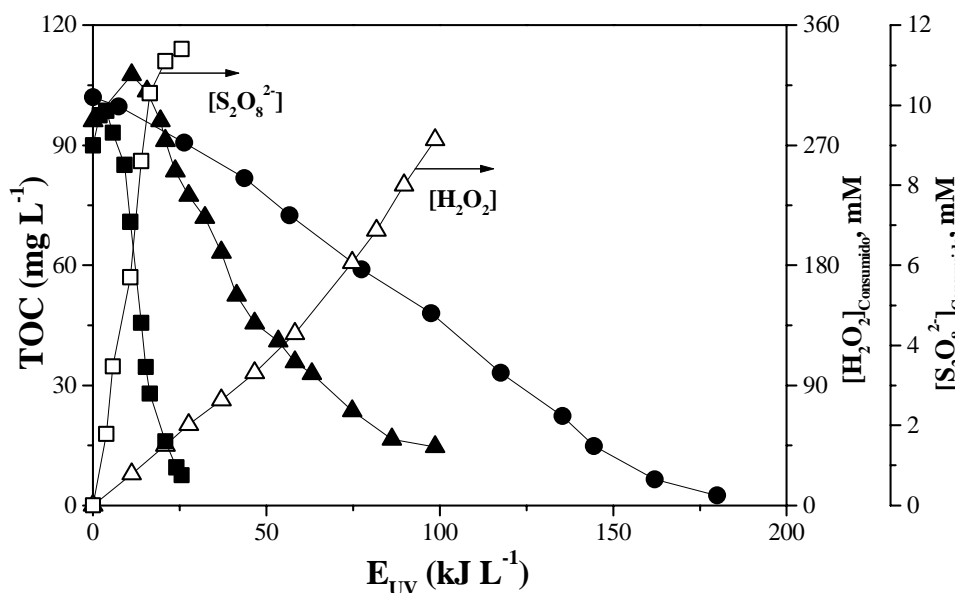


Figura 9.4.- Mineralización de mezcla de 10 plaguicidas comerciales en diferentes condiciones experimentales. (●) TiO_2 solo, (▲) con H_2O_2 25 mM y (■) con $S_2O_8^{2-}$ 10 mM. Ambos oxidantes son mantenidos a concentración constante a lo largo de todo el experimento. El consumo de H_2O_2 (Δ) y $S_2O_8^{2-}$ (□) es también indicado en la figura

En la Fig. (9.4) se muestra el efecto de la adición de captadores de electrones (hidrógeno peróxido y peroxodisulfato) observándose que, después de un periodo de inducción, el carbono orgánico total es transformado en CO_2 . El peroxodisulfato ha sido elegido como adecuado debido a la mejora obtenida en la velocidad de la reacción de mineralización, al consumo relativamente bajo de este reactivo y a la ausencia de influencia en la velocidad de reacción de la relación molar $S_2O_8^{2-}$ /contaminantes (en el caso del hidrógeno peróxido siempre hay una relación óptima que suele ser difícil de mantener a lo largo de la degradación). La información obtenida de los experimentos permite optimizar el uso del peroxodisulfato para obtener resultados fiables, y decidir si usar o no este reactivo para incrementar la velocidad de mineralización.

Puede apreciarse que los valores de COT descienden rápidamente hacia cero en presencia de peroxodisulfato 10mM, sugiriendo que la adición acelera fuertemente la degradación de intermedios. Se logra así una reducción muy importante de la energía necesaria para la mineralización total (al menos 6 veces para COT inicial alrededor de 100

mg/L). Esta reducción puede traducirse en una reducción equivalente de la superficie de colectores CPC necesaria para degradar los orgánicos en el agua de proceso. La concentración inicial máxima fue establecida en 100 mg/L debido a que a esta concentración los plaguicidas comerciales producen una espuma apreciable en el agua, pudiendo concentraciones mayores producir problemas de operación en la planta piloto.

Como la reacción de degradación no sigue un modelo simple que conduzca a expresiones cinéticas sencillas (por ejemplo, de orden uno o cero) no se puede calcular una constante de velocidad de reacción. El COT es un parámetro global, que refleja la formación y descomposición simultánea de muchos, a veces varios cientos de productos. Para obtener una herramienta práctica para la comparación de experimentos diferentes, han sido elegidos los siguientes dos parámetros:

- La energía acumulada necesaria para alcanzar un grado de mineralización determinado, $E_{UV, X\%COT}$, que se puede definir como la energía acumulada incidente sobre el reactor por unidad de volumen, necesaria para mineralizar el X% del COT máximo.
- La pendiente máxima de la curva de degradación, que es formalmente la pendiente de la tangente en el punto de inflexión ($r_{Q,0}$). Esta magnitud tiene las dimensiones de una constante de velocidad de orden cero, [mg kJ⁻¹] en lugar de mg min⁻¹ ya que se usa E_{UV} y no el tiempo como variable independiente, resultando por lo tanto de simple utilización. Esta pendiente puede ser considerada, de forma aproximadamente, equivalente a la velocidad inicial de la reacción de mineralización.

Información adicional sobre la degradación fotocatalítica de plaguicidas puede ser encontrada en la Sección (7.3).

9.4 DISOLVENTES HALOGENADOS

Los compuestos halogenados son sustancias que aparecen en muchas aguas residuales de la industria química, papelera, de limpieza de superficies, farmacéutica, de carrocerías de coches, textil, etc. Estos compuestos se engloban entre los denominados como Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs, *Volatile Organic Compounds*), existiendo una creciente preocupación sobre sus vertidos al medioambiente, razón por la cual regulaciones medioambientales cada vez más exigentes están forzando a las industrias a controlar severamente las emisiones de estos compuestos.

Un ejemplo de aplicaciones fotoquímica potencial para VOCs lo constituye el tratamiento de aguas contaminadas procedentes de torres de lavado que controlan las

emisiones de los mismos. Otras fuentes de residuos halogenados son las fábricas de fabricación de halocompuestos, donde un bajo porcentaje de la producción total aparece como residuo en los efluentes que se generan, normalmente en baja concentración (debido a su baja solubilidad, los VOCs aparecen disueltos en concentraciones máximas de 100 a 200 mg L⁻¹). Un ejemplo es el proceso de producción de PVC, donde cada tonelada de PVC fabricada genera 2,5 m³ de agua contaminada con cadenas cortas de polímeros o monómeros de PVC.

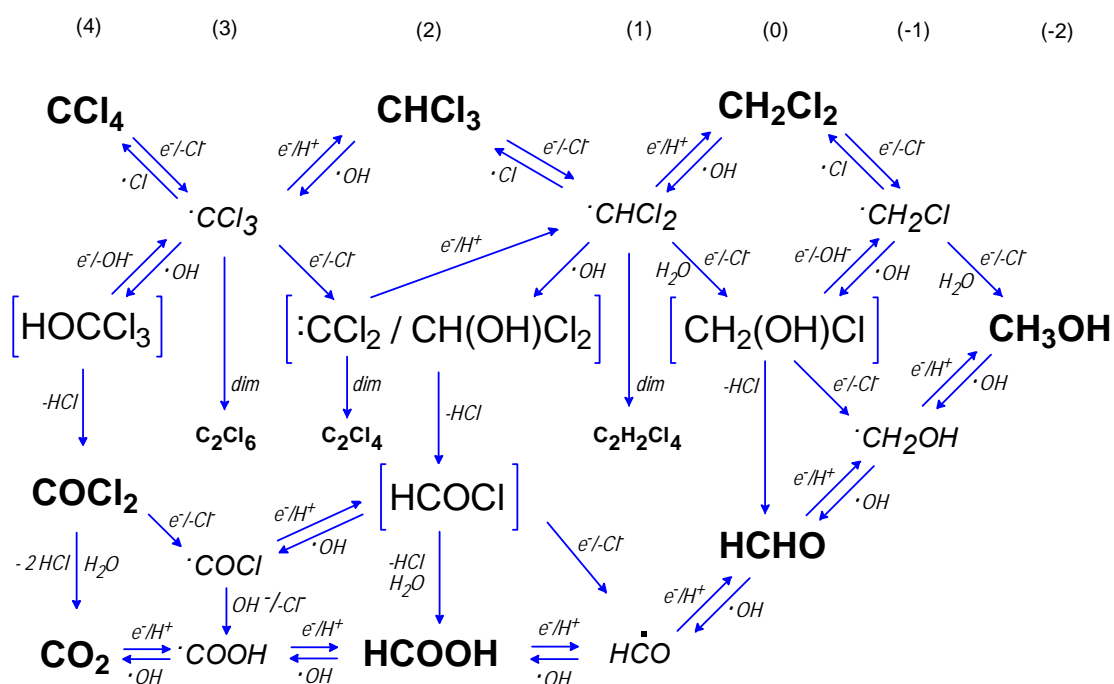


Figura 9.5.- Trayectorias y mecanismos de degradación de halometanos durante el proceso de degradación fotocatalítico [Calza y col., 1997a]

El mecanismo de degradación de los compuestos orgánicos halogenados ha sido ampliamente investigado y como resultado se ha obtenido un esquema de degradación que identifica los principales intermedios [Calza y col., 1997a], que se muestra en la Fig. (9.5). Los productos finales de la degradación, además del CO₂, son cloruros, dióxido de carbono, ácido fórmico, formaldehído, ácido oxálico, ácido glioxílico y glioxal. De esta forma, la toxicidad de los compuestos organoclorados debe necesariamente disminuir, ya que los compuestos que finalmente se obtienen no contienen cloro. Este hecho pudo corroborarse analizando la toxicidad tras la realización de experimentos de degradación de compuestos organoclorados mediante fotocátalisis solar, constatándose que la toxicidad del agua se reduce significativamente. En particular, para estos ensayos, se utilizaron tests de

Microtox® y *Daphnia Magna*; uno de estos ensayos es el mostrado en la Fig. (9.6), donde se puede apreciar la disminución de COT conjuntamente con la aparición de Cl⁻.

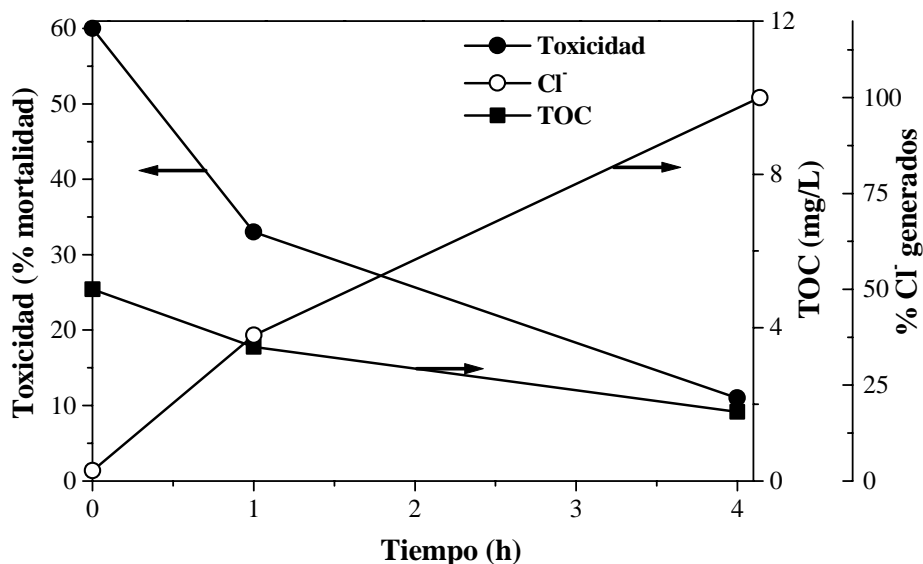


Figura 9.6.- Evolución de la toxicidad durante la degradación fotocatalítica de cloroformo ($[CHCl_3] = 59 \text{ mg/L}$, inicial) usando el test de ecotoxicidad de *Daphnia Magna*

Con el fin de evaluar en la PSA la eficiencia del proceso de degradación fotocatalítica de VOCs, se seleccionaron como substratos modelo cuatro disolventes organoclorados: diclorometano (CH_2Cl_2), tetracloroetileno (C_2Cl_4), tricloroetileno (C_2HCl_3) y cloroformo ($CHCl_3$). Se ha estudiado la degradación de cada uno de estos substratos por separado y de una mezcla de los mismos con proporciones relativas en peso de 2:5:20:5 (debido a la solubilidad en agua de cada uno de ellos).

Los experimentos preliminares para determinar las condiciones óptimas de degradación de los substratos elegidos se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Turín. A partir de ellos se observó que el incremento de la concentración de iones cloruro está directamente relacionada con la desaparición de los compuestos orgánicos [Calza y col., 1997b]. De este modo, no es necesaria la mineralización total (conversión completa de todo el carbono orgánico hasta CO_2) de dichos compuestos orgánicos porque, para reducir la carga contaminante, es suficiente la decloración de los mismos.

Los resultados obtenidos para la eficiencia fotónica (relación entre el número de moléculas de sustrato destruidas y la cantidad de fotones incidentes) del proceso son favorablemente altos. Se alcanzó un 10% de eficiencia fotónica para una concentración de

cada compuesto en agua equivalente a su límite de solubilidad. De este modo, se ha demostrado que existe una elevada capacidad de degradar, mediante fotocátalisis, disoluciones relativamente concentradas de estos compuestos.

Para definir las mejores condiciones de aplicación de la tecnología de fotocátalisis solar en la detoxificación de compuestos organoclorados disueltos en agua, se utilizaron estos resultados previamente obtenidos para diseñar una planta piloto como paso previo al diseño de la planta de tratamiento final [Funken y *col.*, 2001]. Se construyeron prototipos exactamente iguales, basados en colectores CPCs para probar la reproducibilidad de los resultados en dos lugares de insolación muy diferente: la Plataforma Solar de Almería (CIEMAT, España) y el DLR (Colonia, Alemania). Éstos poseen 3m^2 de área total iluminada, están formados por tres módulos con 8 tubos absorbedores cada uno. Se realizaron ensayos de degradación [Blanco y *col.*, 2000] de cada uno de los cuatro compuestos organoclorados elegidos, diclorometano, tetracloroetileno, cloroformo y tricloroetileno, a concentraciones iniciales de 20, 50, 200 y 50 mg L^{-1} , respectivamente usando como catalizador TiO_2 en suspensión, en una concentración de 200 mg L^{-1} (Fig. 9.7).

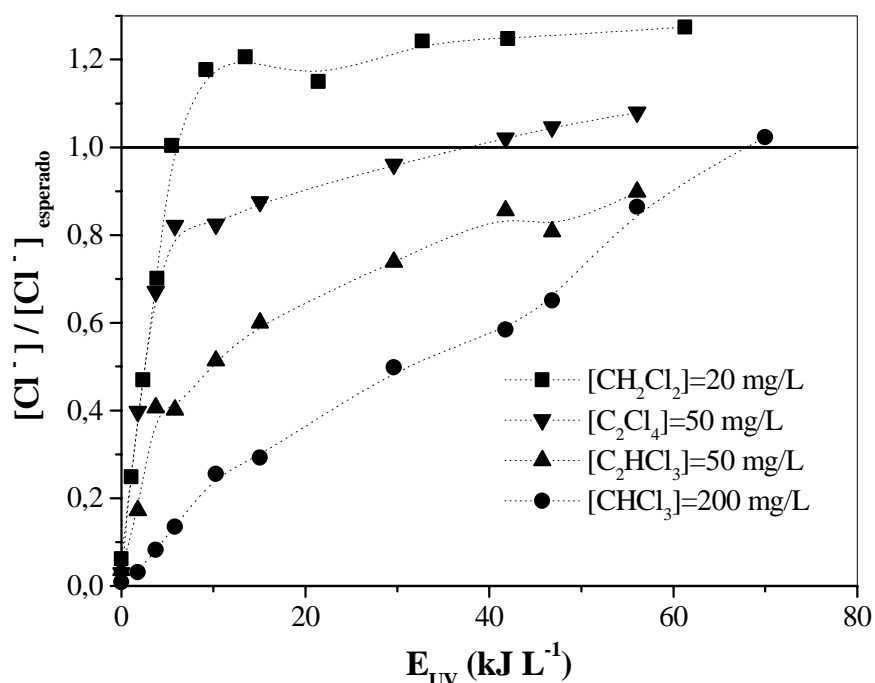
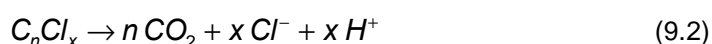


Figura 9.7.- Degradación de diclorometano (20 mg/l), tetracloroetileno (50 mg/L), cloroformo (200 mg/L), y tricloroetileno (20 mg/L) utilizando reactores CPC (planta piloto experimental)

Para estudiar la evolución de dichos ensayos se midió la concentración de iones cloruro en función de la energía UV total incidente por unidad de volumen de disolución

(E_{UV}), ya que se había demostrado que la disminución del contenido orgánico total en dichos sistemas se corresponde con un crecimiento de los iones Cl^- liberados durante la degradación. De esta forma, la aparición de Cl^- puede utilizarse como herramienta para evaluar el estado de la degradación de tales compuestos.

La degradación mediante fotocatalisis de los cuatro compuestos queda reflejada en la Fig. (9.7), donde se representa la concentración de iones Cl^- relativa a la esperada. De todo ello se deduce que todos los compuestos han sido dechlorados completamente, de acuerdo con la Ec. (9.2).



9.5 CIANUROS

Las aguas residuales de los efluentes procedentes de procesos industriales tales como recubrimientos metálicos, refinado de metales de oro, plata, limpieza de gases procedentes de hornos, cementación de aceros, etc., contienen distintas formas de cianuros [Hassan y *col.*, 1991; Grosse, 1986] que, por su alta toxicidad, han de ser tratadas antes de ser vertidas a los cauces públicos. Los métodos de tratamiento existentes en la industria para el tratamiento de efluentes cianurados, entre los que se encuentran la oxidación por cloración alcalina, la ozonización, la oxidación con permanganato, etc., van normalmente encaminados a destruir el cianuro o transformarlo en productos menos tóxicos, como es el caso de OCN^- , SCN^- , etc.

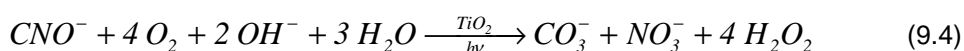
El tratamiento de oxidación fotocatalítico presenta una gran ventaja sobre las técnicas anteriormente citadas ya que se trata de una técnica que asegura la destrucción de los cianuros sin generarse compuestos intermedios extremadamente tóxicos, como es el caso del cloruro de cianógeno en la cloración, y evitándose también la posibilidad de reversibilidad de alguna de las reacciones. Además, no son necesarios reactivos químicos adicionales, alguno de los cuales en los procesos convencionales de tratamiento son difíciles de manejar, por lo que tampoco se requiere su almacenaje.

Puesto que los cianuros libres no absorben radiación solar en las longitudes de onda características del espectro solar, es decir longitudes de onda superiores a 300 nm, la fotólisis no juega un papel importante en la degradación de estos compuestos. En el proceso fotocatalítico la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula del semiconductor, siendo la radiación solar la única fuente de energía empleada y el oxígeno disuelto el único oxidante. En este sentido, se ha demostrado que la oxidación

fotocatalítica conduce a una transformación cuantitativa del cianuro a cianato (CN^- a OCN^-) [Augugliaro y col., 1999; Vidal y col., 2001], de acuerdo con la Ec. (9.3). Conviene señalar que que el cianato es un compuesto 1000 veces menos tóxico que el cianuro de partida.



Una vez lograda esta conversión, el OCN^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- (Ec. 9.4).



Los resultados obtenidos, utilizando tecnología solar basada en CPCs, han permitido obtener la degradación completa de cianuro a cianato con una eficiencia de 20 g de CN^- por kWh de energía suministrada por el Sol para el caso de efluentes procedentes del sector de recubrimientos metálicos [Vidal y col., 2001]. En el caso de efluentes procedentes del sector de artes gráficas, la eficiencia obtenida ha sido de 5 g de CN^- por kWh de energía suministrada por el Sol, debido a la presencia negativa de NH_4^+ , que influye negativamente sobre el proceso [Vidal y col., 2001].

Otros resultados diferentes de degradación fotocatalítica de cianuros son los mostrados en la Fig. (9.8) donde se obtiene la degradación completa de diferentes concentraciones iniciales, utilizando también colectores CPC [Augugliaro y col., 1999].

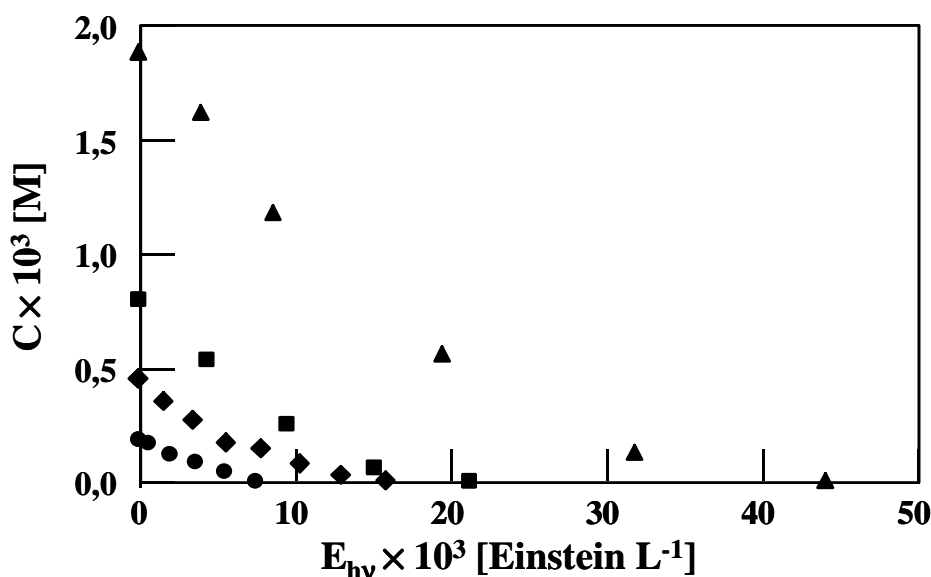


Figura 9.8.- Degradación solar fotocatalítica de cianuros frente a la energía fotónica acumulada, E_{hv} , para experimentos realizados con una concentración inicial de cianuros de: 0,18 mM (●); 0,45 mM (◆); 0,8 mM (■); y 1,87 mM (▲) [Augugliaro y col., 1999]

9.6 COLORANTES

Los procesos textiles industriales generalmente constan de varias etapas donde se emplean grandes cantidades de agua de buena calidad. Estas industrias utilizan más de treinta mil compuestos diferentes, de los cuales más de diez mil son colorantes. Como consecuencia los colorantes, conjuntamente con otros compuestos como detergentes, agentes quelantes, reguladores de pH, densificadores, etc., son habituales en las aguas residuales de estas industrias [Tomanelli, 1997], apareciendo en una gran variedad de concentraciones.

De acuerdo a las limitaciones impuestas por la legislación vigente [Bartholini, 2000], estas aguas son tratadas mediante procedimientos físico-químicos [Ciardelli y Brighetti, 1999] o, más habitualmente, mediante tratamiento biológico mediante fangos activados [Banat y col., 1996] antes de ser vertidas en el medioambiente. El tratamiento de los colorantes, sin embargo, supone un grave problema en estos procesos.

Entre los colorantes, los azóicos son los más comunes (60-70%) y, además, resultan difícilmente oxidables mediante procedimientos aeróbicos debido, entre otras razones, a que su solubilidad en agua es baja (usualmente esta resulta ser inversamente proporcional a la complejidad de la molécula).

Para disminuir las necesidades de consumo de agua, el reuso de la misma se está imponiendo en las industrias textiles. Sin embargo, como consecuencia de los elevados requisitos de la calidad del agua necesaria para los procesos de coloración, los métodos de tratamiento son también altamente exigentes para poder proceder posteriormente a su reutilización. Entre los distintos métodos de purificación existentes, aquellos basados en la oxidación están entre los más prometedores [Vandevivere y col., 1998]. Los procedimientos oxidativos resulta muy efectivos en la destrucción de los grupos cromóforos, ya que hacen desaparecer el color que es el parámetro fundamental para permitir el reuso del agua. Sin embargo, la eliminación total (mineralización) del colorante no es a menudo alcanzable utilizando los procedimientos habituales de oxidación.

La fotocatalisis ha sido empleada con éxito para decolorar y mineralizar colorantes azóicos [Gonçalves y col., 1999; Kiriakidou y col., 1999; Chun y Yizhong, 1999; Wang, 2000]. Este es el caso indicado en la Fig. (9.9), donde se presenta el tratamiento fotocatalítico de dos colorantes azóicos habituales: naranja de metilo (MeO), $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$, y Naranja II (OII), $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$. Estos dos colorantes, cuyas estructuras también aparecen en la figura, se caracterizan por contener un grupo sulfónico, que es responsable de su elevada solubilidad en agua.

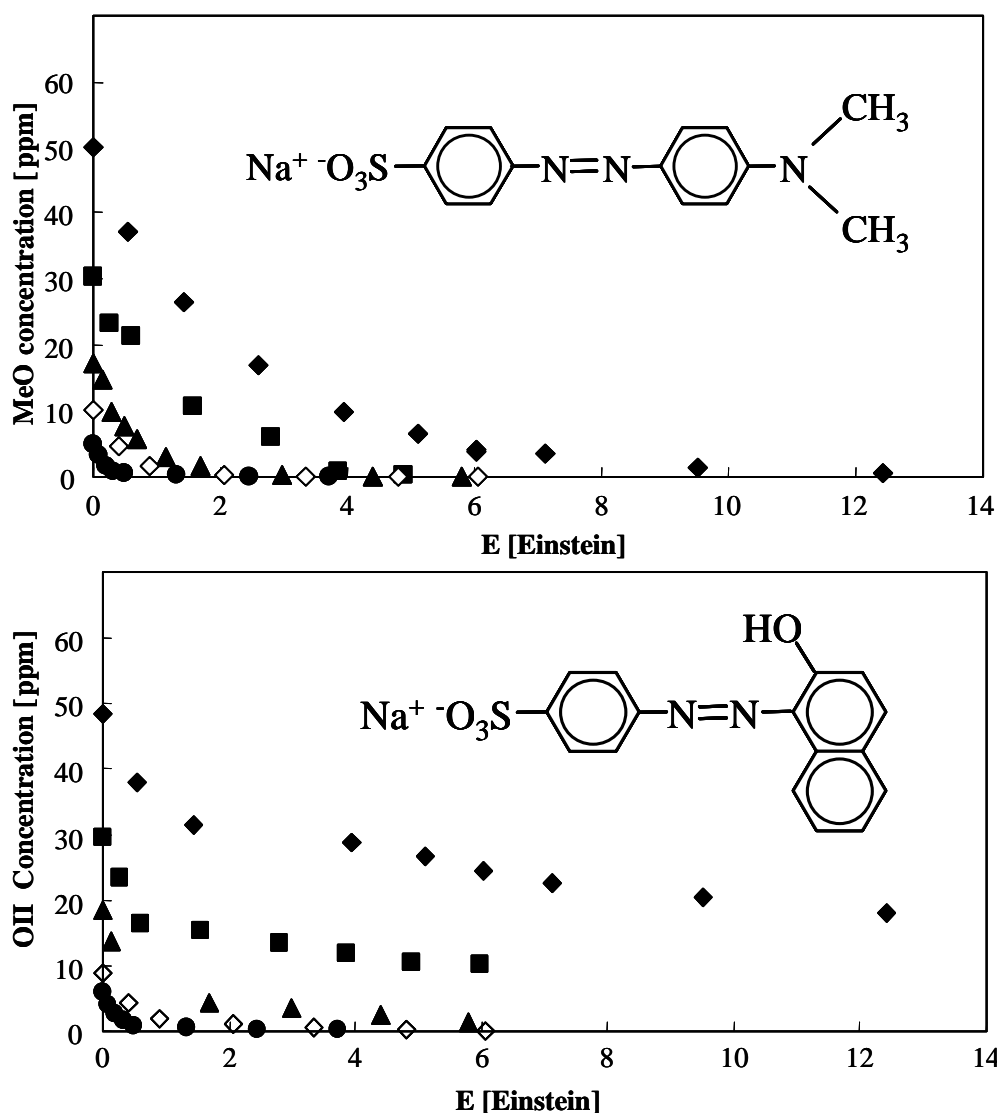


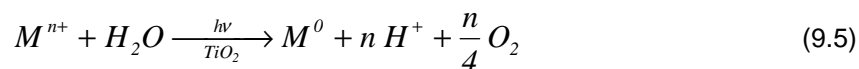
Figura 9.9.- Degradación fotocatalítica de Naranja de metilo y Naranja II en suspensiones de TiO_2 (200 mg L^{-1})

La eliminación de MeO y otros colorantes azóicos se ha llevado a cabo también mediante ozono [Chen, 2000] y el OII ha sido tratado también mediante foto-Fenton [Bandara y col., 1996].

9.7 ELIMINACIÓN DE IONES METÁLICOS

Una ventaja adicional de los procesos de fotocatalisis heterogénea es la presencia de electrones con elevado poder reductor (los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor) que pueden ser explotados para eliminar especies reducibles, tales como metales pesados en disolución. Los metales pesados son

generalmente tóxicos y pueden ser eliminados de los efluentes industriales [Herrmann y col., 1986; Herrmann y col., 1988; Borgarello y col., 1985; Borgarello y col., 1986; Serpone y col., 1987] mediante deposición en la superficie del fotocatalizador después de haber sido reducidos de acuerdo con la Ec. (9.5).



El siguiente orden de reactividad ha sido establecido bajo condiciones experimentales idénticas: $Ag > Pd > Au > Pt \gg Rh \gg Ir \gg Cu = Ni = Fe = 0$ para $AgNO_3$, $PdCl_2$, $AuCl_3$, H_2PtCl_6 , Na_2PtCl_6 , $RhCl_3$, H_2IrCl_6 , $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$. La deposición suele ocurrir mediante la formación de pequeños cristales dispersos cuyo tamaño depende de la naturaleza del metal. Conforme aumenta la “foto-deposición”, las partículas metálicas forman agregados que llegan a alcanzar tamaños de varios cientos de nm [Herrmann y col., 1988], resultando incluso mayores que las partículas de TiO_2 .

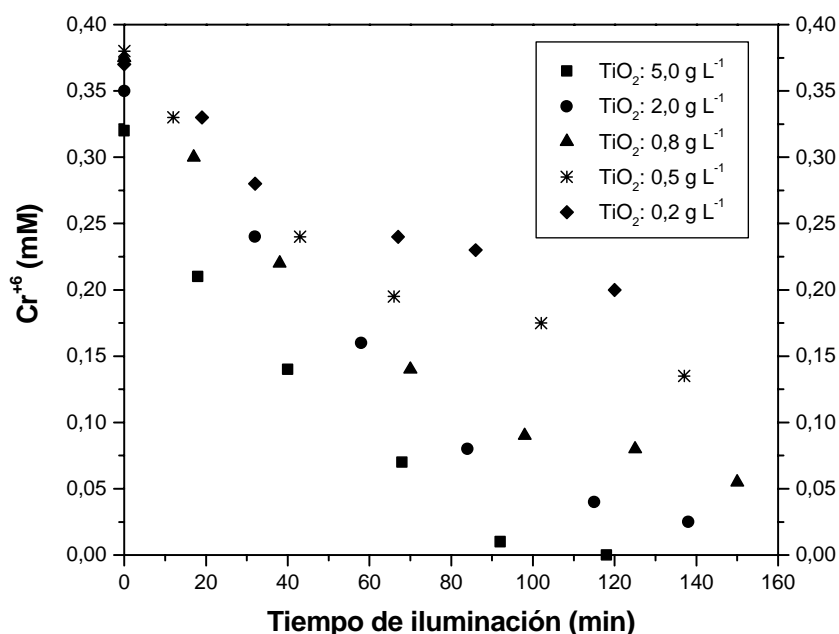


Figura 9.10.- Reducción fotocatalítica de Cr^{6+} (0,96 mM) a Cr^{3+} para diferentes concentraciones de TiO_2 : 5 g L^{-1} (■); 2 g L^{-1} (●); 0,8 g L^{-1} (▲); 0,5 g L^{-1} (*) y 0,2 g L^{-1} (◆) [Marques y col., 1996]

Los niveles de eliminación alcanzables con esta técnica que pueden llegar a ser menores que los límites que a menudo se alcanzan a determinar mediante Absorción Atómica ($< 0,01$ mg L^{-1}). Este método se puede utilizar tanto para retirar metales pesados del agua como para recuperar metales nobles disueltos en ella, aunque no siempre se

puede recuperar el metal puro. En estos casos, muy a menudo el metal se recupera en forma de óxido, como en el caso del PbO_2 y Ti_2O_3 [Tanaka y col., 1986] ó U_3O_8 [Amadelli y col., 1991]. El mercurio, debido a su potencial redox favorable, sí puede ser recuperado en forma metálica [Tahiri y col., 1996].

Una aplicación interesante es la reducción de Cr(VI) a Cr(III). La reducción fotocatalítica de Cr(VI) es muy sensible al pH, siendo más eficiente por debajo de pH 2 y dejando el producto de reducción, Cr(III) en solución a este pH. Alrededor de pH 5, el Cr(III) forma un precipitado estable. El Cr(VI) es extremadamente tóxico, mientras que el Cr(III) lo es en mucha menor medida (dos órdenes de magnitud).

Es importante recordar que tanto la oxidación y la reducción deben ocurrir simultáneamente para mantener la actividad del proceso, por lo que es posible utilizar la presencia de orgánicos como reductores para la reducción de metales y, al mismo tiempo, los metales como oxidantes para la oxidación de los orgánicos. En general, cuanto más alta es la concentración de orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales. De forma similar, un aumento en la concentración de metales, puede aumentar la velocidad de oxidación de los orgánicos.

En el caso del Cr(VI), la velocidad de reducción es muy sensible a la naturaleza del orgánico que se destruye simultáneamente. Experiencias realizadas en la PSA han demostrado la posibilidad de reducir 480 mg L^{-1} de Cr(VI) a Cr(III) de forma simultánea a la oxidación de 490 mg L^{-1} de fenol [Cervera y col., 1993]. Generalmente, cuanto más fácilmente oxidable es el compuesto orgánico, mayor es la velocidad de reducción fotocatalítica; esto significa que diferentes aguas residuales pueden exhibir dramáticamente diferentes velocidades de tratamiento, dependiendo de su composición química específica [Marques y col., 1996].

9.8 DESINFECCIÓN DE AGUA

La desinfección es un proceso crucial para la industria del medioambiente. Una buena prueba de ellos es que los legisladores solicitan pruebas cada vez más estrictas de la eficacia de las distintas técnicas, y existe una gran diversidad de ellas, de eliminación de microorganismos en agua. Se debe recordar que el agua es, para el hombre, el principal vector de transmisión de enfermedades y, como consecuencia, la calidad del agua es un bien de absoluta primera necesidad [Reiff, 1996].

Durante los primeros 75 años del siglo XX, prácticamente los únicos tratamientos de purificación de aguas que se utilizaron fueron la floculación química, la filtración en medio

granular y la cloración. El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua debido a su habilidad para inactivar bacterias y virus [Troyan, 1989]. Sin embargo, en los últimos 20 años hemos asistido a un cambio radical en la industria del agua, que ha comenzado a considerar otros tratamientos alternativos ("avanzados") a los tradicionalmente utilizados [Najm y Trussell, 2000]. Una de las razones para ello es el hecho de que, últimamente, se ha puesto de manifiesto que el cloro, en presencia de impurezas orgánicas en el agua, puede generar sub-productos no deseados de desinfección, tales como trihalometanos y otros compuestos cancerígenos [Rincón y col., 2001].

Las tecnologías de filtración con membrana (micro, ultra y nanofiltración y ósmosis inversa) se emplean cada vez más, aún a expensas de un coste significativo. La irradiación con luz ultravioleta (UV, 254 nm), aunque es una técnica compacta y de coste competitivo, se está introduciendo lentamente, ya que carece de capacidad oxidativa (control simultáneo de color, sabor y olores que ejerce el cloro o el ozono). Además, aún existe información insuficiente sobre la dosis necesaria para la destrucción de muchos microorganismos y no se puede realizar con luz natural.

El ozono (con o sin peróxido de hidrógeno o luz UV adicionales) y otros tratamientos avanzados de oxidación que se basan en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, pueden presentar problemas de toxicidad en la operación, coste elevado, optimización de diseño y formación de subproductos peligrosos para la salud. Un ejemplo de ello es la formación de ión bromato en el caso de aguas ricas en bromuro.

En este contexto, la fotocatalisis como método de desinfección es un proceso todavía básicamente inexplorado. Sin embargo, el efecto bactericida del TiO_2 ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, y otros [Blake y col., 1999]. Este efecto está asociado con la división de la pared de la célula por oxidación superficial inducida fotocatalíticamente, dando como resultado la desintegración de la célula. La desinfección de virus, tales como Phage MS2 y poliovirus 1 [Sjogren y Sierka, 1994] o bacterias coliformes [Watt, 1995], se pueden encontrar en la literatura.

Uno de los graves problemas de todos estos métodos es la falta de capacidad residual de desinfección cuando el tratamiento concluye, pudiéndose reproducir los microorganismos a partir de ese momento. En cambio, la presencia simultánea de microorganismos y de compuestos orgánicos en el medio puede hacer que la fotocatalisis sea más efectiva debido a la formación de radicales de estos compuestos que también tienen poder bactericida. La Fig. (9.11) presenta un esquema simplificado de los procesos que pueden tener lugar si se trata fotocatalíticamente un agua conteniendo contaminación microbiana y orgánica. Una

aplicación realista debería incluir un tratamiento fotocatalítico preliminar para desinfectar parcialmente el agua y reducir el nivel de contaminantes orgánicos, seguido de cloración limitada para mantener la desinfección en las tuberías de distribución y evitar la formación de subproductos no deseados.

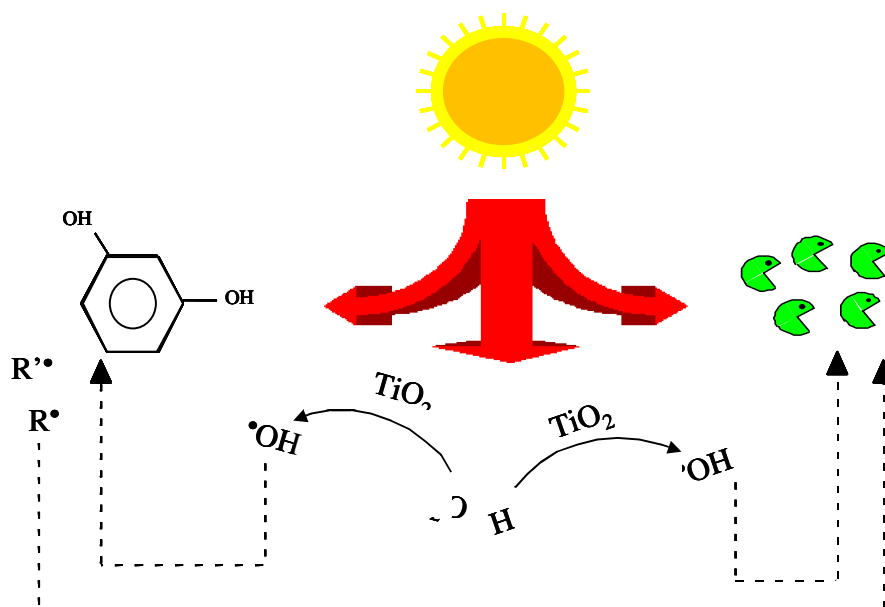


Figura 9.11.- Desinfección y descontaminación simultánea mediante fotocatalisis

A medida que las fuentes de agua sean más escasas y mayor la demanda tanto industrial como de salud pública, la necesidad de tratamientos de desinfección de aguas innovadores y competitivos en coste serán mayores, existiendo un claro potencial para los procesos fotocatalíticos basados en la luz solar.

9.9 REFERENCIAS CAPÍTULO 9

- Albert, L. A. "Los plaguicidas persistentes y sus efectos a largo plazo". II Simposio Internacional sobre Agricultura Sostenible. México D.F., (1998).
- Amadelli, R.; Maldotti, A.; Sostero, S.; Carassitti, V. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, pp. 3267, (1991).
- Augugliaro, V.; Blanco-Gálvez, J.; Cáceres-Vázquez, J.; García-López, E.; Loddo, V.; López-Muñoz, M.J.; Malato-Rodríguez, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Schiavello, M.; Soria-Ruiz, J. "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO_2 suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions". *Catalysis Today*, **54**, pp. 245-253, (1999).

- Banat, I. M.; Poonam, N.; Singh, D.; Marchant, R.; *Biores. Technol.* **58**, pp. 217-227, (1996).
- Bandala, E.R.; Octaviano, J.A.; Albitar, V.; Torres, L.G. "Designing and Applying Treatment Technologies". *Wickramanayake, G.B. y R.E. Hinchee* (Eds). Battelle Press. Columbus, Ohio, USA (1998), pp. 177-182, (1998).
- Bandara, J.; Morrison, C.; Kiwi, J.; Pulgarín, C.; Peringer, P. "Degradation / decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via fenton type reagents". *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **99**, pp. 57-66, (1996).
- Bartholini, E., in *Processi e Metodologie per il Trattamento delle Acque*, Palmisano L. (Ed.), Spiegel, Milano, pp. 283-318, (2000).
- Blake D.M. (a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. (b) Update Number 1 to June 1995. (c) Update Number 2 to October 1996. (d) Update Number 3 to January 1999. (e) Update Number 4 to October 2001. National Technical Information Service, US Dep. of Commerce, Springfield, VA22161, USA. (1994, 1995, 1997, 1999, 2001).
- Blake, D.M. y col. "Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells". *Sep. Purf. Meth.*, **28**(1), pp. 1-50, (1999).
- Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F.; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy*, **67**(4-6), pp. 317-330, (2000).
- Borgarello, E.; Harris, R.; Serpone, N. *Nouv. J. Chim.* **9**, pp. 743, (1985).
- Borgarello, E.; Serpone, N.; Eno, G.; Harris, R.; Pelizzetti, E.; Minero, C. *Inorg. Chem.* **25**, pp. 4499, (1986).
- Borja, R.; Banks, C.J.; Maestro-Durán, R.; Alba, J. "The effects of the most important constituents of olive mill wastewater on batch anaerobic methanogenesis". *Environmental Technology* **17**, pp. 167-174, (1996).
- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzetti, E. "Photocatalytic transformation of Chlorinated Methanes in the presence of Electron and Hole Scavengers". *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, **93**(21), pp. 3765-3771, (1997a).

- Calza, P.; Minero, C.; Pelizzeti, E. "Photocatalytically Assisted Hydrolysis of Chlorinated Methanes under Anaerobic Conditions". *Environ. Sci. Technol.*, **31**, pp. 2198-2203, (1997b).
- Cervera, S.; Giménez, J.; Curcó, D.; Aguado, M.A. "Study of the technical feasibility of the photocatalytic detoxification processes with concentrated solar light". Final Report. Procitec, University of Barcelona, (1993).
- Chen, L., *Wat. Res.* **34**(3), pp. 974-982, (2000).
- Chun, H.; Yizhong, W., *Chemosphere*, **39**(12), pp. 2107-2115, (1999).
- Ciardelli, G.; Brighetti, G. En *La Chimica e l'Industria*, **81**, pp. 605-609, (1999).
- Comisión Europea. "Decision No 2179/98/EC of the European Parliament and of the Council on the review of the EC Programme of policy and action in relation to the environment and sustainable development: Towards sustainability". 24 Sept. (1998).
- Comisión Europea. "Guidelines to a sustainable agriculture". Communication to the Council 1999/C 173/02. Official Journal of European Communities. 19th June (1999).
- Fallmann, H.; Krutzler, T.; Bauer, R.; Malato, S.; Blanco, J. "Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides". *Catal. Today*, **54**, pp. 309-319, (1999).
- Funken, K.-H.; Sattler, C.; Milow, B.; de Oliveira, L.; Blanco, J.; Fernández, P.; Malato, S.; Brunotte, M.; Dischinger, N.; Tratzky, S.; Musci, M.; de Oliveira, J.C. "A comparison of prototype compound parabolic collector-reactors (CPC) on the road to SOLARDETOX technology". *Wat. Sci. Technol.*, **44**(5), pp. 271-278, (2001).
- Gonçalves, M.; Oliveira-Campos, A.; Pinto, E.; Plasencia, P.; Queiroz, M. *Chemosphere*, **39**(5), pp. 781-786, (1999).
- González-Vila, F.J.; Verdejo, T.; Martín, F. "Characterization of wastes from olive and sugarbeet processing industries and effects of their application upon the organic fraction of agricultural soils". *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **46**, pp. 213-222, (1992).
- Grosse, D. W. *J. Air Pollution Control Assoc.*, 603, (1986)
- Hassan, S. Q.; Kupfeleand, M. P.; Grosse, D. W. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **41**, pp. 710, (1991).
- Hayo, M.G.; van der Werf. "Assesing the impact of pesticides on the environment!. *Agric. Ecosys. Environ.*, **60**, pp. 81-96, (1996).
- Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Phys. Chem.* **90**, pp. 6028, (1986)

- Herrmann, J.-M.; Disdier, J.; Pichat, P. *J. Catal.* **113**, pp. 72, (1988a).
- Kiriakidou, F.; Kondarides, I.; Verykios, X., *Catal. Today*, **54**, pp. 119-130, (1999).
- Mäkinen, P.M. y col. "Chlorophenol Toxicity Removal and Monitoring in Aerobic Treatment: Recovery from Process Upsets". *Environ. Sci. Technol.*, **27**, pp. 1434-1439, (1993).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M.I.; "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: methamidophos". *Chemosphere*, **38**(5), pp. 1145-1156, (1999a).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Milow, B.; Maldonado, M.I.; "Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewater. Application to pesticide containers recycling". *Water Sci. Technol.*, **40**(4-5), pp. 123-130, (1999b).
- Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Maldonado, M.I. "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides. Application to pesticide container recycling". *Appl. Catal. B: Environ.*, **25**, pp. 31-38, (2000a).
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M.I.; Fernández-Ibáñez, P.; Campos, A. "Optimising Solar Photocatalytic Mineralization of Pesticides by Adding Inorganic Oxidising Species: Application to the Recycling of Pesticide Containers". *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, pp. 163-174, (2000b).
- Malato, S.; Maldonado, M.I.; Blanco, J. "Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocátalisis solar". Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. ISBN 84-7834-406-3. 188 pags. (2001).
- Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Applied Catalysis B: Environmental* **37**, pp. 1-15, (2002).
- Manilal, V.B.; Haridas, A.; Alexander, R.; Surender, G.D. "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products". *Wat. Res.* **26**(8), pp. 1035-1038, (1992).
- Marques, P.; Rosa, M.; Mendes, F.; Collares-Pereira, M.; Blanco, J.; Malato, S. "Wastewater detoxification of organic and inorganic toxic compounds with solar collectors". *Desalination*, **108**, pp. 213-220, (1996).
- Moreno, M.T. "Estudio del residuo de la industria del corcho como sustrato hortícola". Lectura de Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, (1994).
- Najm, I.; Trussell, R. R. "New and Emerging Drinking Water Treatment Technologies", en *Identifying Future Drinking Water Contaminants*, National Academy Press, (2000).

- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J.A., Domènech X., Peral J. "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions". *Appl. Catal. B: Environ.*, **36**, pp. 63-74. (2002).
- Reiff, Fred M. "The Status of Drinking Water Disinfection in Latin America and the Caribbean". *Pan American Health Organisation (PAHO)*. Washington, DC. (1996).
- Rincón, A.G. y col. "Interaction between E. Coli inactivation and DBP-precursors. Dihydroxibenzene isomers in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂". *J. Photochem.*, **139**, pp. 233-241, (2001).
- Serpone, N.; Borgarello, E.; Barbeni, M.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Herrmann, J.-M.; Fox, M.A. *J. Photochem.* **36**, pp. 373, (1987).
- Sjogren, J.C.; Sierka, R.A. "Inactivation of Phage MS2 by Iron-Aided Titanium Dioxide Photocatalysis". *Applied and Environ. Microbiol.*, 344-347, Jan. (1994).
- Tahiri, H.; Serpone, N.; Le van Mao, R. *J.Photochem. Photobiol.A: Chem.*,**93**, pp. 199, (1996).
- Tanaka, K.; Harada, K.; Murata, S. *Solar Ener.*, **36**, pp. 159, (1986).
- Tomanelli, R., *Acqua-Aria*, november-december, (1997).
- Tomlin, C.D.S. "The Pesticide Manual 11th Edition". *British Crop Protection Council*. Farnham, Surrey, UK. (1997).
- Troyan, J.J. "Treatment of Microbial Contaminants in Potable Water Suppliers". Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corp. (1989).
- Vandevivere, P.C.; Bianchi, R.; Verstraete, W. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72**, pp. 289-302, (1998).
- Vidal, A.; Trincado, P.; Jerez, M.; Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P. "Oxidación solar fotocatalítica. Aplicación al tratamiento de efluentes cianurados". *Ing. Química*, **375**, pp. 161-165, (2001).
- Wang, Y., *Wat. Res.*, **34**(3), pp. 990-994, (2000).
- Watts, R.A.; Kong, S.; Orr, M.P.; Miller, G.C.; Henry, B.E. "Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent". *Wat. Res.* Vol. **29**, No. 1, pp. 95-100, (1995).

CONCLUSIONES

Los Procesos Fotocatalíticos para la degradación de contaminantes se enmarcan dentro de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que se caracterizan por estar basados en la generación de radicales hidroxilo. Estos procesos están siendo considerados, cada vez más, como alternativas fuertemente atractivas frente a otras tecnologías convencionales debido a que destruyen los contaminantes orgánicos persistentes en vez de, simplemente, transferirlos de un medio a otro sin un tratamiento real de los mismos.

Entre estos procesos, destacan especialmente los procesos de Fotocatálisis Solar, que poseen algunas ventajas únicas sobre otros POA, tales como:

- La posibilidad de utilizar la luz solar como fuente de fotones, lo que significa una tecnología medioambientalmente benigna.
- La existencia de diferentes procesos, que pueden ser tanto heterogéneos (TiO_2) como homogéneos (Foto-Fenton), con la posibilidad de aportar mecanismos y reacciones químicas no disponibles en otros sistemas de tratamiento.
- La existencia de una vía química tanto oxidante, que permite mineralizar especies orgánicas complejas, como otra reductora, puede ser utilizada para eliminar especies reducibles, tales como iones de metales pesados y, también, algunos compuestos orgánicos.
- La posibilidad de utilización de estos procesos tanto en fase líquida o como gaseosa, en contraste con los procesos que sólo pueden ser aplicados en agua.

A lo largo de los distintos capítulos del presente documento se han ido desarrollando las bases tanto teóricas como científicas que han finalmente posibilitado concluir el desarrollo completo de una tecnología innovadora que posibilita implementar a escala industrial los procesos fotocatalíticos anteriores utilizando la luz solar.

Esta tecnología, solo existente a nivel de laboratorio previamente a las actividades y proyectos descritos en la presente memoria, se propone como alternativa complementaria a

las convencionales para el tratamiento de contaminantes no biodegradables presentes en agua. Todo el desarrollo descrito, aunque abarca e integra investigaciones realizadas sobre temas y aspectos muy diversos y diferentes entre sí, gira alrededor del concepto de Concentrador Parabólico Compuesto (CPC), que es la solución que se propone como más adecuada para utilizar eficientemente la luz solar en los procesos anteriores.

El objetivo perseguido con este desarrollo que ha tenido un fuerte enfoque tecnológico, tal y como se planteaba en la introducción, es el de poder disponer una tecnología técnicamente factible y económicamente viable, con posibilidad de ser incluso ofrecida al sector industrial. El uso de la luz solar en el proceso fotocatalítico confiere además un importante valor añadido medioambiental a la tecnología propuesta.

Las distintas iniciativas y actividades que han conducido a los resultados descritos, también al igual que se indicaba en la introducción, han sido fruto de diversas labores de investigación fuertemente interdisciplinares y con una importante participación industrial. Estas investigaciones han sido, todas ellas, coordinadas desde la Plataforma Solar de Almería y realizadas bajo la dirección del autor de la presente memoria, como Responsable del Área de Química Solar de la PSA. Es en este contexto en el que se debe entender la presente memoria, presentada por el autor para acceder al grado de Doctor.

Hasta la fecha no existe ninguna instalación comercial que implemente la tecnología propuesta. Tampoco la hay con ninguna otra tecnología alternativa basada en procesos fotocatalíticos que utilicen la luz solar. La Tesis que se plantea y se argumenta en la presente memoria es que el uso de los dispositivos tipo CPC, adecuadamente modificados para estos procesos, puede suponer una alternativa técnicamente viable y medioambientalmente atractiva, para el traslado al sector productivo de los distintos desarrollos tecnológicos que han sido descritos.

Los análisis realizados desde el punto de vista económico, aunque basados en una limitada experiencia de campo, parece que pueden encajar en el contexto anterior. La inversión y costes de operación que se estiman parecen razonables, en comparación con los de otras tecnologías alternativas.

Desde el punto de vista de la aplicabilidad de la tecnología propuesta, aunque el principal problema es la baja eficiencia intrínseca de los procesos de fotocatalisis, se han identificado una serie de aplicaciones potenciales para las que estos procesos parece que funcionan razonablemente bien. Dichas aplicaciones no se acaban en las descritas, cuyo objetivo no era el de plantear un análisis exhaustivo de las mismas sino el de dar una visión

general sobre el tema, aportando una información complementaria a la del resto del documento.

El autor desconoce si esta tecnología va a tener éxito o no, ya que esto siempre va a depender de múltiples factores, muchos de los cuales se escapan a los ámbitos de investigación y académico. En este sentido, diversos estudios realizados sobre otras tecnologías medioambientales han demostrado que el éxito final de una tecnología determinada no está únicamente basada en los costes, sino que intervienen muchos otros aspectos, como es el caso de la aceptación social y su contribución hacia el objetivo de lograr un desarrollo sostenible.

Es por ello por lo que el autor, profesionalmente involucrado y personalmente comprometido con el concepto de desarrollo sostenible, está convencido que o bien esta tecnología, o bien otras que la sigan, al igual que otras muchas tecnologías basadas en el aprovechamiento de la radiación solar, acabarán por encontrar un hueco en nuestra sociedad.

Julián Blanco Gálvez

Abril, 2002

ANEXO

**PUBLICACIONES RELACIONADAS EN
REVISTAS CIENTÍFICAS INTERNACIONALES
CON ÍNDICE DE IMPACTO**

ANEXO

A lo largo de la presente memoria han sido referenciadas múltiples publicaciones del autor, realizadas básicamente durante los últimos 5 años. Aunque esta Tesis se considera un documento totalmente completo en sí mismo, se ha considerado adecuado incluir aquí algunas de las publicaciones mencionadas anteriormente dado que aportan información complementaria, y que podría resultar interesante, sobre algunos de los aspectos fundamentales de la misma.

Estos artículos, por el orden que podrán ser encontrados a continuación, son los siguientes:

1. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview". *Appl. Catal. B: Environ.* **37**, pp. 1-15, (2002).
2. Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Vidal, A.; Morales, A.; Trincado, P.; de Oliveira, J.C.; Minero, C.; Musci, M.; Casalle, C.; Brunotte, M.; Tratzky, S.; Dischinger, N.; Funken, K.-H.; Sattler, C.; Vincent, M.; Collares-Pereira, M.; Mendes, J.F; Rangel, C.M. "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications". *Solar Energy* **67**(4-6), pp. 317-330, (2000).
3. Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Fernández, P.; Cáceres, J.; Trincado, P.; de Oliveira, J. C.; Vincent, M. "New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results". *Chemosphere* **47**, pp. 235-240, (2002).
4. Blanco, J.; Malato, S.; Maldonado, M.I.; Fallmann H.; Krutzler, T.; Bauer, R. "Techno-economical assesment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors". *J. Phys. IV*, Vol. **Pr 3**, pp. 259-264, (1999).
5. Malato, S.; Blanco, J.; Fernández-Ibáñez, P.; Cáceres, J. "Treatment of 2,4-dichlorophenol by solar photocatalysis: comparison of coupled photocatalytic-active carbon vs. active carbon". *J. Solar En. Engin.* **123**, pp. 138-142, (2001).

Review

Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview

Sixto Malato^{a,*}, Julián Blanco^a, Alfonso Vidal^a, Christoph Richter^b

^a CIEMAT-Plataforma Solar de Almería, Crta. Senés Km. 4, 04200 Tabernas, Almería, Spain

^b DLR-Plataforma Solar de Almería, Crta. Senés Km. 4, 04200 Tabernas, Almería, Spain

Received 4 August 2001; accepted 3 November 2001

Abstract

Advanced oxidation processes (AOPs) are characterized by a common chemical feature: the capability of exploiting the high reactivity of $\bullet\text{OH}$ radicals in driving oxidation processes which are suitable for achieving the complete abatement and through mineralization of even less reactive pollutants. This paper reviews the use of sunlight to produce $\bullet\text{OH}$ radicals. The experimental systems necessary for performing pilot-plant scale solar photocatalytic experiments are described. It outlines the basic components of these pilot plants and the fundamental parameters related to solar photocatalysis reactions. This paper summarizes also most of the research carried out at Plataforma Solar de Almería (PSA) related with solar photocatalytic degradation of water contaminants. A description is given of how solar photocatalysis could become a significant segment of the wastewater treatment technologies related with the degradation of very persistent toxic compounds. It outlines also the decomposition of organic and inorganic contaminants and different examples are also shown for better comprehension of the ability of solar energy for carrying out oxidation and reduction processes. These examples include chlorophenols, chlorinated solvents, pesticides and cyanide. Besides, the possibility of using the photo-Fenton reaction illuminated with solar light opens the boundary where solar photocatalysis could be applied. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Photocatalysis; Photo-Fenton; Solar energy; Solar collectors; Titanium dioxide; Water treatment

1. Introduction

The main causes of surface water and groundwater contamination are industrial discharges (even in low quantities), excess use of pesticides, fertilizers (agrochemicals) and landfilling domestic wastes. The wastewater treatment is based upon various mechanical, biological, physical and chemical processes. In fact, this is a combination of many operations like filtration, flocculation, sterilization or chemical oxidation of organic pollutants. After filtration and

elimination of particles in suspension, the biological treatment is the ideal process (natural decontamination). Unfortunately, all organic pollutants are not biodegradable and there is a class of products noted as bio-recalcitrant organic compounds. The last progresses in the decontamination of water concern the treatment of these compounds [1,2]. These methods rely on the formation of highly reactive chemical species, which degraded the more recalcitrant molecules into biodegradable compounds. These are called the advanced oxidation processes (AOPs). These processes although making use of different reacting systems [3–7] are all characterized by same chemical feature: production of OH radicals ($\bullet\text{OH}$). These radicals are extraordinarily reactive species

* Corresponding author. Tel.: +34-950-387940;
fax: +34-950-365015.
E-mail address: sixto.malato@psa.es (S. Malato).

(oxidation potential 2.8 V). They attack most of the organic molecules with rate constants usually in the order of 10^6 – $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. They are also characterized by a little selectivity of attack which is a useful attribute for an oxidant used in wastewater treatment and for solving pollution problems. The versatility of AOPs is also enhanced by the fact that they offer different possible ways for hydroxyl radicals production, thus allowing a better compliance with the specific treatment requirements.

A suitable application of AOP to wastewater treatments must consider that they make use of expensive reactants such as H_2O_2 , and/or O_3 and, therefore, it is obvious that their application should not replace, whenever possible, the more economic treatments such as the biological degradation [8,9]. The potentialities offered by AOP can be exploited to integrate biological treatments by an oxidative degradation of toxic or refractory substances entering or leaving the biological stage. Another aspect concerning the opportunity of AOP application is that referring to the polluting load of wastes normally expressed as chemical oxygen demand (COD). Only wastes with relatively small COD contents ($<2.0 \text{ g l}^{-1}$) can be suitably treated by means of these techniques since higher COD contents would require the consumption of too large amounts of expensive reactants. Wastes with higher pollutant contents can be more conveniently treated by means of wet oxidation or incineration. This work evaluates two well-defined AOP systems of special interest because natural solar UV-light [10–13] can be used: heterogeneous photocatalysis with TiO_2 and homogeneous photocatalysis by photo-Fenton process.

The solar heterogeneous photocatalytic detoxification process consists in utilizing the near-UV part of the solar spectrum (wavelength shorter than 380 nm), to photoexcite a semiconductor catalyst in the presence of oxygen. In these circumstances oxidizing species, either bound hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) or free holes, which attack oxidizable contaminants, are generated producing a progressive breaking of molecules yielding to CO_2 , H_2O and dilute inorganic acids. The most commonly used catalyst is the semiconductor TiO_2 (cheap, non-toxic and abundant product) [14,15]. The solar homogeneous photocatalytic detoxification process (photo-Fenton) is based on the production of $\bullet\text{OH}$ radicals by Fenton reagent (H_2O_2 added to Fe^{2+} salts).

The rate of degradation of organic pollutants with Fenton-like reagents is strongly accelerated by irradiation with UV–VIS light. This is an extension of Fenton process which takes advantage from UV–VIS light irradiation at wavelength values higher than 300 nm. In these conditions, the photolysis of Fe^{3+} complexes allows Fe^{2+} regeneration and the occurrence of Fenton reactions due to the presence of H_2O_2 [16,17].

PSA (a large European scientific installation and the largest European laboratory for solar energy applications) is actively participating in demonstrative applications, both at national and international level, of solar technology (www.psa.es). PSA is exploring innovative uses of our oldest renewable source of energy, solar energy, to drive photochemical processes since early 1990s. One of the applications in which PSA has been deeply involved is solar detoxification with the use of solar photons to degrade hazardous toxic compounds in water by photocatalytic processes. Although scientific research on these processes has been conducted for at least the last three decades [18–21], industrial/commercial applications, engineering systems and engineering design methodologies have only been developed recently [22]. The experience acquired on solar detoxification systems at engineering level, particularly through EU projects, led to the development and installation at PSA of different pilot plants (with different collector fields, see www.psa.es), which have been used successfully by many European Research Institutions. This paper summarizes the work done during the last decade.

2. Solar collectors for photochemistry

2.1. Concentrating collectors

Contrary to solar thermal processes, which are based on the collection of large quantities of photons of all wavelengths to reach a specific temperature range, solar photochemical processes are based on the collection of only high-energy short-wavelength photons to promote photochemical reactions. Most of the solar photochemical processes use UV or near-UV sunlight (300–400 nm), but in some photochemical synthesis processes, up to 500 nm sunlight can be absorbed and photo-Fenton heterogeneous photocatalysis uses sunlight up to 580 nm. Sunlight

at wavelengths over 600 nm is normally not useful in any photochemical process. Nevertheless, the specific hardware needed for solar photochemical applications has much in common with those used for thermal applications. As a result, both photochemical systems and reactors have followed conventional solar thermal collector designs, such as parabolic troughs and non-concentrating collectors. At this point, their designs begin to diverge, since:

- the fluid must be directly exposed to solar radiation and, therefore, the absorber must be transparent to the photons, and
- temperature usually does not play a significant role in photochemical processes, so no insulation is required.

The original solar photoreactor designs for photochemical applications were based on line-focus parabolic-trough concentrators (PTCs). In part, this was a logical extension of the historical emphasis on trough units for solar thermal applications. Furthermore, PTC technology was relatively mature and existing hardware could be easily modified for photochemical processes. The first outdoors engineering-scale reactor developed (in USA) was a converted solar thermal parabolic-trough collector in which the absorber/glazing-tube combination had been replaced by a simple pyrex glass tube through which contaminated water could flow [23,24]. The

first engineering-scale solar photochemical facility for water detoxification in Europe was developed by CIEMAT [25] using 12 two-axis PTCs (see Fig. 1), each consisting of a turret and a platform supporting four parallel PTCs, with an absorber at the focus of each collector. The platform has two motors controlled by a two-axis (azimuth and elevation) tracking system. Thus, the collector aperture plane is always perpendicular to the solar rays, which are reflected by the parabola onto the reactor tube (concentrating ratio ≈ 10) at the focus through which circulates the contaminated water to be detoxified.

Typical overall optical efficiencies obtained in this PTC were around 50% [26,27]. Parabolic-trough collectors make efficient use of direct solar radiation and, as an additional advantage, the thermal energy collected from the concentrated radiation could simultaneously be used for other applications. The reactor is small, while receiving a large amount of energy per unit volume. The flow is turbulent and volatile compounds do not evaporate, so that handling and control of the liquid to be treated is simple and cheap. The main disadvantages are that the collectors (i) use only direct radiation, (ii) are expensive, and (iii) have low optical and quantum efficiencies (at least for TiO_2 applications) [28]. Several different substances have been successfully degraded with these collectors: chromium(VI) [29], dichloroacetic acid [30–32], phenol [33,34], 4-chlorophenol (CP) [35],

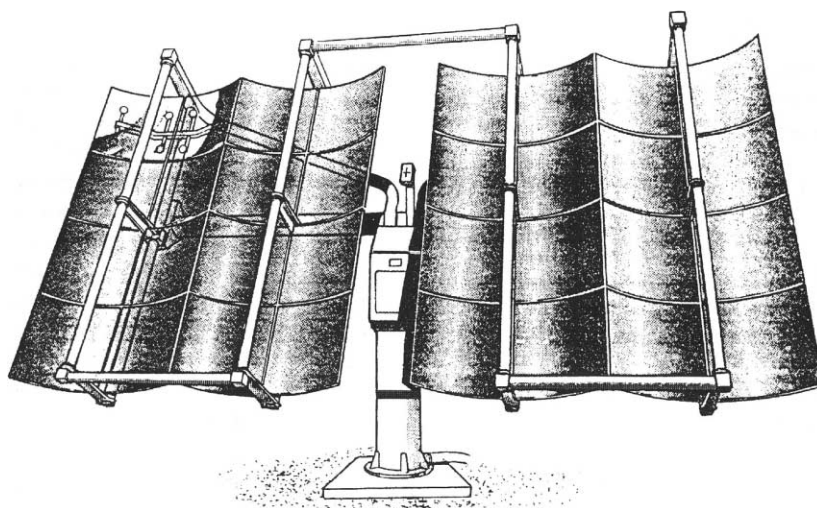


Fig. 1. Two-axis parabolic trough.

dichlorophenol (DCP) [36], pentachlorophenol (PCP) [37], atrazine [35], and industrial wastewaters [38,39]. The pilot-plant experiments described in these references processed hundreds of liters of water with tens of milligrams per liter of substrates and 200 mg l^{-1} TiO_2 slurries (the optimum concentration found for this reactor [40]). In all cases, the photonic efficiencies (moles of substrate degraded/incident moles of photons inside the reactor) were about 1%. Another small PTC (3 m^2 , one-axis) has also been tested [41] for degrading lindane. Results were similar to those obtained with the two-axis PTCs.

2.2. Non-concentrating collectors

One-sun (non-concentrating) collectors are, in principle, cheaper than PTCs as they have no moving parts or solar tracking devices. They do not concentrate radiation, so that efficiency is not reduced by factors associated with concentration and solar tracking. Manufacturing costs are cheaper because their components are simpler, which also means an easy and low-cost maintenance. Also, the non-concentrating collector support structures are easier and cheaper to install and the surface required for their installation is smaller, because, since they are static, they do not project shadows on the others. An extensive effort in the design of small non-tracking collectors, has resulted in the testing of several different non-concentrating solar reactors:

- Free-falling film: the process fluid falls slowly over a tilted plate with a catalyst attached to the surface, which faces the sun and is open to the atmosphere [32,42].
- Pressurized flat plate: consists of two plates between which the fluid circulates using a separating wall [43–45].
- Solar ponds: small, shallow on-site pond reactors [34,46].

Although one-sun collectors are simple, the design of a robust one-sun photoreactor is not trivial, since they must be weather-resistant, chemically inert and UV-transmissive. In addition, flow in non-concentrating systems is usually laminar, which presents mass transfer problems and vaporization of reactants. Consequently, the use of tubular photoreactors has a decisive advantage because of the inherent structural efficiency of tubes, which are also available in a large variety of materials and sizes and are a natural choice for a pressurized fluid system.

2.3. Compound parabolic concentrator (CPC)

CPCs, extensively employed for evacuated tubes, are an interesting cross between trough concentrators and one-sun systems and are a good option for solar photochemical applications. Among the collectors currently available, they constitute our choice for optimal possibilities [47–49]. CPCs are static collectors

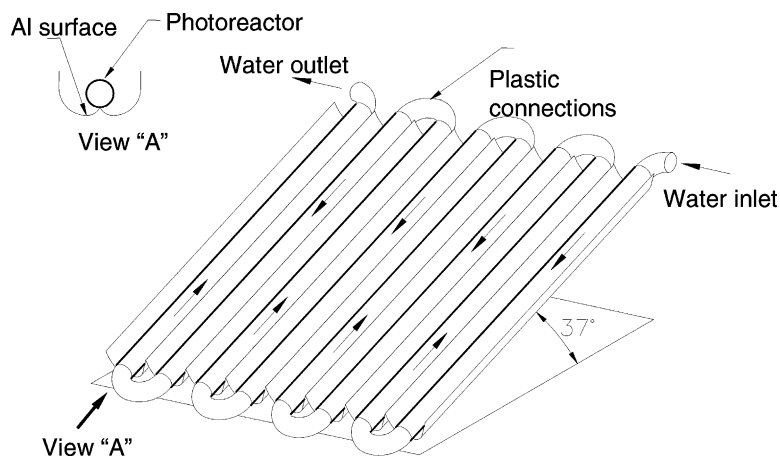


Fig. 2. Schematic drawing of a CPC.

with an involute reflective surface around a cylindrical reactor tube (see Fig. 2). They have been found to provide the best optics for low concentration systems and can be designed with a concentrating ratio close to one, thus having the advantages of both PTCs and one-sun collectors [33,46,50] since these static collectors can capture both direct and diffuse UV-sunlight [24,36,51,52].

The beauty of the solar CPC system is its intrinsic simplicity, while it is also cost-effective, easy to use, and requiring low capital investment. The reflector design enables almost all the UV-radiation arriving at the CPC aperture (not only direct, but also diffuse) to be collected and available to the process in the reactor. The light reflected by the CPC is distributed around the back of the tubular photoreactor so that most of the reactor tube circumference is illuminated. Because of the CPC aperture-to-tube diameter ratio, the incident light on the reactor is very similar to that of a one-sun photoreactor. As in a parabolic trough, water is easier to pipe in and to distribute than in many one-sun designs. All these factors contribute to excellent CPC collector performance in solar photochemical and photocatalytic applications [36,48,49,53–56].

3. Solar plant design and operation

Most of the components of solar photochemical systems are made of standard materials with no special requirements, except for the reactor, the reflective surface and the catalyst/sensitizer, since almost all the solar photochemical processes require a catalyst or a sensitizer [10,51].

3.1. Absorber tube

The photochemical reactor must contain the working fluid, including the catalyst or the sensitizer, and must transmit solar UV-light efficiently with minimal pressure-drop across the system. It must also provide good mass transfer from the fluid stream to an illuminated photocatalyst or a sensitizer surface. An adequate flow distribution inside the reactor must be assured, since a non-uniform distribution leads to a non-uniform residence time inside the reactor and to a decreased performance compared to that of an ideal flow. The choice of materials that are

both transparent to UV-light and resistant to its destructive effects is limited. Temperatures inside solar photochemical reactors can easily reach 40–50 °C. Therefore, photochemical reactors must be able to withstand summer temperatures of 70–80 °C. Furthermore, reactor material must be inert to chemicals and resistant to high or low pH. Quartz has excellent UV-transmission and resistance to temperature and chemicals, but its high cost makes it completely unrealistic. Fluoropolymers are a good choice because of their good UV-transmittance and chemical inertness [39]. One of their greatest disadvantages is that, in order to achieve a desired minimum pressure rating, the wall thickness of a fluoropolymer tube may have to be increased, which in turn will lower its UV-transmittance. Glass is a natural alternative for photoreactors. Low iron-content borosilicate glass has good transmissive properties in the solar range with a cut-off of about 285 nm and therefore, would seem to be the most adequate [29,57,58]. Two undesired effects reduce the performance of a glass reactor for the purposes of solar detoxification [59]: (i) absorption in the solar UV-range between 300 and 400 nm; (ii) a further decrease of the UV-transmissivity during operation because of the damaging impact of solar radiation (UV-solarization). Both effects are caused by valence changes of transition metal cations. The effect of Fe ions in glass is especially harmful, since Fe²⁺ ions are oxidized into Fe³⁺ by photons with wavelengths shorter than 400 nm. Furthermore, Fe³⁺ absorbs in the UV. It may be assessed that the enhancement of transmissivity in the 300–400 nm region can only be attained by a strong reduction in iron content down to 50 mg kg⁻¹ [49].

3.2. Reflective surface

The requirements for the optical quality of reflective surfaces in solar applications are usually related to the solar concentration. In the case of solar photochemical applications, the strictest requirements are those of PTCs. This is an important additional factor in favor of low or non-concentrating systems, since lower quality means lower manufacturing cost. With regard to the reflector/concentrator, aluminum is the best option owing to its low cost and high reflectivity. The ideal reflective surface for solar photochemical applications must be highly UV-reflective,

acceptably weather-resistant for long lifetime and reasonably priced. The surfaces currently available at PSA that best fit these requirements are electropolished anodized aluminum [29,39,49,58] and organic plastic films with an aluminum coating. In both cases, a compromise between outdoor resistance and UV-reflectance must be achieved. Commercial coated plastic films have been used successfully in parabolic troughs installed in PSA applications [37,57]. Because of their lack of rigidity, these films must be bonded over a stiff substrate and about 2% reflectivity is lost in this process.

3.3. Radiation absorption

In a photochemical process, solar radiation is normally absorbed and transferred to the catalyst or to the sensitizer that is excited by the solar photons. Some catalytic systems, different from TiO_2 slurries, have been tested at PSA: photo-Fenton [60–63], decatungstate anion [64–66], TiO_2 attached to a glass surface [31,32], TiO_2 attached to glass tubes [67], TiO_2 deposited on glass fibers [68] and Ti/TiO_2 photoanodes [69,70]. Fixed catalyst/sensitizer configurations [32,67–70] eliminate the need for catalyst/sensitizer recovery, but reduce system efficiency considerably. Up to now, no efficient supported

catalysts have yet been achieved [71]. Moreover, an important question is how long a supported catalyst/sensitizer will last in the fluid stream. By contrast, homogeneous and slurry configurations have the advantages of higher throughput, low pressure-drop through the reactor and excellent fluid-to-catalyst mass transfer. After their use, titania powders can be agglomerated and sedimented [72–75].

Another important design parameter for tubular photoreactors is the diameter, since in both homogeneous or heterogeneous processes, all incident efficient photons must be kept inside the reactor and not allowed to get through without intercepting an absorption target particle. The intensity of illumination affects the relationship between reaction rate and catalyst/sensitizer concentration. The dispersion and absorption of light causes photon density to diminish almost exponentially over the length of the optical path within a catalyst suspension. At higher light intensities, the catalyst/sensitizer concentration can be higher [33,43,47]. When catalyst/sensitizer concentration is too high, a “screening” effect produces excessive solution opacity and the system efficiency is reduced [72]. The lower the catalyst/sensitizer concentration, the less opaque the suspension. For example, in the case of titanium dioxide photocatalysis, 1 g l^{-1} of TiO_2 catalyst reduces transmittance to zero



Fig. 3. Partial view of the demonstration plant based on CPCs.

over a 10 mm path length with six-fold concentrated light in a parabolic-trough collector [76]. Therefore, in a tube with a wider diameter, only the outer layer would be illuminated. This means that larger i.d. reactors allow lower optimum catalyst concentrations. So the practical i.d. for tubular photoreactors must be optimized to any specific process taking into account all the relevant factors. For TiO₂ slurries in the photoreactors tested at PSA, the optimum reactor diameter is in the range of a few centimeters with a few hundreds milligrams of TiO₂ per liter.

Based on this accumulated experience in pilot-plant design, construction and testing a full-size demonstration plant has been erected at the facilities of HIDRO-CEN (Madrid, Spain). This plant was designed to treat 1 m³ of water with 100 m² of collector aperture area (see Fig. 3). The CPC reflector is made of a highly reflective anodized aluminium sheet supporting 16 parallel 1.5 m long tubes. A complete module is formed by a series of collectors connected in a row. The final prototype plant consists of E–W oriented parallel rows of 21 collectors each. Final system design is completely modular. Collectors are connected in series using HDPE quick connections between glass reactor tube absorbers. Water flows simultaneously through all parallel tubes and there is no limit to the number of collector components modules may have. As this plant is to be a demonstration of what a commercial plant would be like, operation is fully automatic and maintenance requirements are minimum. General plant design and operation has been previously described [49]. This industrial-scale solar photocatalytic plant, designed and erected with commercially available components according to previous pilot-plant results, has demonstrated that the solar photocatalytic technology is sufficiently developed for industrial use.

4. Basic photocatalysis parameters

4.1. Direct photolysis

Although organic pollutants absorb light over a wide range of wavelengths, it is generally stronger at the lower wavelengths. In any case, the focus here is on basic photocatalytic parameters and therefore, the photolytic effect will be discussed from this point of view. Such tests are performed to find out the decomposition

rates without the semiconductor. Any side effect of the photolytic reaction rate can be quantified and subtracted from the global rate, to get the true photocatalytic reaction rate. A good model of this is the case of acrinathrin [77]. Its spectrum slightly overlaps with the solar spectrum in the 300–330 nm region and, therefore, solar photons can produce photoalteration processes after being exposed to the environment. But such natural photodegradation is very slow: $Q = 400 \text{ kJ l}^{-1}$ to reach 10% of the initial concentration under aerobic well-illuminated conditions. Q is the amount of energy collected by the reactor (per unit of volume) from the start up of the experiments until each sampling:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t},$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

where t_n is the experimental time of each sample, A_r the radiation collecting surface of the photoreactor, V_t the total pilot-plant volume and $Q_{UV,n}$ is the cumulated energy (per unit of volume, kJ l^{-1}) having entered the reactor for each sample taken during the experiment. Sometimes, it is useful (for those readers not interested in solar energy) to explain the results in terms of illumination time instead of Q_{UV} . For this purpose, it may be assumed that the average solar-UV (300–400 nm) on a perfectly sunny day for 2 h around noon is about $30 W_{UV} \text{ m}^{-2}$. Under these conditions and using reactors similar to those shown in Figs. 2 and 3, 1 kJ l^{-1} is equivalent to 6.5 min illumination if $A_r = 9 \text{ m}^2$ and $V_t = 250 \text{ l}$. When this simplification is used, the illumination time calculated by this procedure can be called t_{30W} . In this case, 2600 min were necessary for destroying 90% of 50 mg l^{-1} of acrinathrin by photolysis. The same objective was attained using TiO₂ but 50 times faster. Other photolysis studies concerning different products have been performed on atrazine [35] and PCP [37].

4.2. Radiant flux

Since 1990, the kind of solar technology that should be involved in detoxification has been clarified [28,33,36,40,48,49,51,78–80]. Experimental measurements [32,34,40,43,47,48,81,82] have shown that above a certain UV photon flux (around one to two suns, i.e. $60\text{--}120 \mu\text{Einstein m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) the reaction rate

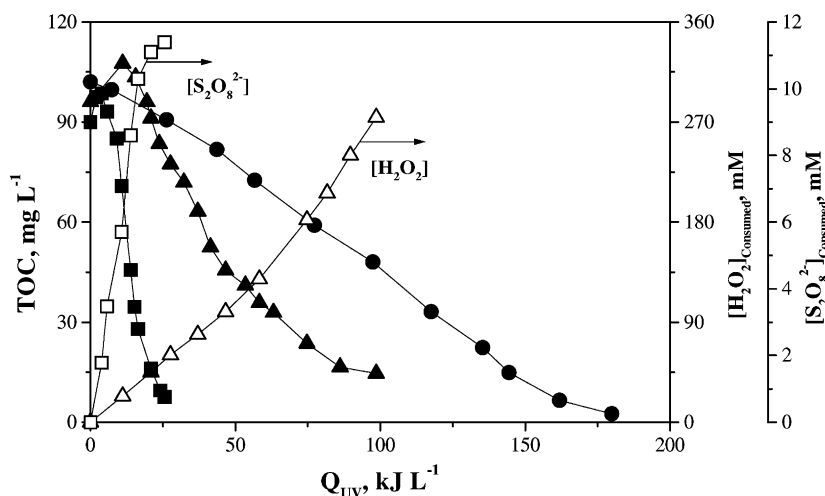


Fig. 4. Mineralization of commercial pesticides: (●) TiO_2 alone; (▲) with H_2O_2 , 25 mM; (■) with $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 10 mM. Both oxidants kept at constant concentrations throughout the experiment. H_2O_2 (Δ) and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (\square) consumption are also shown.

becomes proportional to radiation intensity square root. Adding a product that reduces the importance of electron/hole recombination may appreciably attenuate this effect. When the electrons are trapped, recombination of e^-/h^+ is impeded. Addition of oxidants can improve the efficiency of the process at high illumination intensities. Moreover, this type of compounds can increase the quantum yield even at low irradiation levels owing to their strong oxidizing nature. The use of certain inorganic peroxides (hydrogen peroxide and sodium persulphate, see Fig. 4) has been demonstrated to remarkably enhance the rate of degradation of organic contaminants because they trap the photogenerated electrons more efficiently than O_2 [35,39,83–95]. The increase in the photocatalytic reaction rate with these additives decreases the photoreactor dimensions proportionally and correlatively decreases the overall investment costs.

4.3. Degradation pathways

A variety of degradation products (DPs) are formed during photocatalytic processes. Nevertheless, in most cases, no attention is paid to the possible formation of these DPs which, on the other hand, allow the degradation processes to be better understood and evaluated. Cost-effective treatment to complete compound mineralization is usually not feasible and the generation of

by-products appears to be unavoidable with photocatalytic degradation. Identification of those by-products is the key to maximizing overall process efficiency. Since hydroxyl radicals react non-selectively, numerous by-products are formed at low concentrations. On the other hand, some of the DPs obtained may be more toxic and persistent than the parent compound. Pilot-plant scale compound degradation pathway studies (using HPLC–UV–MS and GC–MS) have been performed with atrazine [35], PCP [40], imidacloprid [96,97], CP [98], and pyrimethanil [99]. They all indicated a total disappearance of their corresponding DPs.

5. Solar UV-photocatalytic degradation of contaminants

Up to now, practical applications of solar technologies have been studied and developed most intensively for heterogeneous TiO_2 photocatalysis and homogeneous photo-Fenton. In this context, treatment of industrial wastewater, in spite of inefficient production of hydroxyl radicals and slow kinetics, which may limit economic feasibility, seems to be one of the most promising fields of application of solar detoxification. The only really general rule is that there is no general rule at all, each real case being completely different [100]. Consequently, preliminary research is always

required to assess potential pollutant treatments and optimize the best option for any specific problem, on a nearly case-by-case basis. In this section, an attempt will be made to summarize the results obtained with different contaminants in solar pilot plants.

5.1. Single compound degradation by UV-irradiated TiO_2 slurries

Some chlorophenols have been successfully degraded [36,37,40,43,47,76,83,98,101,102] by photocatalysis and CP, DCP and PCP are presented here as representative of this family of priority pollutants and how solar pilot-plant experiments can be very useful for obtaining “design parameters”. Chlorophenols have been tested at around 20 mg l^{-1} using TiO_2 slurries (200 mg l^{-1}) in a two-axis parabolic-trough photoreactor (see Fig. 1, total volume 260 l, total solar collector surface 32 m^2). Fig. 5 shows the degradation of these three typical contaminants as a function of the photonic energy entering the photoreactor.

Mineralization only occurs when the last step of the oxidation process yields CO_2 . The mineralization reaction rate must be related to the solar photon flux reaching the collector surface. The process efficiency could be explained in terms of grams of mineralized TOC per mole of incident photons. In this case, the

efficiency (including the induction period) is 0.117, 0.09 and 0.233 g of TOC per mole of photons for PCP, DCP and CP, respectively in a total volume of 260 l of water in a 32 m^2 collector. It may be assumed that the mean solar UV-radiation during 2 h around noon on a perfectly sunny day is about $30 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$. Under these conditions and in the reactor used in this work, 4.14 mol of photons are equivalent to 1 h illumination. Therefore, the “mineralization treatment capacity” of the photoreactor for each type of chlorophenol can be expressed in grams of TOC removed per hour and per square meter of collector. It was found equal to 0.015 , 0.012 and $0.030 \text{ g TOC h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ for PCP, DCP and CP, respectively. Taking into account the stoichiometric ratios between TOC and the various contaminants, this correspond to 0.053 , 0.027 and 0.053 g of pollutant mineralized per hour and per square meter for PCP, DCP and CP, respectively. The treatment capacity, calculated for a mean intensity of $30 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$, is very useful for extrapolating experimental results to other volumes and ambient conditions. Information concerning degradation of other single compounds at pilot-plant scale using solar collectors is available: phenol [33], atrazine [35], 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and of benzofuran [103], chlorinated solvents [49,104], imidacloprid [96,97,105], pirimicarb [105], acrinathrin [77],

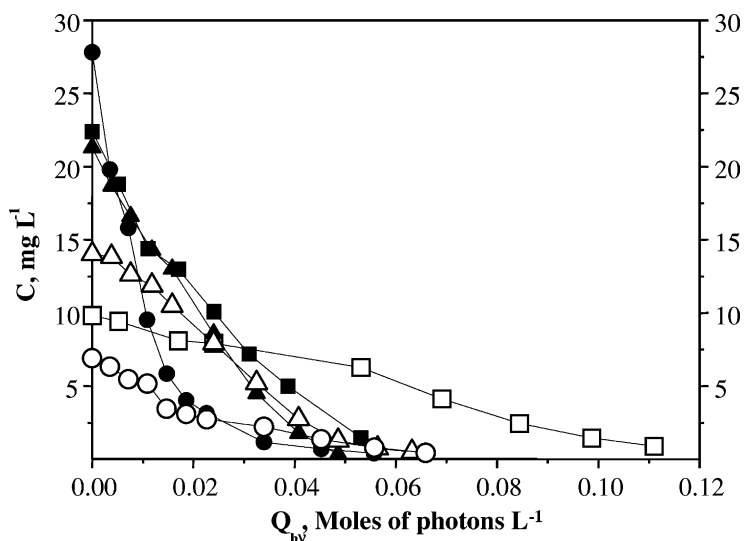


Fig. 5. Solar photocatalytic degradation of CP (\blacktriangle), DCP (\blacksquare), and PCP (\bullet) with a catalyst amount of 0.2 g l^{-1} . TOC corresponding to each compound is also shown (open symbols).

lindane [41,55], butiphos and EPTC [55], cyanide [87], methamidophos [84], oxamyl [88], pyrimethanil [99], dichloroacetic acid [31,43], and Cr(VI) [29,57]. Preliminary results have also been obtained in water disinfection [55].

5.2. Real wastewater treatment by UV-irradiated TiO_2 slurries

Solar photocatalytic degradation technology may be considered as feasible for the treatment of wastewaters containing hazardous contaminants for which biological waste treatment plants are impossible at medium or low pollutant concentrations. The technology may be considered as linearly dependent on the energy flux and, therefore, the associated investment is also linearly dependent on the collector surface. Reasonable orders of magnitude for inflow into typical treatment plants would be in the range of several dozens up to a few hundreds of cubic meters per day [39,53,56,89,106,107]. The results shown in Fig. 6 are examples of experiments carried out with real wastewaters at different initial concentrations and will be used to explain the general procedure for obtaining “design

parameters”. Since the reaction is not expected to follow simple models like first or zero order kinetics, overall reaction rate constants cannot be calculated. Therefore, another parameter has been chosen. The maximum gradient of the degradation curve, which is the gradient of the tangent at the inflection point ($r_{Q,0}$) is employed to obtain a practical point of comparison for different experiments, since it has a zero order rate constant ($mg\ kJ^{-1}$ instead of $mg\ min^{-1}$) and, therefore, appears easy to handle. Furthermore, this gradient can be roughly considered as the initial rate of the mineralization reaction, because it is preceded by a period of nearly constant TOC. This parameter $r_{Q,0}$ is referred to as the “maximum rate”. In the graphic inset in Fig. 6, it may be observed that the initial rate is steady from 20–30 mg of TOC per liter. At this concentration, saturation occurs and the reaction rate becomes constant.

Once the optimum initial concentration for degradation is known, a model for predicting plant behavior is necessary. This model should enable one to calculate the solar collector area required for treating water contaminated with different amounts of pesticides. A previously developed model [40], which has

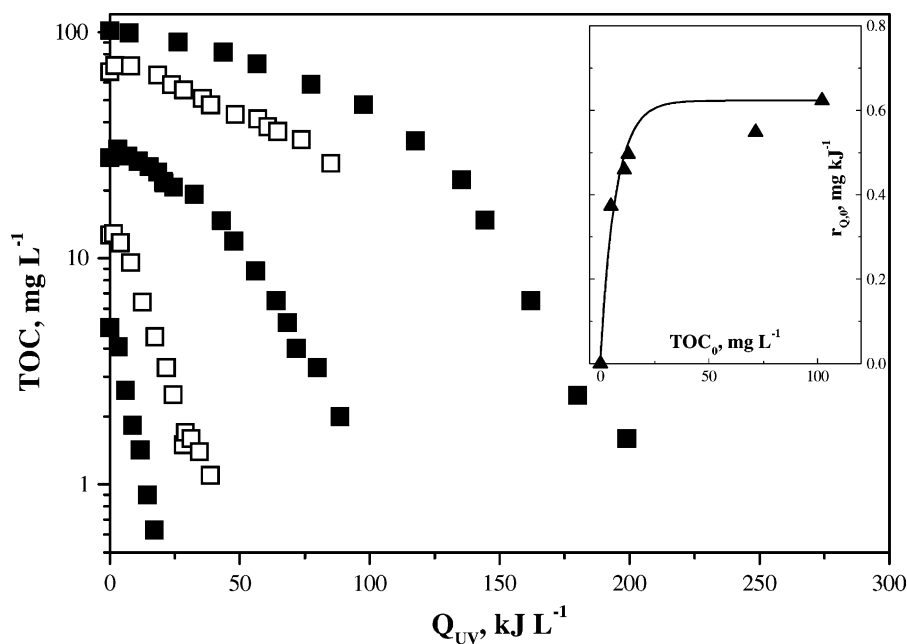


Fig. 6. Decontamination of wastewater containing pesticides at different initial concentrations. “Maximum rate” as a function of maximum TOC is shown in the inset.

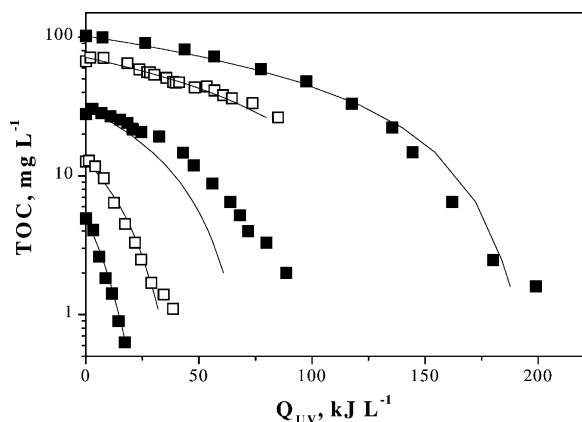


Fig. 7. Application of the proposed kinetic model for mineralization of a pesticide mixture.

the analytic form of a Langmuir–Hinshelwood equation, has been preferred to the direct use of the L–H model ($r = kKC/(1 + KC)$) for fitting experimental data in large solar photocatalytic plants, by approximate solution of the general photocatalytic kinetic system. With these considerations, the rate of TOC disappearance is given by

$$r_{Q,0} = \frac{\beta_1 [\text{TOC}]_{\max}}{\beta_2 + \beta_3 [\text{TOC}]_{\max}} \quad (2)$$

The experimental results shown in Fig. 6 were used to calculate the constants (β_i) by inversion of Eq. (2). Using these values, experimental results and the corresponding lines of fit are shown in Fig. 7. The lines of fit were drawn with:

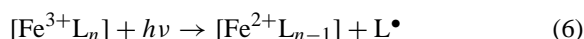
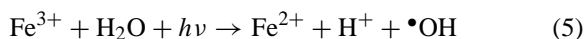
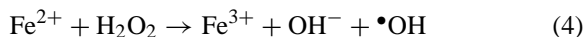
$$\frac{1}{\beta_1} \left\{ \beta_2 \ln \left(\frac{[\text{TOC}]_{\max}}{[\text{TOC}]} \right) + \beta_3 ([\text{TOC}]_{\max} - [\text{TOC}]) \right\} = Q_{UV} \quad (3)$$

This equation enables one to predict TOC degradation as a function of the initial TOC and of the available radiation energy, and reciprocally, to predict the incident energy on the reactor necessary to reach a specific degree of mineralization. Nevertheless, UV-radiation data for the final plant location must be available. The inset in Fig. 6 shows 20–30 mg of TOC per liter as the initial steady state rate. So 25 mg of TOC per liter has been chosen as the initial concentration for photocatalytic treatment plant design. Applying Eq. (3),

56.4 kJ l⁻¹ will be necessary to reduce the TOC from 25 to 1 mg l⁻¹. Considering 5000 m³ of wastewater per year, 2.8 × 10⁸ kJ per year of solar UV-energy will be necessary. Considering a yearly mean UV-radiation as measured for the PSA (latitude 37°5', longitude 2°21', 500 m above sea level) of 18.6 W_{UV} m⁻² (4380 sunny hours per year), 2.93 × 10⁵ kJ m⁻² per year are available. Therefore, the treatment plant would have a collector surface of 1000 m². Information concerning real wastewater degradation is available in [38,39,83–85,89,106–109].

5.3. Solar photo-Fenton

The Fenton reactant (described by Fenton at the end of the 19th century) consists of an aqueous solution of hydrogen peroxide and of ferrous ions providing another important source of hydroxyl radicals (Eq. (4)). Under acidic conditions (pH 2–4), this reactant is readily a powerful oxidant of organic compounds [4,12,16,110,111], and when the process is complemented with UV–VIS radiation, the degradation rate increases significantly [112–115]. Although the oxidizing power of the combination of Fe²⁺ with H₂O₂ (i.e. the Fenton reaction, Eq. (5)) has been known since more than 100 years, the fact that the reaction can be enhanced by UV–VIS irradiation ($\lambda < 580$ nm) was only discovered a few years ago. The so-called photo-Fenton reaction (Eq. (5)) produces additional hydroxyl radicals and leads to reduction of the photocatalyst by the irradiated light. A very simplified description is given in Eqs. (4)–(6). The main advantage of the photo-Fenton process is its sensitivity to light up to wavelengths ≤ 600 nm (see Fig. 8). Light penetration is deep and the contact between pollutant and the oxidizing agent is intimate, because of the homogenous phase. Disadvantages are the low pH required (usually below pH 4) and the need to remove iron after the reaction:



The use of sunlight instead of artificial light for the photo-Fenton reaction would dramatically lower the costs of the process and, thus, provide a major step

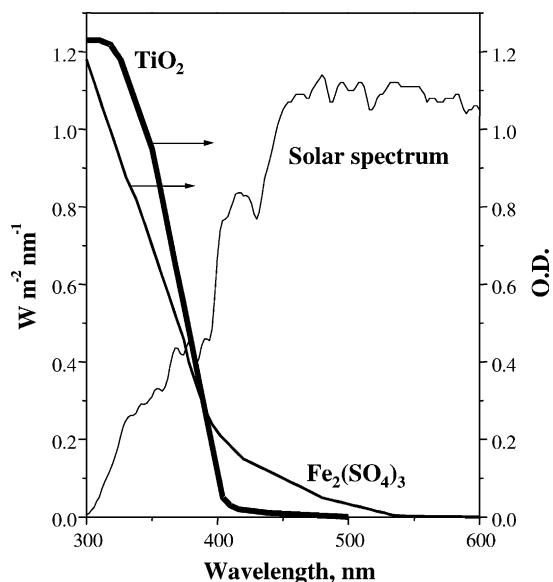


Fig. 8. PSA typical solar spectrum compared to the optical density (O.D., optical path length 1 cm) of a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ solution (0.25 mM as Fe) and the absorption spectrum of TiO_2 powder.

towards industrial application [53]. The feasibility of the photo-Fenton process for treating highly contaminated wastewaters has been demonstrated during experiments with CP [61], metobromuron and isoproturon [116], *p*-nitrotoluene-*o*-sulfonic acid [117], and a mixture of 10 pesticides [60].

Acknowledgements

The authors thank the European Commission (DG XII) for its economical support to the development of the Solar Photocatalysis at Plataforma Solar within the framework of the following projects: (i) "Enhancement and new developments in industrial process through solar radiation". Contract no. ERGBE 1-CT000019, Access to Large-Scale Scientific Installation Program, 1990–1993; "Enhancement and developments of industrial applications of solar energy technologies". Project no. CHGE-CT93-0038 (DG-12 COMA), Human Capital Program, 1994–1995; (iii) "Innovative training horizons in applied solar thermal and chemical technologies". Project no. ERBMFGE-CT95-0023,

1996–1998; (iv) "Solar detoxification technology to the treatment of industrial non-biodegradable persistent chlorinated water contaminants". Project no. BRPR-CT97-0424, 1997–2000; (v) "Water recovery from olive mill wastewaters after photocatalytic detoxification and disinfection". Project no. FAIR-CT98-3807 (DG12-SSMI), 1998–2001; (vi) "Trans-national Access to Plataforma Solar de Almería: the European Solar Thermal Test Centre". Contract no. HPRI-CT1999-00013, Improving Human Potential Program, 2000–2003. The authors also thank Prof. Jean Marie Herrmann (Ecole Centrale de Lyon) for his valuable comments and Mrs. Deborah Fuldauer for correcting the English.

References

- [1] G.A. Peñuela, D. Barceló, Trends Anal. Chem. 17 (10) (1998) 605.
- [2] S. Chiron, A.R. Fernández-Alba, A. Rodríguez, E. García-Calvo, Water Res. 34 (2) (2000) 366.
- [3] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671.
- [4] R. Venkatadri, R.W. Peters, Hazard. Waste Hazard. Mater. 10 (2) (1993) 107.
- [5] K. Rajeshwar, Chem. Ind. 6 (1996) 454.
- [6] J. Prousek, Chem. Listy 90 (1996) 307.
- [7] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Martota, Catal. Today 53 (1999) 51.
- [8] C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarria, R. Polania, P. Péringier, Catal. Today 54 (1999) 341.
- [9] S. Parra, S. Malato, C. Pulgarin, Appl. Catal. B Environ., in press.
- [10] F.W. Wilkins, D.M. Blake, Chem. Eng. Prog. 6 (1994) 41.
- [11] W. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Vincenti, La Chim. Ind. 81 (1999) 61.
- [12] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, Catal. Today 53 (1999) 131.
- [13] D. Robert, S. Malato, Sci. Total Environ., in press.
- [14] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [15] J.M. Herrmann, C. Guillard, J. Disdier, C. Lehaut, S. Malato, J. Blanco, Appl. Catal. B Environ. 35 (2001) 281.
- [16] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Carter, J. Adv. Oxid. Technol. 1 (1) (1996) 18.
- [17] J. Sykora, M. Pado, M. Tatarko, M. Izakovic, J. Photobiol. 110 (1997) 167.
- [18] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, USA, 1994.

- [19] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, USA, Update no. 1 to June 1995.
- [20] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, USA, Update no. 2 to October 1996.
- [21] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, VA, USA, Update no. 3 To January 1999.
- [22] J. Blanco, S. Malato, Solar Detoxification, Natural Sciences, World Solar Programme, UNESCO, 1996–2005 (<http://www.unesco.org/science/wsp>), 2000.
- [23] J. Pacheco, M. Prairie, L. Yellowhorse, *Solar Energy* 91 (1991) 275.
- [24] C.S. Turchi, M.S. Mehos, *Chem. Oxid.* 2 (1994) 301.
- [25] J. Blanco, S. Malato, M. Sanchez, A. Vidal, B. Sánchez, in: M.E. Arden, S.M.A. Burley, M. Coleman (Eds.), Proceedings of the ISES Solar World Congress, Denver, USA, Pergamon Press, Oxford, 1991, p. 2097.
- [26] J. Blanco, S. Malato, in: Proceedings of the 6th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technology, Mojacar, Spain, CIEMAT, Madrid, 1992, p. 1183.
- [27] J. Blanco, S. Malato, in: D. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 639.
- [28] O.M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, D. Dillert, R. Goslich, *Catal. Today* 58 (2000) 199.
- [29] P. Marques, M. Rosa, F. Mendes, M. Collares-Pereira, J. Blanco, S. Malato, *Desalination* 108 (1996) 213.
- [30] D. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff, D. Weichgrebe, in: D. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 301.
- [31] D. Bockelmann, D. Weichgrebe, R. Goslich, D. Bahnemann, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 38 (1995) 441.
- [32] R. Goslich, R. Dillert, D. Bahnemann, *Water Sci. Technol.* 35 (4) (1997) 137.
- [33] D. Curc6, S. Malato, J. Blanco, J. Gim6nez, P. Marco, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 387.
- [34] J. Gim6nez, D. Curc6, P. Marco, *Water Sci. Technol.* 35 (4) (1997) 207.
- [35] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 411.
- [36] S. Malato, J. Gim6nez, C. Richter, D. Curc6, J. Blanco, *Water Sci. Technol.* 35 (4) (1997) 157.
- [37] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, *Chemosphere* 26 (1993) 2103.
- [38] J. Blanco, S. Malato, in: D.E. Klett, R. E. Hogan, T. Tanaka (Eds.), Proceedings of the Solar Engineering 1994, ASME, USA, 1994, p. 103.
- [39] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M. Vincent, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 401.
- [40] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 421.
- [41] A. Vidal, *Chemosphere* 36 (12) (1998) 2593.
- [42] J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona, F. Martinez, in: O. Popel, S. Fris, E. Shchedrova (Eds.), Proceedings of the of 7th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technology, Moscow, Russia, Institute for High Temperature of Russian Academy of Science (IVTAN), 1994, p. 468.
- [43] R. Dillert, A.E. Cassano, R. Goslich, D. Bahnemann, *Catal. Today* 54 (1999) 267.
- [44] M. Well, R.H.G. Dillert, D. Bahnemann, V.W. Benz, M.A. Mueller, *J. Solar Energy Eng.* 119 (1997) 114.
- [45] D. Bahnemann, R. Dillert, J. Dzengel, R. Goslich, G. Sagawe, H.-W. Schumacher, V. Benz, *J. Adv. Oxid. Tech.* 4 (1999) 11.
- [46] J. Gim6nez, D. Curc6, M.A. Queral, *Catal. Today* 54 (1999) 229.
- [47] M. Romero, J. Blanco, B. S6nchez, A. Vidal, S. Malato, A. Cardona, E. Garc6a, *Solar Energy* 66 (2) (1999) 169.
- [48] J.A. Ajona, A. Vidal, *Solar Energy* 68 (1) (2000) 109.
- [49] J. Blanco, S. Malato, P. Fern6ndez, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K.-H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendes, C.M. Rangel, *Solar Energy* 67 (4–6) (2000) 317.
- [50] K. Pacheco, A.S. Watt, C.S. Turchi, in: Proceedings of the Solar Energy Conference, ASME, 1993, p. 43.
- [51] D.Y. Goswami, S.K. Sharma, G.D. Mathur, C.K. Jotshi, *J. Solar Energy Eng.* 119 (1997) 108.
- [52] W. Yi-zhong, F. Yuan, T. Hong-xiao, *J. Environ. Sci.* 10 (3) (1998) 291.
- [53] J. Blanco, S. Malato, M.I. Maldonado, H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, *J. Phys. IV Pr.* 3 (1999) 259.
- [54] C. Richter, S. Malato, J. Blanco, in: M. Becker, M. B6hmer (Eds.), Proceedings of the 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies, Koln, Germany, C.F. M6ller Verlag, Heidelberg, 1997, p. 1521.
- [55] A. Vidal, A.I. D6az, A. El Hraiki, M. Romero, I. Muguruza, F. Senhaji, J. Gonz6lez, *Catal. Today* 54 (1999) 183.
- [56] K.-H. Funken, C. Sattler, B. Milow, L. de Oliveira, J. Blanco, P. Fern6ndez, S. Malato, M. Brunotte, N. Dischinger, S. Tratzky, M. Musci, J.C. de Oliveira, *Water Sci. Technol.* 44 (5) (2001) 271.
- [57] D. Curc6, S. Malato, J. Blanco, J. Gim6nez, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 44 (1996) 199.
- [58] A. Vidal, S. Malato, J. Blanco, in: I. Gaballah, J. Hager, R. Soloz6bal (Eds.), Proceedings of the REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Vol. III, San Sebasti6n, Spain, 1999, p. 1919.
- [59] D.M. Blake, K. Magrini-Bair, E. Wolfrum, in: C.M. Lampert, C.G. Granquist, M. Gratzel, S.K. Deb (Eds.), Optical Materials Techniques for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion, Vol. XV, The International Society for Optical Engineering, 1997, p. 154.
- [60] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 309.

- [61] T. Krutzler, H. Fallmann, P. Maletzky, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 321.
- [62] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, *Z. Phys. Chem.* 213 (1999) 67.
- [63] S. Parra, V. Sarria, C. Pulgarín, S. Malato, P. Péringier, *Appl. Catal. B Environ.* 27 (3) (2000) 153.
- [64] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Delaire, *J. Phys. IV Pr. 3* (1999) 289.
- [65] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani, J. Delaire, *J. Chim. Phys.* 96 (1999) 430.
- [66] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Delaire, *Catal. Today* 54 (1999) 297.
- [67] B. Milow, J. Blanco, P. Fernández, S. Malato, C. Richter, K.H. Funken, C. Sattler, in: I. Gaballah, J. Hager, R. Solozábal (Eds.), *Proceedings of the REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Vol. III, San Sebastián, Spain, 1999, p. 1989.
- [68] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J.V. Weber, *Catal. Today* 53 (1999) 291.
- [69] O. Enea, J. Blanco, S. Malato, M.I. Maldonado, *J. Phys. IV Pr. 3* (1999) 301.
- [70] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, O. Enea, *Catal. Today* 54 (1999) 329.
- [71] R.L. Pozzo, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, *Catal. Today* 39 (1997) 219.
- [72] P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, F.J. De Las Nieves, *Catal. Today* 54 (1999) 195.
- [73] R.J. Watts, S. Kong, W. Lee, *J. Environ. Eng.* 121 (10) (1995) 730.
- [74] P. Fernández-Ibáñez, F.J. De Las Nieves, S. Malato, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 510.
- [75] W. Xi, S.V. Geisen, *Water Res.* 35 (5) (2001) 1256.
- [76] S. Malato, *Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved in Water*, CIEMAT, Madrid, Spain, 1999.
- [77] S. Malato, J. Blanco, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, *Chemosphere* 40 (2000) 403.
- [78] D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, MA, 1991, p. 593.
- [79] Y. Parent, D. Blake, K. Magrini-Bair, C. Lyons, C. Turchi, A. Watt, E. Wolfrum, M. Prairie, *Solar Energy* 56 (5) (1996) 429.
- [80] J. Blanco, S. Malato, C. Richter, in: *SolarPACES Operating Agent TASK III* (Ed.), *Solar Thermal Test Facilities*, CIEMAT, Madrid, Spain, 1996, p. 145.
- [81] S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi, M.R. Hoffmann, *Solar Eng. ASME* 1 (1995) 409.
- [82] P. Wyness, J.F. Klausner, D.Y. Goswami, K.S. Schanze, *J. Solar Energy Eng.* 116 (1994) 2.
- [83] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 347.
- [84] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *Chemosphere* 38 (5) (1999) 1145.
- [85] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *J. Phys. IV Pr. 3* (1999) 272.
- [86] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow, M.I. Maldonado, *Water Sci. Technol.* 40 (4/5) (1999) 123.
- [87] V. Augugliaro, J. Blanco-Gálvez, J. Cáceres-Vásquez, E. García-López, V. Loddo, M.J. López-Muñoz, S. Malato-Rodríguez, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, J. Soria-Ruiz, *Catal. Today* 54 (1999) 245.
- [88] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, P. Fernández, M.I. Maldonado, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 64 (2000) 1.
- [89] S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, A. Campos, *Appl. Catal. B Environ.* 28 (2000) 163.
- [90] C.K. Grätzel, M. Jirousek, M. Grätzel, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 375.
- [91] E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero, C.K. Grätzel, *New J. Chem.* 15 (5) (1991) 351.
- [92] H. Al-Ekabi, B. Butters, D. Delany, J. Ireland, N. Lewis, T. Powell, J. Story, in: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, London, Canada, November 1992, Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 321.
- [93] P. Pichat, C. Guillard, L. Amalric, A. Renard, O. Plaidy, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 38 (1995) 391.
- [94] L. Muszkat, L. Bir, L. Feigelson, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 65 (1992) 409.
- [95] M. Poullos, A. Kositz, Kouras, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 115 (1998) 175.
- [96] A. Agüera, E. Almansa, S. Malato, M.I. Maldonado, A.R. Fernández-Alba, *Analuses* 26 (1998) 245.
- [97] S. Malato, J. Cáceres A. Agüera, M. Mezcuca, D. Hernando, J. Vial, A.R. Fernández-Alba, *Environ. Sci. Technol.*, in press.
- [98] C. Guillard, J. Disdier, J.M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 217.
- [99] A. Agüera, E. Almansa, A. Tejedor, A.R. Fernández-Alba, S. Malato, M.I. Maldonado, *Environ. Sci. Technol.* 34 (8) (2000) 1563.
- [100] A.R. Fernández-Alba, M.D. Hernando, A. Agüera, A. Rodríguez, E. García-Calvo, S. Malato, *Fresen. J. Anal. Chem.*, in press.
- [101] J.M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco, *Catal. Today* 54 (1999) 255.
- [102] S. Malato, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez, J. Cáceres, *J. Solar Energy Eng.* 123 (2001) 138.
- [103] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, J. Blanco, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 15.
- [104] P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F.J. De Las Nieves, *Entropie* 228 (2000) 22.
- [105] A. Benecker, M. Baune, S. Malato, in: D. Martínez (Ed.), *Proceedings of the 2nd Users Workshop on Training and Mobility of Researchers Programme at Plataforma Solar de Almería*, CIEMAT, Spain, 1999, p. 101.
- [106] J. Blanco, S. Malato, C. Richter, in: M. Becker, M. Böhmer (Eds.), *Proceedings of the 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies*, Köln, Germany, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1997, p. 1451.
- [107] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 31.
- [108] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, P. Fernández, J. Cáceres, P. Trincado, J.C. Oliveira, M. Vincent, *Chemosphere*, in press.

- [109] J. Blanco, S. Malato, C. Richter, in: Proceedings of the Mediterranean Conference on Renewable Energy Sources for Water Production, Santorini, Greece, 1996, p. 147.
- [110] G. Ruppert, R. Bauer, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 73 (1993) 75.
- [111] Y. Sun, J.J. Pignatello, Environ. Sci. Technol. 27 (2) (1993) 304.
- [112] J. Hoigné, H. Bader, Water Res. 10 (1976) 377.
- [113] J.J. Pignatello, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 944.
- [114] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, Chemosphere 28 (1994) 1447.
- [115] P.L. Huston, J.J. Pignatello, Water Res. 33 (5) (1999) 1238.
- [116] S. Parra, V. Sarria, S. Malato, P. Péringier, C. Pulgarín, Appl. Catal. B Environ. 27 (2000) 153.
- [117] S. Parra, S. Malato, J. Blanco, P. Péringier, C. Pulgarin, Water Sci. Technol. 44 (5) (2001) 219.



COMPOUND PARABOLIC CONCENTRATOR TECHNOLOGY DEVELOPMENT TO COMMERCIAL SOLAR DETOXIFICATION APPLICATIONS

J. BLANCO*[†], S. MALATO*, P. FERNÁNDEZ*, A. VIDAL*, A. MORALES*,
P. TRINCADO**, J. C. OLIVEIRA***, C. MINERO****, M. MUSCI*****, C. CASALLE*****,
M. BRUNOTTE*****, S. TRATZKY*****, N. DISCHINGER*****, K. -H. FUNKEN*****,
C. SATTLER*****, M. VINCENT*****, M. COLLARES-PEREIRA*****,

J. F. MENDES***** and C. M. RANGEL*****

*CIEMAT, Plataforma Solar de Almería, P.O. Box 22, 04200 Tabernas, Almería, Spain

**HIDROCEN, Arganda del Rey, Madrid, Spain

***AOSOL, Barcarena, Portugal

****University of Torino, Dipartimento di Chimica Analitica, Torino, Italy

*****ENEL, Milano, Italy

*****SCHOTT-ROHRGLAS, Bayreuth, Germany

*****DLR, Köln, Germany

*****ECOSYSTEM S.A. Llaveneras, Barcelona, Spain

*****INETI, Lisboa Codex, Portugal

Received 30 August 1999; revised version accepted 16 April 2000

Communicated by GION CALZAFERRI

Abstract—An EC-DGXII BRITE-EURAM-III-financed project called ‘Solar detoxification technology in the treatment of persistent non-biodegradable chlorinated industrial water contaminants’ is described. The objectives are to develop a simple, efficient and commercially competitive solar water treatment technology based on compound parabolic collectors (CPC) enabling design and erection of turnkey installations. A European industrial consortium, SOLARDETOX, representing industry and research in Spain, Portugal, Germany and Italy has been created through this project. Some of the most up-to-date scientific and technological results are given, including the design of the first industrial European solar detoxification treatment plant, the main project deliverable. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

In recent years, research on new methods for water treatment has gone from processes involving phase transfer of a contaminant (e.g. from liquid to solid such as activated carbon adsorption, from liquid to gas in the case of air stripping of volatile compounds, or from solid to gas in the case of pyrolysis) toward processes involving its chemical destruction. Solar photocatalytic mineralization of organic pollutants of water employing the interaction between ultraviolet radiation and semi-conductor catalysts has been widely demonstrated (Minero *et al.*, 1993, 1996; Bolton, 1996; Blanco *et al.*, 1996a,b, 1999a; Blake and Boyd, 1998; Malato *et al.*, 1999) and it represents a strong potential method for the industrial destruc-

tion of toxic organics in water. Detoxification of wastewater is today the most successful photochemical application of solar photons, with several relevant facilities and projects already in operation. This is due not only to the fact that detoxification is an outstanding demonstration that the sun (a renewable source of energy) is a suitable alternative for solving environmental problems, but also that it is a non-selective process, which works with complex mixtures of contaminants. References and patents related to the heterogeneous photocatalytic removal of toxic and hazardous compounds from water and air published during the last decade can be counted in the thousands (Blake, 1994, 1995, 1997, 1999) and applications and target compounds are numerous. Where medium-to-high solar radiation is available, solar detoxification is useful for treating water contaminants with several hundreds of mg l⁻¹ of non-biodegradable contaminants. It has been demonstrated that photocatalysis is an excel-

[†] Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: +34-950-387-900; fax: +34-950-365-015; e-mail: julian.blanco@psa.es

lent solution for destroying halogenated hydrocarbons (Chen-Yung *et al.*, 1983; Ahmed and Ollis, 1984; Anderson *et al.*, 1991; Prairie *et al.*, 1992; Calza *et al.*, 1997a,b), but there are also many other interesting applications related to hazardous contaminants in water. At the moment, and from the wide experience accumulated by many research scientists during the last 20 years, since the first work on TiO₂ photocatalysis for water treatment (Carey *et al.*, 1976) was published, all over the world, solar detoxification has been accepted as a viable solution with many interesting applications for recalcitrant contaminants (phenols, chlorophenols, pesticides, PCBs, cyanide, TNT, PAHs, etc.) which are produced in industrial quantities in such processes as the manufacture of phenol-formaldehyde resins, VOC scrubbers, PVC production, wood preserving waste, cleaning of marine tank terminals and pipelines, manufacture of pesticides and rinse water from the equipment used for their application, etc.

The solar photocatalytic detoxification process uses the near-ultraviolet band of the solar spectrum (wavelength under 390 nm) to promote oxidative/reductive reactions. It takes place when UV radiation photoexcites a semiconductor in the presence of oxygen. Under these circumstances, oxidants, either bound hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) or free holes, and reductors (electrons promoted from the valence to the semiconductor conduction band) are generated, progressively breaking up organic molecules and yielding CO₂, H₂O and dilute mineral acids. The most commonly used catalyst is the semiconductor TiO₂, which is cheap, abundant and non-toxic.

This process has proven promising for the treatment of contaminated water, air and soil. Nevertheless, the specific solar technology employed for it is not yet commercially available. To solve this problem, under the 'SOLARDETOX' project, an industrial consortium of nine public and private institutions (see author list) has been formed for developing and marketing the best available solar detoxification treatment of recalcitrant water contaminants. So, basically, the project goal is to develop a commercial non-concentrating solar detoxification system, specifically, one that employs the compound parabolic collector technology (CPC), with a concentration ratio = 1, which has been found to be the best solution (Pacheco *et al.*, 1993; Curc6 *et al.*, 1996; Gim6nez *et al.*, 1999), since these static collectors can capture diffuse UV sunlight as well as direct

(Turchi and Mehos, 1994; Goswami *et al.*, 1997; Malato *et al.*, 1997; Yi-zhong *et al.*, 1998). The beauty of the solar CPC system is its intrinsic simplicity, while also cost-effective, easy to use, and requiring low capital investment. Field demonstration is intended to identify any pre or post-processing requirements, potential operating problems, and capital and operating costs (Parent *et al.*, 1996). To achieve this, a full-size pilot plant has been installed at the industrial facilities of one of the consortium partners. The project application is non-biodegradable chlorinated hydrocarbon solvents, but its results may be applied to any of the recalcitrant organic contaminants mentioned above. The Plataforma Solar de Almer6a (PSA), a solar research facility in Southern Spain belonging to the Centro de Investigaciones Energ6ticas, Medioambientales y Tecnol6gicas (CIEMAT), a public Spanish research institution, is the co-ordinator. The SOLARDETOX project, financed by EC-DGXII through the Brite Euram III Program, started in 1997 and is scheduled for conclusion in the year 2000.

2. PROJECT OBJECTIVES

The main project objective is the technical and economic optimisation of real solar detoxification applications. The main innovations are in the engineering, there being no specific developments in the solar detoxification technology itself, since it was derived from the already existing solar thermal technology with only minor modifications (Romero *et al.*, 1999). This general objective could be divided into several parts.

- Assessment of the performance and best working conditions for newly developed catalyst powders compared with the efficiencies of commercial products (Degussa P25) in the treatment of chlorinated solvent compounds.
- Assessment of degradation mechanisms, photonic efficiencies, formation of side-products and kinetic modelling of the process from degradation data.
- Development of a reactor with highly UV-transmissive glass in the solar UV range.
- Improvement of the solar collector with a highly efficient UV-reflective surface.
- Demonstration of the technical and economic feasibility of achieving a well-defined system under real conditions. Optimisation of the design and standardisation of the components (i.e. collectors, tubes, catalyst, control and operating systems, etc.) in order to minimise

costs of production, erection and operation through formation of a consolidated industrial and institutional consortium.

3. RESULTS

3.1. Basic chemistry

To assess process efficiency, four specific chlorinated solvents (NBCS: dichloromethane CH_2Cl_2 , tetrachloroethylene C_2Cl_4 , chloroform CHCl_3 , and trichloroethylene C_2HCl_3) were selected as model substrates, including a mixture of 20, 50, 200 and 50 mg l^{-1} , respectively. These solvents, selected because they are commonly used and often appear in wastewater, were mixed in a 2:5:20:5 ratio, according to the solubility and volatility of each. CH_2Cl_2 (ratio 2:) is very soluble in water (20 g l^{-1}), but highly volatile (B.P. = 40°C), so it is not expected to be found at high concentrations in wastewater. C_2Cl_4 and C_2HCl_3 (ratio 5:) are not very soluble (0.15 and 0.4 g l^{-1} , respectively), but neither are they very volatile (B.P. = 121 and 87°C , respectively), so they would be present at a medium concentration. CHCl_3 is very soluble (8 g l^{-1}) and not very volatile (B.P. = 61°C) and, moreover, it is the most common of the NBCS, and therefore high concentrations are expected. Clearly, this ratio could have been slightly different, but such a com-

promise also reduced the experimental variables. Total NBCS has been set at around 300 mg l^{-1} for pilot plant tests, because during laboratory testing it was demonstrated that high photonic efficiency is obtained at this concentration (see Fig. 1). The laboratory set-up for performing these experiments has been described elsewhere (Minero *et al.*, 1993; Calza *et al.*, 1997a).

The data in Fig. 1 can be fitted using the semi-empirical equation for an oxidative process:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\beta_1 \phi C_i C_s}{\beta_2 \phi + \beta_3 C_i C_s} \quad (1)$$

where C_i and C_s are the substrate and catalyst concentrations, respectively, and ϕ is the incident photonic flux (photons per unit of time and volume). This equation was deduced from an exact kinetic analysis based on the primary events occurring in the semiconductor bulk and on the interface (Minero, 1995).

The photon efficiency for the degradation of primary compounds was found to be favourably high. A total of 10% of photon utilisation was achieved in solutions with several hundreds of mg l^{-1} of chlorinated solvents. It would therefore be possible to detoxify relatively concentrated solutions with high photon efficiency. Lab-scale degradation experiments were carried out to determine the best conditions for real mixtures with

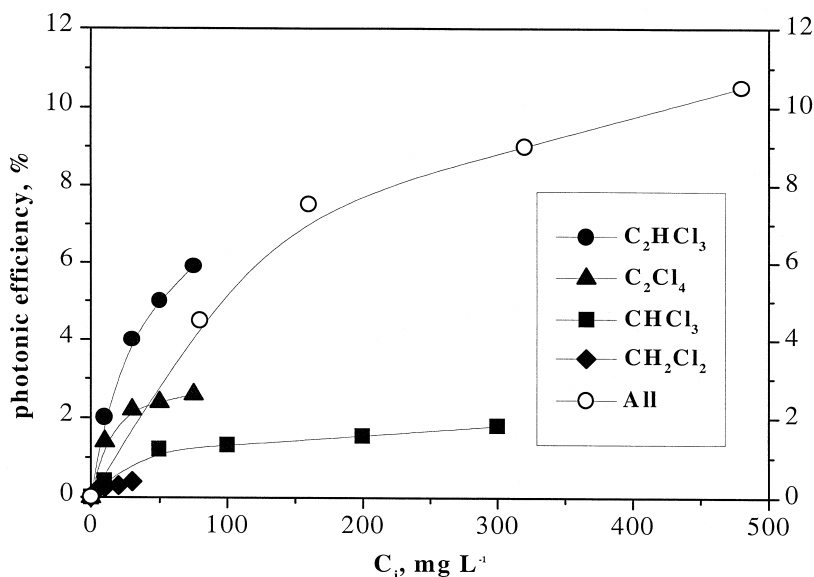


Fig. 1. Photonic efficiency of the photocatalytic degradation ($1 \text{ g TiO}_2 \text{ l}^{-1}$) of 2:5:20:5 mixtures of the four selected NBCS at different initial concentrations. The global photonic efficiency for different total concentration is also shown. The fit curve is obtained with Eq. (1).

regard to the type of catalyst to be used and the best operating conditions (Calza *et al.*, 1997a,b). From these, it was observed that the evolution of chlorides closely matched the disappearance of TOC, but at long degradation times, when the TOC is not completely abated, the residual organic molecules do not contain bound chlorine. Thus, for the purpose of decontamination, it is not necessary to obtain complete conversion to CO₂. The degradation mechanism was also extensively studied for halogenated C1 compounds, leading to the formulation of a degradation scheme and to the identification of all major intermediates (Calza *et al.*, 1997a). The final products of degradation are CO₂, HCOOH, HCHO, oxalic acid, glyoxilic acid and glyoxal, depending on the degradation time. Toxicity related to chlorinated compounds disappears, as the compounds are completely dechlorinated (see Section 3.7).

3.2. TiO₂ catalyst

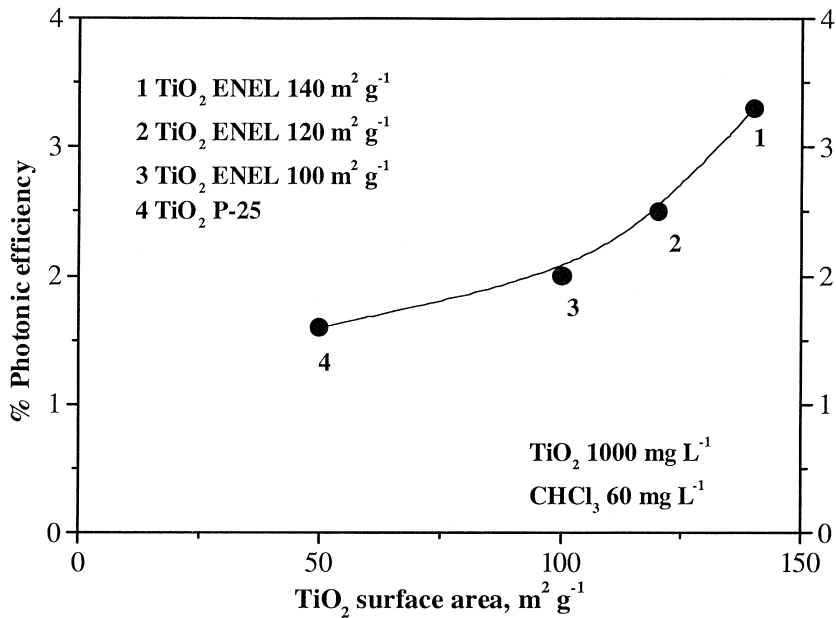
A significant improvement in catalyst efficiency, compared to P-25 Degussa titania, has been obtained (see Fig. 2a) by synthesising TiO₂ powders by an innovative process based on the pyrolysis of suitable reactant vapours, induced by a CO₂ laser beam at ENEL laboratories (Italy). This improvement is attributable both to the higher specific surface area of the laser-powders and to better crystallisation obtained with suitable thermal treatments. In fact, this lasered TiO₂ shows only anatase diffraction peaks in X-ray diffraction (XRD) patterns (Fig. 2b), while the P25-TiO₂ also has rutile peaks (Degussa Corporation, 1990). Degussa P25, considered in the literature as the best titania photocatalyst (Serpone *et al.*, 1996), is also produced by a vapour-phase method (flame pyrolysis) but its surface area is considerably smaller (50 m² g⁻¹) than that of the laser powders (80–140 m² g⁻¹). Moreover, P25 particle dimensions are non-uniform and the crystalline structure is about 30% rutile. The advantages of laser excitation over standard pyrolysis methods lie in the high photon fluxes that assure high reaction efficiency and in the spatial coherence that gives rise to a well-confined reaction zone with a sharp temperature gradient so that the growth time is the same for all the particles. As a consequence, powders with several advantageous characteristics, such as large surface area, narrow particle-size distribution, spherical shape and absence of internal porosity, can be produced. With regard to the catalyst, two important conclusions may be drawn.

- Crystalline perfection seems a more important characteristic than particle dimensions, as subsequent thermal treatment improves the photocatalytic efficiency, although the specific surface area decreases as a consequence of particle sintering.
- Introduction into the crystalline lattice of titania, of an n-dopant like Nb, has not improved the photocatalytic efficiency, even when a higher specific surface area can be achieved.

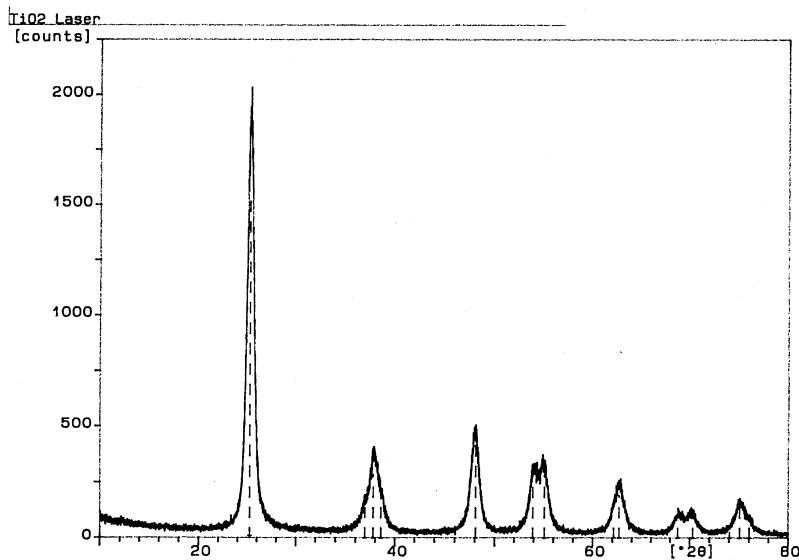
3.3. UV-reflective surface

To improve the efficiency of non-concentrating solar collectors for photocatalytic applications, a new mirror with increased UV reflectivity was developed by CIEMAT (Spain) by optimising the optical length of a TiO₂+SiO₂ interface stack. Efficiency up to 95% in the UV range of the solar spectrum has been achieved. When a material is coated with a layer of a thickness near the wavelength of the incident radiation, interference is noted. Maximum reflectance is obtained at the desired wavelength when the product of the thickness of the layer and the refractive index is a quarter wave. In order to produce high-performance UV-enhanced reflectors, it is therefore necessary to alternate a layer of one material with a high refractive index (TiO₂) and another material with a low refractive index (SiO₂), both with quarter-wave optical thickness, such as the optical structure shown in Fig. 3a.

The aluminium coatings are applied by the sol-gel technique with appropriate metal alkoxides. Bare aluminium mirrors are coated alternately with layers of SiO₂ and TiO₂ to enhance their UV reflectance. In addition to the higher reflectivity of sol-gel-coated Al mirrors, outdoor durability is also expected to be better than anodised aluminium reflectors. To increase the average reflectance over a wide spectral region, layer thickness must be optimised to locate the maximum reflectance at the desired wavelength, and the number of layers must be optimised for as high a peak as possible that is also wide enough to cover the entire spectral range. Spectral reflectance of bare aluminium and three different interference stacks with two, four and six layers are shown in Fig. 3b. Spectral reflectance is observed to increase with the number of layers but the width of the peaks decreases. This decrease is not a problem for TiO₂ applications (band-gap <390 nm). Combined UV reflectivity, with six silica and titania layers,



a)



b)

Fig. 2. (a) Trichloroethylene photocatalytic degradation: photonic efficiency of three ENEL catalysts and Degussa P-25. (b) XRD diffraction pattern of laser TiO₂ (Anatase: maximal refraction at $2\theta = 25.37^\circ$).

between 300 and 400 nm is as high as 89.5% with a maximum reflectance of 95.5% reflectivity at 360 nm.

3.4. Highly UV-transmissive glass

SCHOTT-ROHRGLAS addressed the improvement of the tubular glass reactor for solar photocatalytic applications. Two undesired effects reduce the performance of a glass reactor for the

purposes of solar detoxification (Blake *et al.*, 1997): (i) absorption in the solar UV-range between 300 and 400 nm; (ii) a further decrease of the UV-transmissivity during operation due to the damaging impact of solar radiation (UV-solarisation). Both effects are caused by polyvalent ions changing their charge. The effect of Fe-ions in the glass is especially harmful, their charge being changed from Fe²⁺ to Fe³⁺ by photo-oxidation by

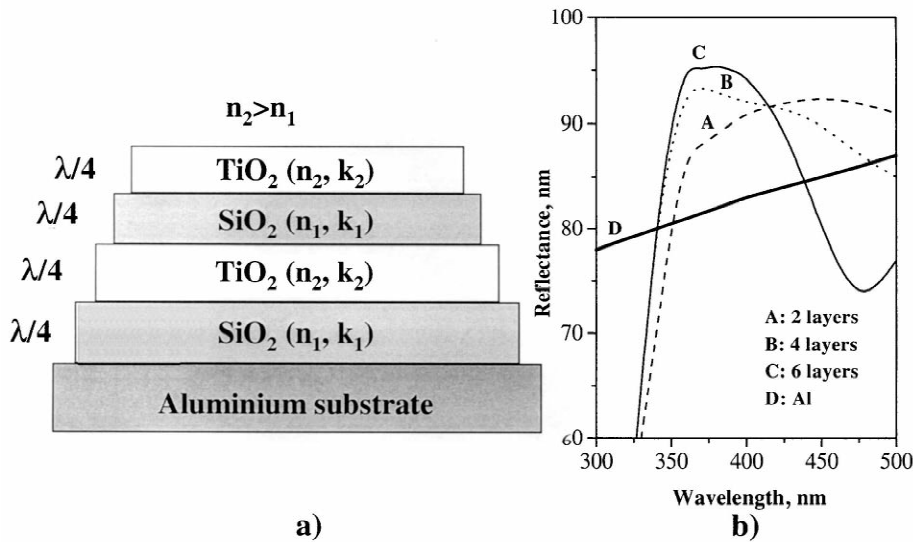


Fig. 3. (a) Sol-gel-enhanced UV reflectance interference in stacked mirrors. (b) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ interference stack on aluminium. Spectral reflectance with two, four and six silica and titania layers.

photons with a wavelength of less than 400 nm. Furthermore, Fe^{3+} absorbs in the UV. To increase the long-term performance of the detoxification reactor, several approaches enabling higher UV-transmissivity and preventing UV solarisation have been examined.

3.4.1. Reduction of the iron content in the raw material. Borosilicate glass has been produced with varying iron oxide content (from extremely pure $<1 \text{ mg kg}^{-1}$ to standard 250 mg kg^{-1} Fe_2O_3) to study the influence of polyvalent ions in more detail. As expected, the UV-transmissivity in the critical range between 300 and 400 nm increases as the iron oxide content of the batch decreases (Table 1). Solarisation experiments with UV-lamps showed that, after exposure, there is almost no solarisation in extremely pure glass ($\text{Fe}^{3+} < 1 \text{ mg kg}^{-1}$), whereas the UV-transmissivity of the other types of glass decreases quite significantly.

3.4.2. Reduction of Fe^{3+} content. By melting glass under reducing conditions, the Fe^{3+} content is reduced to Fe^{2+} . UV transmissivity of glass with over 100 mg kg^{-1} iron content is greater

below 350 nm than those produced by oxidative melts (Table 1) because of the lower absorption rate of Fe^{2+} .

In conclusion, it may be affirmed that the enhancement of transmissivity in the 300–400 nm region can only be attained by a strong reduction in iron content down to 50 mg kg^{-1} . When glass is melted in reduced atmospheres there is no significant effect on its UV-transmissivity.

3.5. Solar collector engineering

This task identified construction, structural, mechanical and optical problems of different non-concentrating solar collector systems. To this end, INETI and AOSOL (Portugal) have performed ray-tracing calculations to stress the optical behaviour of CPCs. These calculations support the final UV-collector system design and help in decision making in finding design and construction solutions. The CPCs were based on the following design data: 90° acceptance angle, 90° truncation angle, internal absorber radius of 14.6 mm, external absorber radius of 16.0 mm, 1.4-mm optical gap and concentration ratio of 1.0. Simulations performed with these data (Fig. 4) showed

Table 1. Transmissivity of glass with different Fe^{3+} content and melted under reducing conditions with varying iron content

Iron content (Fe^{3+}), mg kg^{-1}	Transmissivity (300–400 nm), %	Iron content mg kg^{-1} (reducing conditions)	Transmissivity (300–400 nm), %
0	91	0	91
50	88	50	87
100	84.5	100	86.5
150	83.5	150	85
200	81	200	82.5
250	80	250	81

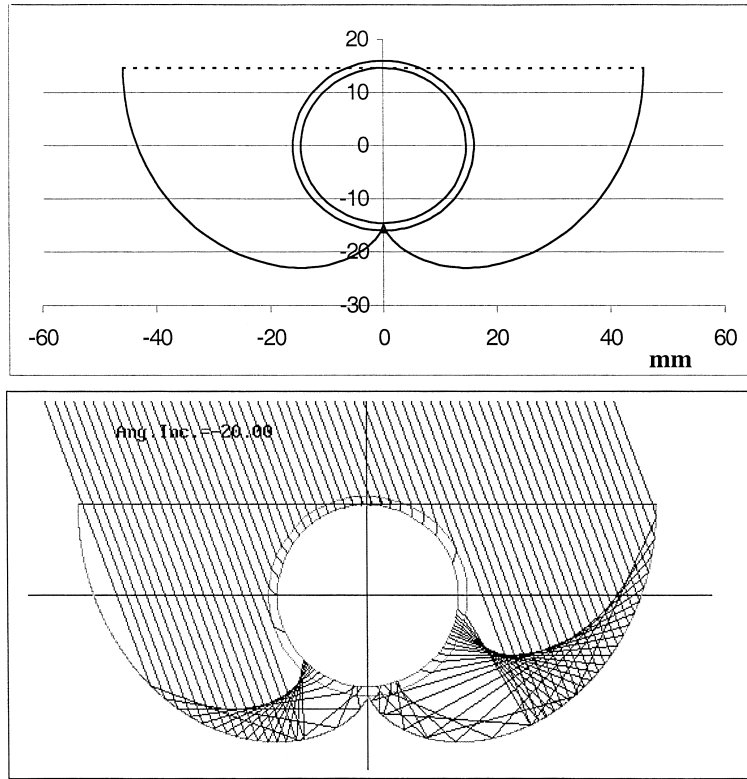


Fig. 4. One-sun CPC design and effect of reflection on absorber glass.

that, even with a gap between the inner reactor wall and the cusp, because of refraction on the glass (which acts like a radiation trap), resulting optical loss is negligible. This leads to a choice based on collector construction and production economics.

The CPC reflector is made of highly reflective anodised aluminium sheet held by a galvanised frame supporting 16 parallel 1.5-m-long tubes, each with an appropriate connector for the adjacent tube (Fig. 5). A complete module is formed by a series of collectors connected in a row. The

final prototype plant consists of E–W oriented parallel rows of 21 collectors each. The structure was slightly tilted (1%) in the same direction to dry-out rain water and avoid its accumulation in the CPC troughs. Final system design is completely modular. Collectors are connected in series using HDPE quick connections between glass reactor tube absorbers. Water flows simultaneously through all parallel tubes and there is no limit to the number of collector components modules may have. Water goes in and out of the rows through two manifolds at opposite ends.

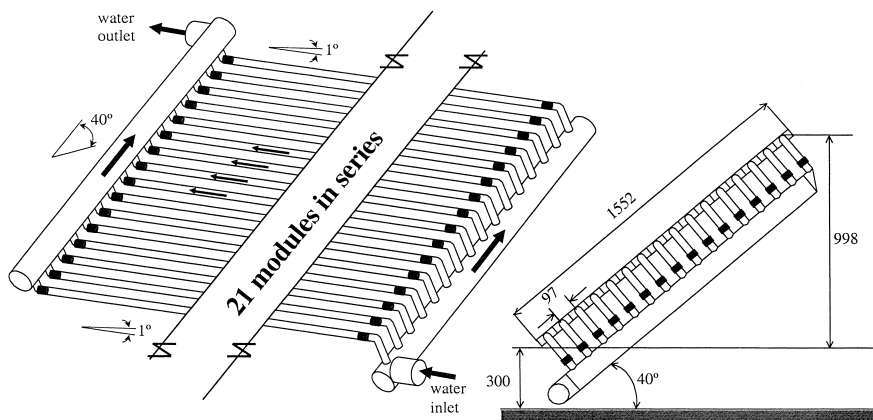


Fig. 5. Drawing of pipe connections of each row of CPCs.

3.6. TiO_2 slurry catalyst recuperation

In spite of the possible advantages of a supported catalyst configuration, slurry systems are much more efficient (Pozzo *et al.*, 1998). So the process of slurry catalyst recuperation and reuse has also been studied and developed by CIEMAT in co-operation with the University of Almería (Spain). Catalyst recuperation was achieved by induced accelerated sedimentation of TiO_2 particles, which depends on the colloidal stability, mobility and size of the particles. The colloidal stability of catalyst particles in aqueous suspension was characterised by measuring electrophoretic mobility, particle size and turbidity-absorbance (Fernández-Ibáñez *et al.*, 1999). The surface charge of TiO_2 behaves as a function of pH, it is negative or positively charged at basic or acid pH, respectively, and the total charge of the particle is zero at the point of zero charge (PZC). When the particles are very mobile, the particle size remains constant and light extinction measurements show a constant concentration of particles in suspension, while at the PZC, lack of stability and subsequent aggregation is expected. A sedimentation pilot plant for catalyst recovery erected at the PSA has been used for testing recuperation and reuse of TiO_2 -ENEL and P25 suspensions after degradation experiments. At the end of each photocatalysis experiment, the titania suspensions go from the photocatalysis pilot plant to the sedimentation plant. There, the suspension is adjusted to its PZC, the suspension becomes unstable and fast sedimentation takes place. After

sedimentation of the catalyst, a small fraction of TiO_2 (<2% of the initial amount) remains in suspension. In order to completely remove the catalyst, the supernatant must be ultrafiltered (0.2 μm membranes). The total absence of catalyst in the filtered water has been verified by the spectrum of the samples in the wavelength range in which TiO_2 absorbs (see inset of Fig. 6).

Fig. 4 shows the evolution over time of absorbance of a 300- mg l^{-1} slurry during a sedimentation experiment. The total volume of the suspension (produced during photocatalytic degradation tests) was 384 l. After about 5 h of storage, almost all particles are at the bottom of the tank. After 1 complete day, catalyst concentration was nearly negligible (around 7 mg l^{-1}). This remaining small fraction of catalyst can be easily recovered by ultrafiltration. Fast TiO_2 slurry sediment and ultrafiltered slurry can be mixed and used again as if they were fresh. Fig. 7 shows four runs with C_2Cl_4 ($C_0 = 50 \text{ mg l}^{-1}$) using the same TiO_2 having undergone the reuse protocol between runs. The same rate is observed in all the runs. This TiO_2 sedimentation and recovery method is currently pending patent (Blanco *et al.*, 1999b).

3.7. Toxicity assessment after photocatalytic treatment

It is highly recommended that, to assure that toxicity has been reduced by the photocatalytic degradation process, standardised ecotoxicity system analyses be carried out in addition to chemical and physical tests, which alone are not enough

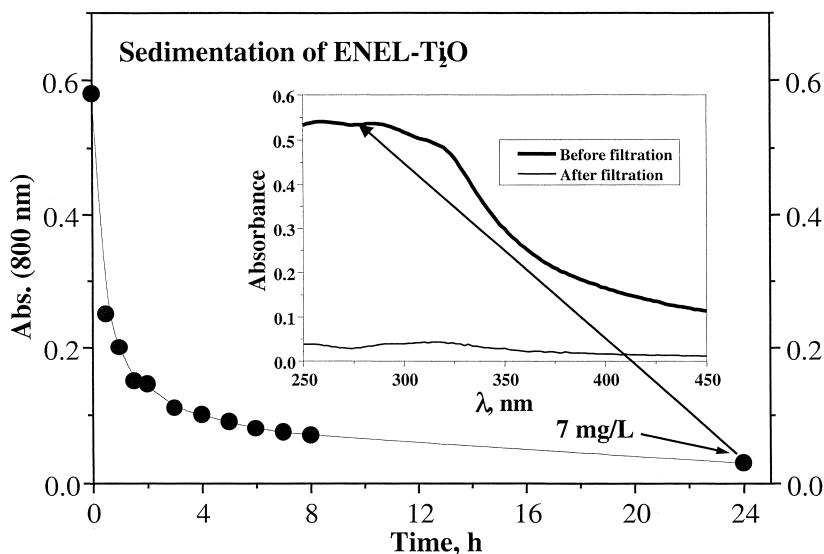


Fig. 6. Absorbance of ENEL- TiO_2 catalyst suspension (300 mg l^{-1}) during a sedimentation test at pre-industrial scale (384 l). In the inset is shown absorbance spectra of the water after sedimentation process ($\text{TiO}_2 \approx 7 \text{ mg l}^{-1}$) and after ultrafiltration.

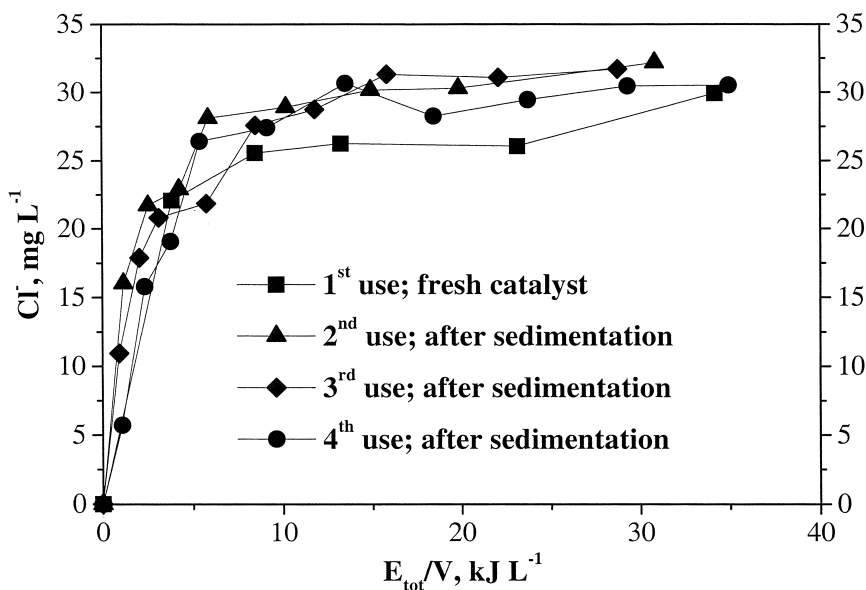


Fig. 7. Pilot plant C_2Cl_4 ($C_0 = 50 \text{ mg l}^{-1}$) photocatalytic degradation (see Section 3.8) using TiO_2 recovered by sedimentation and ultrafiltration.

to assess the effects on aquatic biota. Furthermore, environmental administrations are concerned about waste treatment ‘metabolites’ because, in many treatment techniques, the degraded compounds are more toxic than the original pollutants. So Microtox[®] and *Daphnia Magna* toxicity tests were performed during solar photocatalytic degradation of pure halogenated compounds and toxicity was found to have been greatly reduced (Fig. 8 shows an example). Neither chronic toxicity nor the long-term effects of chlorinated compounds were studied, because no chlorinated hydrocarbons were detected, by GC chromatography after treatment, and the chloride

ions released during testing fit the chlorine stoichiometric content of the compound.

3.8. Pilot plant tests

In order to find out which solar detoxification technology is the best, several prototype systems were designed based on the scientific and technological developments mentioned above and culminating in the construction of two couples of prototypes for testing at the PSA (Spain) and DLR (Germany). With 3 m^2 of collector aperture area each, a predefined test program was simultaneously carried out at the PSA and at DLR in modules smaller than those of demonstration

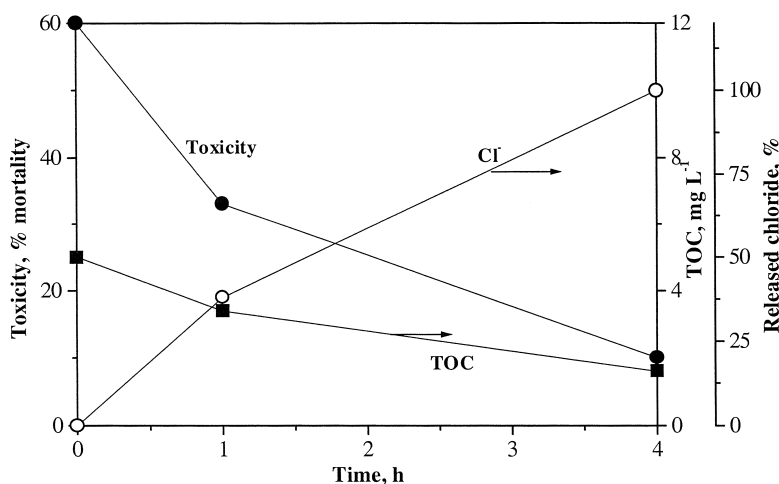


Fig. 8. Evolution of toxicity during photocatalytic degradation of chloroform (CHCl_3 , $C_0 = 59 \text{ mg l}^{-1}$) according to *Daphnia Magna* (microcrustaceans) analyses.

plants in order to reduce pilot-plant volume and overall cost. The three modules of each reactor type are mounted on a fixed platform tilted at the local latitude. The system is pictured in Fig. 9. The three modules are connected in series in such a way that water flows directly from one module to another and finally to a tank (total plant volume 40 l). A centrifugal pump returns the water to the collectors. The same non-biodegradable chlorinated solvents (NBCS) at the same ratios used at lab scale (see Section 3.1) were tested in concentrations of 20, 50, 200 and 50 mg l⁻¹, respectively. The efficiency of the ENEL-TiO₂ catalyst was studied, as well as other process parameters, by degrading mixtures of the four compounds.

The appearance of chloride ($C_nH_mX_y + O_2 \rightarrow yHCl + nCO_2$) was used as a parameter to determine the degradation of the NBCS. The degradation of the single compounds and the mixture are illustrated in Fig. 10, where degradation is plotted as a function of the amount of energy supplied by solar irradiation (solar UV range), per volume of the illuminated reactor unit. A normalised concentration of chloride ($[Cl^-]/[Cl^-]_{theo}$) has been used because it is easier to compare experiments. Cl^-_{theo} is the maximum expected concentration of chloride when all the chlorinated carbon has been decomposed. That is, when all the initial organic chlorine is found as

chloride. The total expected quantity of chloride is obtained in all the experiments, which demonstrates that both pure organics and the mixture are totally mineralised. When several individual compounds are degraded independently, the organic concentration determines the degradation rate of each. This is the normal behaviour in photocatalysis. However, if a mixture of all the organics is degraded under the same conditions, the total rate is not the sum of the individual rates due to the competitive effect of different compounds. The most active substance is degraded fastest, preventing the degradation of the others. Therefore, the degradation rate must be measured for complex mixtures and the results obtained during an experiment with one compound cannot be extrapolated to a mixture.

3.9. Demonstration plant level

With the accumulated experience in prototype system design, construction and testing, a full demonstration pilot plant has been designed and has been erected at the facilities of HIDROCEN (Spain). This plant was designed by ECO-SYSTEM (Spain) to treat 2 m³ of water contaminated with the selected NBCS compounds in ~2 h per batch (depending on the solar irradiation) with 100 m² of collector aperture area (see Fig. 11). As this plant is to be a demonstration of what a commercial plant would be like, operation is fully



Fig. 9. Photograph of two CPCs of one prototype module (3 m²) for photocatalytic experiments at PSA (Almería, Spain).

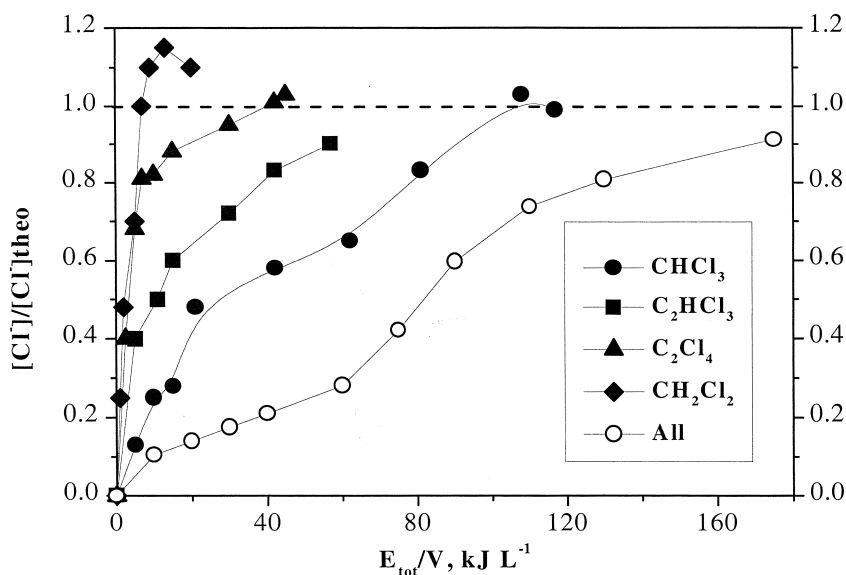


Fig. 10. Pilot-plant degradation of four NBCS at the selected initial concentration (20, 50, 200 and 50 mg l⁻¹ of CH₂Cl₂, C₂Cl₄, CHCl₃, and C₂HCl₃, respectively) with TiO₂ 200 mg l⁻¹. The degradation of the total mixture is also shown.

automatic and maintenance requirements are minimum. Among the electronic control devices is a solar UV-A sensor that integrates solar UV from the beginning of the treatment. This sensor is connected to a Programmable Logic Controller (PLC) and once sufficient energy (see Fig. 10) to carry out the treatment has been recorded, (based on preliminary testing for plant design according

to the specific contaminated water to be treated), the PLC stops the main pump and advises the operator that the treatment has been completed. The PLC also receives other data signals (flow-rate, tank level, temperature, etc.) for controlling system pumps and valves.

The hydraulic circuit has been carefully designed to obtain the highest volumetric efficiency

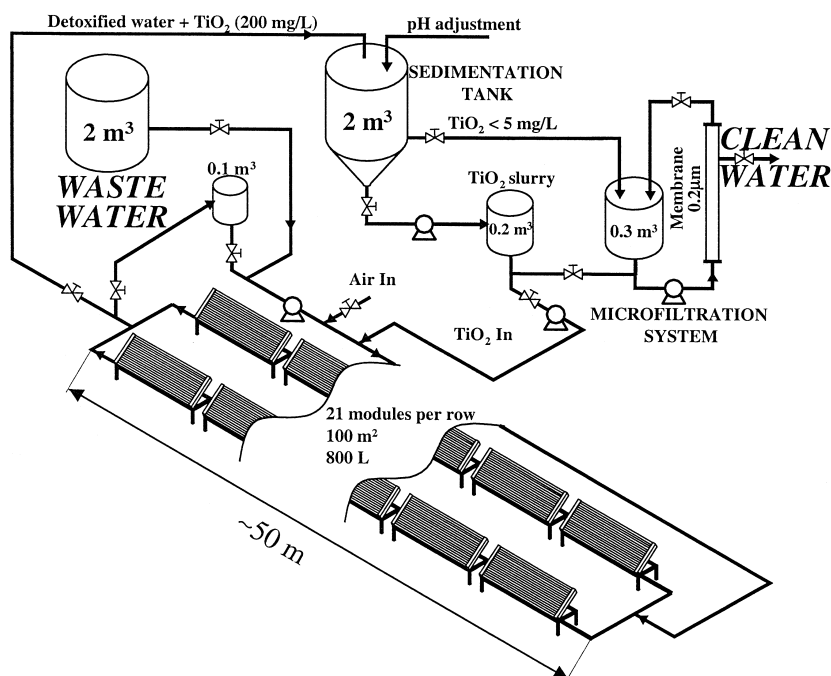


Fig. 11. Isometric drawing of solar detoxification demonstration plant.

with minimum 'dark zones'. Nominal flow is turbulent (Reynolds number = 10^4) to avoid catalyst settlement. The main plant characteristics are:

- (i) two rows with 21 collectors each;
- (ii) total collector (tilted 40°) aperture area = 100 m^2 ;
- (iii) total loop volume = 800 l;
- (iv) total plant volume = 2000 l;
- (v) 200 mg l^{-1} TiO_2 slurry;
- (vi) completely sealed to avoid escape of NBCS into the atmosphere;
- (vii) 1.5×1.5 -m collectors with 16 29.2-mm-I.D. tubes.

This plant has been completely operative since the end of 1999 (Fig. 12). Plant operation may be easily described (see Fig. 11). Wastewater enters the system from a 2-m^3 wastewater storage tank while detoxified water from a previous run leaves to the catalyst sedimentation tank. When the system is completely full (0.8 m^3), a pump recirculates all through the collectors and a small tank (0.1 m^3). The concentrated TiO_2 slurry and the air necessary for the reaction are injected in the circuit. Once the water is detoxified, the entire volume leaves to the sedimentation tank and the system is filled with more wastewater for another

batch. Meanwhile, the detoxified water and the TiO_2 in the sedimentation tank undergo pH adjustment to provoke fast sedimentation of the catalyst (see Section 3.6). The concentrated catalyst slurry is transferred from the bottom of the tank to another smaller tank from which the catalyst enters the photoreactor. The supernatant is removed through an outlet in the side almost at the bottom of the sedimentation tank, and enters another tank (0.3 m^3) where the small fraction of the initial catalyst contained in the supernatant ($<7 \text{ mg l}^{-1}$) is removed by microfiltration with a suitable membrane before disposal of water. The membrane has two outlets, one for clean water and one for the concentrated slurry. The concentrated slurry is recirculated through the membrane until there are several grams of catalyst per litre. Then this is added to the TiO_2 injection tank and also reused.

4. CONCLUSIONS

A European industrial consortium has been created for the design, manufacture and in situ erection and assembly of turnkey treatment plants for the solar detoxification of hazardous and non-



Fig. 12. Partial view of the demonstration plant.

biodegradable water contaminants. This consortium has carried out comprehensive technological research and development of a state-of-the-art technology, which has been validated by the design and construction of a full-sized demonstration plant.

Acknowledgements—The SOLARDETOX Consortium thanks the European Commission (DG XII) for his economical support to this initiative within the framework of the Brite-Euram III Program (contract no. BRPR-CT97-0424) and Dr. Salvador Cervera-March (EU Coordinator) for his estimable contribution. The SOLARDETOX Consortium is grateful for valuable collaboration with the Departamento de Física Aplicada (University of Almería) for developing the TiO₂ sedimentation process. The authors also thank Mrs. Deborah Fuldauer for correcting the English.

REFERENCES

- Ahmed S. and Ollis D. F. (1984) Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane. *Solar Energy* **32**(5), 597.
- Anderson J. V., Link H., Bohn M. and Gupta B. (1991) Development of US solar detoxification technology: an introduction. *Solar Energy Mater.* **24**, 538.
- Blake D. M. (1994). *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, VA 22161, USA.
- Blake D. M. (1995). *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Update Number 1 To June 1995*, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, VA 22161, USA.
- Blake D. M. (1997). *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Update Number 2 To October 1996*, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, VA 22161, USA.
- Blake D. M. (1999). *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Update Number 3 To January 1999*, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield, VA 22161, USA.
- Blake D. M., Magrini-Bair K. and Wolfrum E. (1997) Material issues in solar detoxification of air and water. In *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV*, Lampert C. M., Granquist C. G., Gratzel M. and Deb S. K. (Eds.), p. 154, The International Society for Optical Engineering.
- Blake D. M. and Boyd L. C. (1998). *Photochemical Pollution Control. The Final Report of the US Department of Energy Solar Industrial Program—Solar Detoxification Project*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, CD-ROM with more than 100 papers.
- Blanco J., Malato S. and Richter C. (1996a) Solar photocatalytic technology to the treatment of water contaminants from the agriculture activity in the Mediterranean area. In *Proceedings of Mediterranean Conference on Renewable Sources for Water Production, Santorini, Greece*, p. 147.
- Blanco J., Malato S. and Richter C. (1996b) Solar detoxification plant for a hazardous plastic bottle recycling plant in El Ejido: feasibility study. In *Proceedings of 8th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technology, Köln, Germany*, Becker M. and Böhmer M. (Eds.), p. 1451.
- Blanco J., Malato S., Maldonado M. I., Fallmann H., Krutzler T. and Bauer R. (1999a) Techno-economical assessment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors. *J. Phys. IV France* **9**(3), 259.
- Blanco J., Malato S., de las Nieves F. J. and Fernández P. (1999b). *Sedimentation Method for Colloidal Semiconductor Particles*, CIEMAT and University of Almería, Spain, EU Patent P9902508.
- Solar Detoxification*, (1996). Solar Energy, Vol. 56, Bolton J. R. (Ed.), Special Issue; 10 articles.
- Calza P., Minero C. and Pelizzetti E. (1997a) Photocatalytic assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2198.
- Calza P., Minero C. and Pelizzetti E. (1997b) Photocatalytic transformations of chlorinated methanes in the presence of electron and hole scavengers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 3765.
- Carey J. H., Lawrence J. and Tosine H. M. (1976) Photodechlorination of PCBs in the presence of TiO₂ in aqueous suspensions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **16**(6), 697.
- Chen-Yung H., Chung-Li L. and Ollis D. F. (1983) Heterogeneous photocatalysis: degradation of diluted solutions of dichloromethane (CH₂Cl₂), chloroform (CHCl₃), and carbon tetrachloride (CCl₄) with illuminated TiO₂ photocatalyst. *J. Catal.* **82**, 418.
- Curcó D., Malato S., Blanco J. and Giménez J. (1996) Photocatalytic degradation of phenol: comparison between pilot plant scale and laboratory results. *Solar Energy* **56**(5), 387.
- Degussa Corporation (1990). In *Highly Dispersed Metallic Oxides*, Technical Bulletin Pigments, No. 56, Degussa Corporation, Germany.
- Fernández-Ibáñez P., Malato S. and de las Nieves F. J. (1999) Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photodegradation efficiency. *Catal. Today* **54**, 195.
- Giménez J., Curcó D. and Queral M. A. (1999) Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catal. Today* **54**, 229.
- Goswami D. Y., Sharma S. K., Mathur G. D. and Jotshi C. K. (1997) Techno-economic analysis of solar detoxification systems. *J. Solar Energy Eng.* **119**, 108.
- Malato S., Giménez J., Richter C., Curcó D. and Blanco J. (1997) Low concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification. Comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Sci. Technol.* **35**, 157.
- Solar Photocatalysis for Water Decontamination*, (1999). Catal. Today, Vol. 54, Malato S., Blanco J. and Herrmann J. M. (Eds.), Special Issue; 16 articles.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S. and Blanco J. (1993) Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of pentachlorophenol. *Chemosphere* **26**(12), 2103.
- Minero C. (1995) A rigorous kinetic approach to model primary oxidative steps of photocatalytic degradations. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **38**, 421.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S. and Blanco J. (1996) Large solar plant photocatalytic water decontamination: effect of operational parameters. *Solar Energy* **56**(5), 411.
- Pacheco K., Watt A. S. and Turchi C. S. (1993) Solar detoxification of water: outdoor testing of prototype photo-reactors. In *Proceedings of Solar Energy Conference*, p. 43, ASME.
- Parent Y., Blake D., Magrini-Bair K., Lyons C., Turchi C., Watt A., Wolfrum E. and Prairie M. (1996) Solar photocatalytic process for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. *Solar Energy* **56**(5), 429.
- Pozzo R. L., Baltanás M. A. and Cassano A. E. (1998) Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catal. Today* **39**, 219.
- Prairie M. R., Pacheco J. E. and Evans L. R. (1992) Solar detoxification of water containing chlorinated solvents and heavy metal via TiO₂ photocatalysis. *Solar Eng.* **1**, 1.

- Romero M., Blanco J., Sánchez B., Vidal A., Malato S., Cardona A. and García E. (1999) Solar driven photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives. *Solar Energy* **66**(2), 169.
- Serpone N., Sauvé G., Koch R., Tahiri S., Pichat P., Piccinni P., Pelizzetti E. and Hidaka H. (1996) Standardisation protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies ζ_R . *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **95**, 191.
- Turchi C. S. and Mehos M. S. (1994) Solar photocatalytic detoxification of groundwater: developments of reactor design. *Chem. Oxid.* **2**, 301.
- Yi-zhong W., Yuan F. and Hong-xiao T. (1998) Comparative study of performance efficiency for three kinds of photo-reactors. *J. Environ. Sci.* **10**(3), 291.



New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results

S. Malato ^{a,*}, J. Blanco ^a, A. Vidal ^a, P. Fernández ^a, J. Cáceres ^a,
P. Trincado ^b, J.C. Oliveira ^c, M. Vincent ^d

^a *Plataforma Solar de Almería (PSA). Crta. Senés sh, Tabernas, Almería 04200, Spain*

^b *HIDROCEN, Camino del Valle 12, Polig. Ind. Finanzauto, Arganda del Rey, Madrid 28500, Spain*

^c *AOSOL. P.O. Box 173, Samora-Corria 2135-402, Portugal*

^d *ECOSYSTEM S.A., Travessia Turó d'En Llull, 12, Llavaneras, Barcelona 08392, Spain*

Received 4 May 2001; received in revised form 16 October 2001; accepted 16 October 2001

Abstract

A European industrial consortium called SOLARDETOX has been created as the result of an EC-DGXII BRITE-EURAM-III-financed project on solar photocatalytic detoxification of water. The project objective was to develop a simple, efficient and commercially competitive water-treatment technology, based on compound parabolic collectors (CPCs) solar collectors and TiO₂ photocatalysis, to make possible easy design and installation. The design, set-up and preliminary results of the main project deliverable, the first European industrial solar detoxification treatment plant, is presented. This plant has been designed for the batch treatment of 2 m³ of water with a 100 m² collector-aperture area and aqueous aerated suspensions of polycrystalline TiO₂ irradiated by sunlight. Fully automatic control reduces operation and maintenance manpower. Plant behaviour has been compared (using dichloroacetic acid and cyanide at 50 mg l⁻¹ initial concentration as model compounds) with the small CPC pilot plants installed at the Plataforma Solar de Almería several years ago. The first results with high-content cyanide (1 g l⁻¹) waste water are presented and plant treatment capacity is calculated. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Cyanide; Dichloroacetic acid; Solar collectors; Solar photocatalysis; Titanium dioxide

1. Introduction

Solar photocatalytic mineralisation of organic pollutants of water employing the interaction between ultraviolet radiation and semi-conductor catalysts has been widely demonstrated (Bolton, 1996; Blake and Boyd, 1998; Malato et al., 1999) and it represents a strong potential method for the industrial destruction of toxic organics in water. References and patents related to the heterogeneous photocatalytic removal of toxic

and hazardous compounds from water and air published during the last decade can be counted in the thousands (Blake, 1994, 1995, 1997, 1999) and applications and target compounds are numerous. Where medium-to-high solar radiation is available, solar detoxification is useful for treating water contaminants with several hundreds of mg l⁻¹ of non-biodegradable contaminants. This process has proven promising for the treatment of contaminated water, air and soil. Nevertheless, the specific solar technology employed for it is not yet commercially available (Romero et al., 1999). To solve this problem, under the “SOLARDETOX” project (Solar Detoxification Technology for the Treatment of Industrial Non-Biodegradable Persistent Chlorinated Water Contaminants), an Industrial Consortium has

* Corresponding author. Tel.: +34-950-387940; fax: +34-950-365015.

E-mail address: sixto.malato@psa.es (S. Malato).

been formed for the development and marketing of solar detoxification treatments for recalcitrant water contaminants. The basic project goal is to develop a commercial non-concentrating solar detoxification system using the compound parabolic collector (CPC) technology, with a concentration ratio = 1, which has been found to be the best solution (Pacheco et al., 1993; Malato et al., 1997; Giménez et al., 1999), since these static collectors can capture diffuse UV sunlight as well as direct. The beauty of the Solar CPC System is its intrinsic simplicity, while also cost-effective, easy to use, and requiring low capital investment. Field demonstration is intended to identify any pre- or post-processing requirements, potential operating problems, and capital and operating costs. A full-size pilot plant has been installed to achieve this, and preliminary results obtained with it in the degradation of dichloroacetic acid (DCA) and cyanide as model compounds are presented. The SOLARDETOX project, financed by the EC-DGXII through the Brite Euram III Program, started in 1997 and is scheduled for conclusion later this year (2000).

2. Materials and methods

2.1. Solar photocatalytic plants

The photoreactors installed at the PSA consist of two different CPC pilot plants with modules mounted on a fixed platform tilted 37° (local latitude), and connected in series so that the water flows directly from one to another and finally to a tank. A centrifugal pump then returns the water to the collectors. These plants have been previously described in detail elsewhere (Malato et al., 1996; Herrmann et al., 1998; Blanco et al., 2000). The larger one (labelled LPP) has a 8.9 m^2 collector surface, 108 l photoreactor volume and a total plant volume of 247 l. The smaller one (called SPP) has a 3.0 m^2 collector surface, 22 l photoreactor volume and a total plant volume of 39 l. Experiments are begun with the collectors covered and all the chemicals added to the tank and mixed until constant concentration is achieved throughout the system. Then the cover is removed and samples are collected at predetermined times (t). A KIPP&ZONEN, model CUV3 global UV-radiation sensor mounted on a platform at a fixed 37° angle (the same angle as the CPCs) was used to measure the solar ultraviolet radiation (UV): The radiometers give incident $\mathcal{W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$, which provides an idea of the energy reaching any surface in the same position with regard to the sun. The following equation was used for the calculation of reaction rates (using the accumulated energy instead of experimental time) in order to include the effect of change in power input produced by using solar energy:

$$Q_{\text{UV},n} = Q_{\text{UV},n-1} + \Delta t_n \overline{\text{UV}}_{\text{G},n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}, \quad (1)$$

where t_n is the experimental time of each sample, V_t is the volume of each plant, A_r is the illuminated surface of collectors ($3.0, 8.9$ or 98 m^2), $\overline{\text{UV}}_{\text{G}}$ is the average UV_{G} during Δt_n and $Q_{\text{UV},n}$ is the accumulated energy (per unit of volume, kJ l^{-1}) incident on the reactor for each sample taken during the experiment. Sometimes it is useful to explain the results in terms of illumination time instead of Q_{UV} because time is an easier parameter to handle. For this purpose it may be assumed that the average Solar UV ($300\text{--}400 \text{ nm}$) on a perfectly sunny day for 2 h around noon is about $30 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$. Under these conditions and in the reactors used in this work, 1 kJ l^{-1} is equivalent to 6.5, 4.1 and 3.8 min illumination time for the LPP, SPP and demonstration plant, respectively. When this simplification is used, the illumination time calculated by this procedure is called $t_{30 \text{ W}}$.

Based on accumulated experience in pilot plant design, construction and testing (Blanco et al., 2000), a full-size demonstration plant has been erected at the facilities of HIDROCEN (Madrid, Spain). This plant was designed by ECOSYSTEM (Spain) to treat 1 m^3 of water contaminated with 100 m^2 of collector aperture area (see Fig. 1). The main plant characteristics are: (i) 2 rows of 21 collectors each; (ii) total collector (tilted 40° , local latitude) aperture area = 98 m^2 ; (iii) total loop volume = 675 l ; (iv) total plant volume = 975 l ; (v) $200 \text{ mg l}^{-1} \text{ TiO}_2$ slurry; (vi) $1.5 \times 1.5 \text{ m}^2$ collectors with sixteen 29.2 mm i.d. tubes. The CPC reflector is made of a highly reflective anodised aluminium sheet held by a galvanised frame supporting 16 parallel 1.5 m long tubes, each with an appropriate connector for the adjacent tube (Fig. 1). A complete module is formed by a series of collectors connected in a row. The final prototype plant consists of $E\text{--}W$ oriented parallel rows of 21 collectors each. The structure was slightly tilted (1°) in the same direction to dry out rain water and avoid its accumulation in the CPC troughs. Final system design is completely modular. Collectors are connected in series using HDPE quick connections between glass reactor tube absorbers. Water flows simultaneously through all parallel tubes and there is no limit to the number of collector components modules may have. Water enters and exits rows through two manifolds at opposite ends. As this plant is to be a demonstration of what a commercial plant would be like, operation is fully automatic and maintenance requirements are minimum. Among the electronic control devices the most innovative system is a solar UV-A sensor that integrates solar UV with time during the treatment. This sensor is connected to a programmable logic controller (PLC) and once sufficient energy (see Eq. (1)) for finishing the treatment has been achieved (based on preliminary testing for plant design



Fig. 1. Partial view of the demonstration plant.

according to the specific contaminated water to be treated), the PLC stops the main pump and advises the operator that the treatment has been completed. The PLC also receives other data signals (flow-rate, tank level, temperature, etc.) for controlling system pumps and valves.

General plant design and operation has been previously described (Blanco et al., 2000). For the experiments shown in this work the general procedure was the following: At the beginning of the test a fresh batch of tap water is admitted to an auxiliary tank (1 m^3) separate from the plant circuit to make the preparation of the reaction mixture easier. Then, an appropriate amount of the organic compound is added to the tank and mixed until all the organics are dissolved. For cyanide experiments, NaOH is added to this tank. Before starting the experiment, the plant is filled with the test solution which is recirculated through the collectors from a small tank (100 l) connected to the overall system. Then, 50 l of a TiO_2 /milky water suspension (20 g l^{-1}) is rapidly injected into the reaction mixture obtaining a homogeneous slurry. The plant is operated in batch mode at flow rates between 30 and $35 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ assuring fully turbulent flow and good mixing. During the test, samples are withdrawn at 30 min intervals and analysed by specific electrodes.

2.2. Reagents and analytical determinations

Sodium cyanide and DCA were analytical grade. TiO_2 powders used ($80\text{--}140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 100% anatase) were synthesised by an innovative process based on the pyro-

lysis of suitable reactant vapours induced by a CO_2 laser beam (Blanco et al., 2000). Water having a conductivity of $< 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ and organic carbon of $< 0.5 \text{ mg l}^{-1}$ from the PSA Desalination Plant (a multi-effect evaporation system using solar energy) was used in all the experiments at PSA (SPP and LPP). Raw water was used in the demonstration plant tests. The most important characteristics of this water are: Conductivity 0.15 mS and $\text{Cl}^- 15 \text{ mg l}^{-1}$. First the required amounts of NaCN or DCA and catalyst were stirred into the reactant mixture in the tank. For cyanide experiments the pH was adjusted to 10 with NaOH (to avoid formation of HCN). Oxygen required for the photoreaction was derived from contact with ambient air in the recirculation tank of the SPP and LPP. A injection system consisting of a O_2 bottle with a pressure regulator and an electro-valve, that allows the addition of oxygen to the reactor at intervals (opens and closes in a predefined cycle) or continuously, has been installed in the demonstration plant for O_2 injection directly in the pipes.

The quantitative determination of chloride (for evaluating DCA degradation) at PSA was carried out by using an ionic chromatograph system (Dionex DX 120) equipped with an Ion Pac column (250 mm long). Aqueous solutions of NaHCO_3 (1 mM) and Na_2CO_3 (3.5 mM) were used as eluents. The quantitative determination of cyanide at the PSA is routinely performed by an ion sensitive cyanide electrode (ORION mod. 94-06) in a expandable ion analyser (ORION 520 A). The quantitative determination of cyanide and chloride at HIDROCEN is routinely performed by ion-sensitive electrodes (ORION 94-06 for cyanide ORION 94-17

for chloride) in an expandable ion analyser (ORION 920).

3. Results and discussion

3.1. Dichloroacetic acid degradation

DCA, which has a simple well-known degradation mechanism, was used as a model compound. It has been used before with the same goal for comparing different solar photoreactor efficiency (Bockelmann et al., 1995; Dillert et al., 1999). As there are no intermediate products, the DCA concentration in solution is proportional to the Cl^- concentration:

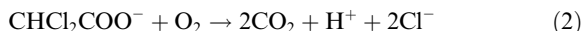


Fig. 2 shows an example of DCA degradation during a typical test run. The SPP was more efficient than the demonstration plant. Several reasons could be responsible for this effect. One could be a low concentration of O_2 in the demonstration plant produced by a non-uniform distribution of O_2 due to the injection procedure (see Section 2.2). In the SPP an oxygen-saturated water throughout the entire reactor is obtained because water gets the oxygen directly from atmosphere in the recirculation tank. In conclusion, the observed decrease of efficiency could be linked, at least in part, to the drop of O_2 concentration to a value for which it becomes limiting. Another important factor is that distilled water was used in the SPP tests, while raw water was used in the demonstration plant, and it is well known that anions usually diminish TiO_2 photocatalytic reaction rates (Abdullah et al., 1990), because they absorb on the catalyst surface and carbonates are hydroxyl radical scavengers (Mehos and Turchi, 1992). The pH at the

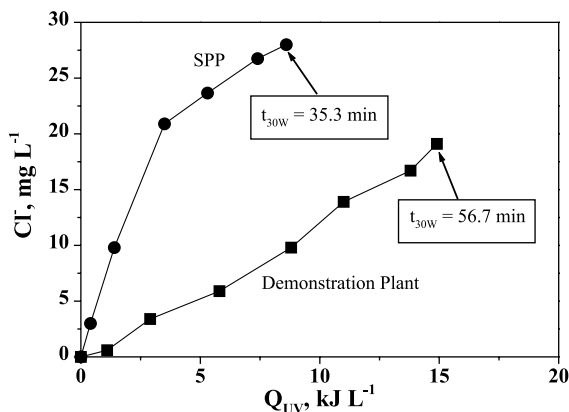
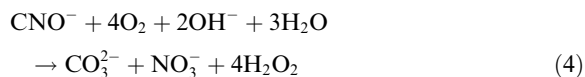


Fig. 2. Photocatalytic degradation of DCA ($C_0 = 50 \text{ mg l}^{-1}$) in one of the PSA pilot plants (SPP) and in the demonstration plant as a function of accumulated energy.

beginning of the experiment in the demonstration plant was 6.6 and 3.8 in the SPP. At the end, the pH was 4.9 and 3.2, respectively. This means that stoichiometric H^+ (see Eq. (2)) is obtained in the SPP, but not in the demonstration plant. So although carbonates have almost no influence on the SPP, they slow down the reaction rate in the demonstration plant. The point of zero charge (PZC) of TiO_2 is around pH 7 and at $\text{pH} > \text{PZC}$, anions must be repelled by the negative surface, but at $\text{pH} < \text{PZC}$ the concentration of adsorbed anions is related to their concentration in the water. Therefore, it is logical that anions present in the raw water used in the demonstration plant also have a detrimental influence on the reaction rate. This means that reaction rates obtained using distilled water can not be extrapolated directly to real conditions because of the significant effect to be expected from the inorganic composition of the wastewater to be detoxified.

3.2. Cyanide degradation

Photocatalysis by TiO_2/UV has been demonstrated to be suitable for the oxidation of free and complex cyanides dissolved in water (Frank and Bard, 1977; Hidaka et al., 1992; Augugliaro et al., 1997, 1999). Free cyanide species are generated in large quantities in heat-treating operations and in metal-finishing industries (Hassan et al., 1991). The wastes containing the largest amounts of cyanide are produced by precious-metal milling and coal gasification. Conventional chemical (Futakawa et al., 1994) or biological (Salomonson, 1981) treatments of such wastewater present some drawbacks. For instance, the possible formation of highly toxic cyanogen chloride gas in the alkaline chlorination process, while biological processes, even when the difficult problem of activated sludge disposal is overcome, may have a very slow reaction rate. The use of solar energy to remove CN^- ions is of great interest, as it would drastically reduce the operating costs of a treatment process based on heterogeneous photocatalysis. Previous solar collector pilot plant experiments have already been published (Augugliaro et al., 1999), but no large-scale experiments have been performed. Frank and Bard (1977) and Augugliaro et al. (1997) report that CNO^- is the first product of photocatalytic oxidation of cyanides in the presence of polycrystalline TiO_2 in aqueous medium. The proposed mechanism implies the oxidation of cyanide by photogenerated holes, cyanate ions are photo-oxidised to nitrates and a satisfactory nitrogen balance is achieved according to the following overall reactions:



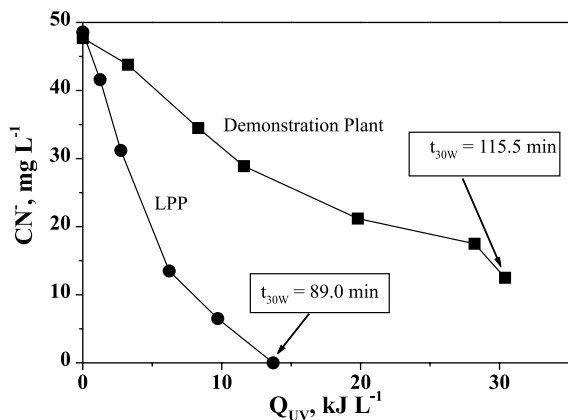


Fig. 3. Photocatalytic degradation of cyanide ($C_0 = 50 \text{ mg l}^{-1}$) in one of the PSA pilot plants (LPP) and in the demonstration plant as a function of accumulated energy.

Fig. 3 shows an example of cyanide degradation during a typical test run. Better efficiency was also obtained with the LPP than with the demonstration plant, possibly for the same reasons already mentioned for DCA degradation. Other tests with higher concentrations (in the range of 1 g l^{-1}) of cyanide were successful. In this case, 975 l of water were completely detoxified in three partly cloudy days (January, 2000), with accumulated energy (Q_{UV}) of 160 kJ l^{-1} ($t_{30 \text{ w}} = 610 \text{ min}$) in the demonstration plant. Although these solar radiation conditions were very bad, with the calculated $t_{30 \text{ w}}$ it is possible to get an idea of the time necessary under normal sunny conditions. A reasonable approximation of the real treatment capacity is in the range of 10 mg of cyanide per minute and m^2 of solar collector.

4. Conclusions

The first European industrial-scale solar photocatalytic plant designed and erected with commercially available components according to previous pilot plant results, has demonstrated that the solar photocatalytic technology is sufficiently developed for industrial use. The preliminary results obtained with DCA and cyanide wastewater show that demonstration-plant efficiency is somewhat lower than that of the pilot plants and that it is important to take into account the effect of the anionic content of the real wastewater to be detoxified. Although these results indicate that the heterogeneous photocatalytic method can be successfully used for eliminating highly concentrated (1 g l^{-1}) cyanide from wastewater using the sun as the radiation source, it is only one example of the wide range of applications where solar photocatalysis could be applied in the future.

Acknowledgements

The SOLARDETOX Consortium thanks the European Commission (DG XII) for its economic support of this initiative within the framework of Brite-Euram III Program (Contract No. BRPR-CT97-0424) and Dr. Salvador Cervera-March (EU Coordinator) for his invaluable contribution. The authors thank Dr. Leonardo Palmisano, Dr. Giuseppe Marci and Dr. Vittorio Loddo (University of Palermo, Italy) for their collaboration in the EU-TMR Program cyanide tests performed at the PSA. The authors also thank Mrs. Deborah Fuldaier for the correction of the English.

References

- Abdullah, M., Low, G.K.C., Matthews, R.W., 1990. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *J. Phys. Chem.* 94, 6820–6825.
- Augugliaro, V., Blanco-Gálvez, J., Cáceres-Vásquez, J., García-López, E., Loddo, V., López-Muñoz, M.J., Malato-Rodríguez, S., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Soria-Ruiz, J., 1999. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO_2 suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catal. Today* 54, 245–253.
- Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano, L., López Muñoz, M.J., 1997. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *J. Catal.* 166, 272–283.
- Blake, D.M., 1994, 1995, 1997, 1999. (a) Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water, Air; (b) Update Number 1 To June 1995; (c) Update Number 2 To October 1996; (d) Update Number 3 To January 1999. National Technical Information Service, US Department of Commerce, Springfield, USA.
- Blake, D.M., Boyd, L.C., 1998. Photochemical Pollution Control. The Final Report of the US Department of Energy Solar Industrial Program Solar Detoxification Project. CD-ROM with more than 100 papers. National Renewable Energy Laboratory, CO, USA.
- Blanco, J., Malato, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., Oliveira, J.C., Minero, C., Musci, M., Casalle, C., Brunote, M., Tratzky, S., Dischinger, N., Funken, K.-H., Sattler, C., Vincent, M., Collares-Pereira, M., Mendes, J.F., Rangel, C.M., 2000. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* 67 (4–6), 317–330.
- Bockelmann, D., Weichgrebe, D., Goslich, R., Bahnemann, D., 1995. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 38, 441–451.
- Bolton, J.R., (Guest Editor) 1996. Solar Detoxification. *Solar Energy* 56, 10 articles.
- Dillert, R., Cassano, A.E., Goslich, R., Bahnemann, D., 1999. Large scale studies in solar catalytic wastewater treatment. *Catal. Today* 54, 267–282.
- Frank, S.N., Bard, A.J., 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide, sulphite in aqueous solutions at

- semiconductor powders. *J. Phys. Chem.* 81 (15), 1484–1888.
- Futakawa, M., Takahashi, H., Inoue, G., Fujioka, T., 1994. Treatment of concentrate cyanide wastewaters. *Desalination* 98, 345–352.
- Giménez, J., Curcó, D., Queral, M.A., 1999. Photocatalytic treatment of phenol, 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catal. Today* 54, 229–243.
- Hassan, S.Q., Vitello, M.P., Kupfeleand, M.P., Grosse, D.W., 1991. Treatment technology evaluation for aqueous metal, cyanide bearing hazardous wastes. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 41, 710–730.
- Herrmann, J.M., Disdier, J., Pichat, P., Malato, S., Blanco, J., 1998. TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid 2,4-D, of benzofuran. *Appl. Catal. B: Environ.* 17, 15–23.
- Hidaka, H., Nakamura, T., Ishizaka, A., Tsuchiya, M., Zhao, J., 1992. Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO₂ surfaces. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 66, 367–374.
- Malato, S., Blanco, J., Herrmann J.M, (Guest Editors) 1999. *Solar Photocatalysis for Water Decontamination*. *Catal. Today* 54, 16 articles.
- Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Vincent, M., 1996. Photocatalytic degradation of industrial residual waters. *Solar Energy* 56 (5), 401–410.
- Malato, S., Giménez, J., Richter, C., Curcó, D., Blanco, J., 1997. Low concentrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification. comparison with a medium concentrating solar collector. *Water Sci. Technol.* 35, 157–164.
- Mehos, M., Turchi, C., 1992. The solar detoxification field experiment: a pilot-scale investigation of the solar detoxification technology. In: *Proceedings of 6th International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies*, CIEMAT, Madrid, pp. 1107–1122.
- Pacheco, K., Watt, A.S., Turchi, C.S., 1993. Solar detoxification of water: outdoor testing of prototype photoreactors. In: *Proceedings of Solar Eng. Conf. ASME, USA*, pp. 43–49.
- Romero, M., Blanco, J., Sánchez, B., Vidal, A., Malato, S., Cardona, A., García, E., 1999. Solar driven photocatalytic degradation of water, air pollutants: challenges, perspectives. *Solar Energy* 66 (2), 169–182.
- Salomonson, L.P., 1981. In: *Vennesland, B., Conn, E.E., Knowles, C.J., Westley, J., Wissing, F. (Eds.), Cyanide in Biology*. Academic Press, New York.

Techno-economical assessment of solar detoxification systems with compound parabolic collectors

J. Blanco, S. Malato, B. Milow, M.I. Maldonado, H. Fallmann*,
T. Krutzler* and R. Bauer*

CIEMAT, Plataforma Solar de Almería, Crta. Senés s/n, 04200 Tabernas, Almería, Spain
* Institute of Physical Chemistry, TU Vienna, Getreidemarkt 9/156, 1060 Vienna, Austria

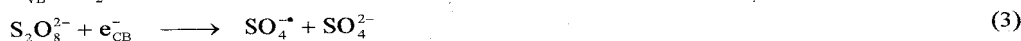
Abstract. This paper is focussed on a techno-economical analysis comparing TiO₂-Persulfate and Photo-Fenton methods for Solar Detoxification of pesticides from an industrial point of view and considering the photocatalytic system coupled with a pesticide bottles recycling plant. The analysis is based on the experiments performed at PSA Solar Detox facility with 250 L of a mixture of 10 commercial pesticides, which have been treated with both photocatalytic methods in the same CPC-type reactor system. The initial TOC of the pollutants was 100 mg/L (considering not only the active ingredient but also the rest of the commercial formulation components) and the final TOC 10 mg/L (plant design parameters). Different experiments have been performed to optimize both treatments. In the experiments with Photo-Fenton 80% of the initial TOC were removed in 75 to 90 minutes and 90% in approximately 2 hours. In the experiment with TiO₂-Persulfate, 80% of the TOC was removed in 3 hours and 90% of the TOC after 4 hours.

1. INTRODUCTION

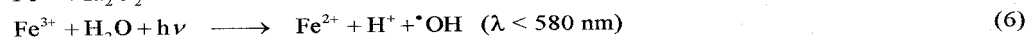
During recent years the so-called "Advanced Oxidation Processes" (AOPs) have become more important for the detoxification of wastewater. The reason for the application of AOPs is usually the high grade of contamination and/or toxicity of the water that makes the biological treatment impossible. Compared with other AOPs the advantage of solar photocatalytic water mineralization is the possibility to use sunlight. The beauty of a Solar Detoxification System is that it can mineralize many of the most persistent organic pollutants by using a technology, which is simple, economically cost-effective and requires low capital investment.

As clear opportunities for solar detoxification commercialization have been identified for the removal of organic compounds from contaminated water, the most promising technology (CPC's systems) still lacks an intensive techno-economical assessment. Therefore, this paper will summarize the experience of engineering scale testing at PSA Solar Detox Facility carrying out a detailed techno-economic study based on CPCs (Compound Parabolic Concentrators) considering two photocatalytic methods:

a) TiO₂-Persulfate photocatalytic system [1].



b) Fenton's reagent (H₂O₂ and Fe²⁺) irradiated in the UV-Vis range (Photo-Fenton Method) [2].



The $\cdot\text{OH}$ radicals possess a very high oxidation potential (2,8 V vs. NHE) which is only surpassed by that of fluorine. Thus this species is able to react with almost all organic aromatic compounds. The final products of the oxidation process are carbon dioxide, water and inorganic anions. Both processes can use solar irradiation as primary energy source and a comprehensive comparison was needed in order to select the best process to specific water contamination problems. The problem selected for this comparison was the water contamination from intensive agricultural pesticide usage in greenhouses activity. As a comparison tool, a mixture of ten model pesticides was used, due to the extensive previous work already done at PSA on this subject.

2. EXPERIMENTAL

At the PSA three CPC static modules (south orientated with a tilt angle similar to the latitude of the site - 37°- to obtain the maximum yearly efficiency, 3 m² aperture area, 2 x 60° semiaperture angle, concentration ca. 1 sun, 36 L illuminated volume) were used. 250 L wastewater were circulated from a storage tank through the collectors in batch mode. Optical efficiency in the ultraviolet band is 65%. Recently demonstrated improvements (Malato et al., 1996) in the efficiency of the process due to the additional gain of diffuse radiation and a substantial reduction in the global cost of the system using static collectors have led to the use of non-concentrating static systems instead of parabolic-trough concentrators. In this way, CPC's are a very attractive type of non-concentrating collectors, due to the special curvature of the reflecting surface, able to collect diffuse as well as direct beam radiation.

The degradation experiments used a mixture of ten model pesticides [3], which are presented in Table 1. These compounds were selected in order to cover a wide range of organic substance classes. For these experiments 10 ppm of each pesticide were added to 250 L of distilled water, leaving a homogenisation period of 30 minutes. Residence times were calculated as $t_R = [V_R/V_T] \cdot t_T$, where t_T is the total time elapsed, V_R the (illuminated) reactor volume and V_T the total volume. Samples are taken periodically and the total organic carbon (TOC) existing in the suspension was analyzed by Heraeus-Foss Electric TOC-2001 Analyzer; plaguicide concentration was monitored by HPLC-UV HP 1050.

Table 1: Pesticides used for the techno-economical assessment

Commercial name	Producer	Active Ingredient	Formula
Rufast	Rhône-Poulenc	Acrinatrin	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ NO ₅
Vertimec	Merck	Abamectin	C ₄₈ H ₇₂ O ₁₄
Thiodan	AgrEvo	Endosulfan α - β	C ₉ H ₈ Cl ₆ O ₃ S
Dicorzol	AgrEvo	Formetanate	C ₁₁ H ₁₆ ClN ₃ O ₂
Confidor	Bayer	Imidacloprid	C ₉ H ₁₀ ClN ₃ O ₂
Match	Ciba-Geigy	Lufenuron	C ₁₇ H ₈ Cl ₂ F ₈ N ₂ O ₃
Tamaron 50	Bayer	Methamidofos	C ₂ H ₈ NO ₂ PS
Vydate	DuPont	Oxamyl	C ₇ H ₁₃ N ₃ O ₃ S
Scala	AgrEvo	Pyrimethanil	C ₁₂ H ₁₃ N ₃
Previcur	AgrEvo	Propamocarb	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. TiO₂-Persulphate tests

Titanium dioxide tests were all conducted at TiO₂ concentrations of 200 ppm (slurry); persulfate concentration was from 5 to 10 mM, which has been found as the optimum concentration gathered at PSA experiments. Na₂S₂O₈ was added at the beginning of the tests and at regular intervals assuring continuous presence along tests by measuring the S₂O₈²⁻ consumed. Persulfate has the particularity of

accelerating the degradation process because it acts as electron acceptor avoiding the recombination of e^-/h^+ pairs; from an environmental point of view, this addition of persulfate does not imply any kind of problems giving rise to small concentrations of sulphates increasing the salinity of the treated water (maximum allowed sulphates for drinking water is 250 mg/L; in the case of waste water there is no limit). In the experiments (fig. 1a) 80% of the TOC is removed in a period from 2 to 4 hours and 90% of the TOC after 2,5 to 5 hours.

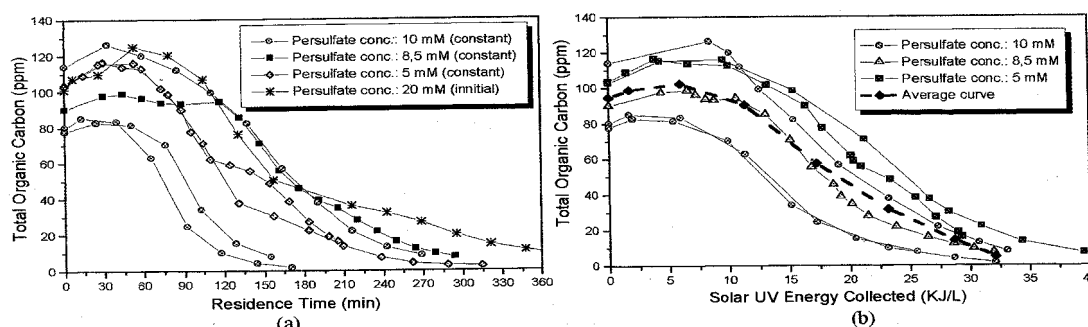


Figure 1. Pesticide mixture degradation (TiO_2 -Persulphate system) of 100 ppm of pesticide mixture (TiO_2 : 200 ppm, slurry)

The uses of residence time (fig. 1a), which is the time the water has been exposed to the radiation, could give erroneous conclusions when there are important differences in the incident radiation in the reactor due to clouds or different periods of the day. One way to avoid this problem is to use a relationship between experimental time, plant volume, collector surface and the radiant power density ($UV_G = W_{UV} m^{-2}$) measured by the UV radiometer (Kipp-Zonnen CUV3) [4]. This avoids the problem of using a variable source of radiation power such as the Sun. The amount of energy collected by the reactor (per unit of volume) from the start up of the experiment until each sample is collected may be then found by:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (7)$$

where $\overline{UV}_{G,n}$ is the average incident radiation on the collector surface within each t interval, t_n is the experimental time for each sample, A_{CPC} is the collector surface, V_{TOT} is the total plant volume and $Q_{UV,n}$ is the accumulated energy (per unit of volume, kJ L^{-1}) incident on the reactor for each sample taken during the experiment. This equation has been used to obtain Fig. 1b from 1a, making possible the comparison of data from different photocatalytic experiments.

3.2. Photo-Fenton tests

Photo-Fenton tests were conducted with initial concentrations from 100 to 500 ppm of TOC and Fe concentration from 0,25 mM to 2 mM. After homogenisation period of 30 min the pH was adjusted to 2.5 or 2.8 by addition of concentrated sulphuric acid. Ferrous sulphate was added immediately afterwards. H_2O_2 was added in portions of 10-20% of the stoichiometry until the experiment was finished. COD was measured in cuvettes (Merck), TOC in a Heraeus TOC-analyser and pH with a pH electrode. Hydrogen peroxide was determined iodometrically, iron photometrically by means of the Fe-phenantrolin-complex.

The experiments carried out at the PSA were intended to determine the influence initial TOC and of the iron-concentration on the degradation speed and costing. With rising amount of iron degradation speed should increase, until a maximum degradation rate is reached. The maximum degradation rate occurred, when all irradiated photons are absorbed by iron-substance complexes. Figure 2 shows different degradation curves of experiments with approximately 100 ppm pesticides.

One of the experimental difficulties and error possibilities, in both Photo-Fenton and TiO₂-Persulfate experiments, was due to the starting amounts of the pesticides since the liquids were highly viscous and adhered severely at the glass container of the measuring cylinder. Additionally, the amount of distilled water could not be determined exactly. Both cited facts caused the fluctuation in total concentration of TOC. Not all pesticides could be solved at once in distilled water, resulting in a TOC increase after up to 20 minutes reaction time.

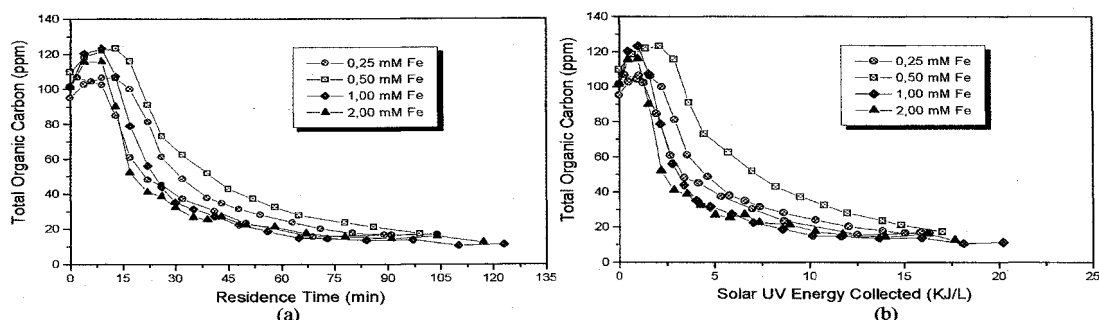


Figure 2. Comparison of different iron concentrations for 100 ppm pesticidal wastewater.

An increase of the iron concentration did not improve the degradation speed as much as expected from laboratory experiments. The poor performance of the test with 0,5 mM iron is most probably caused by the high initial TOC and a slight deviation in pH adjustment. In figure 2b the amount of UV light absorbed was calculated in the same way as for TiO₂ using data of the same radiation indicator with a measuring range of 300-400 nm, even though the iron complexes absorb light up to wavelengths of ca. 580 nm. In order to prevent unfair competition the ratio of solar energy up to 580 nm against energy up to 390 nm (7,11 ratio, from PSA solar spectrum measured using a Licor-1800 Spectroradiometer) was ignored [4]. By this way comparison of absorbed energy corresponds directly to a comparison of residence times.

4. COSTING

Initial hypotheses for the cost study are the following: for both TiO₂-Persulfate and Photo-Fenton systems: i) 375 kg of pesticides to be treated yearly [3]; ii) treatment concentration of 100 ppm of TOC pesticide mixture (equivalent to about 200 mg.L⁻¹ of contaminants); iii) 1875 m³ of total yearly water volume to be treated (375000 mg / 200 mg.L⁻¹); iv) use of deionized water (no tap water); v) yearly (sunny) operation: 3000 h.; vi) total electric installed power: 5 kW.

For TiO₂-Persulfate system: i) water will be reused 5 times, thus yearly 375 m³ of fresh water will be yearly needed; ii) 200 mg.L⁻¹ of catalyst concentration; iii) catalyst will be reused 10 times, i.e. 37,5 kg of TiO₂ will be needed per year; iv) overall persulfate consumption per cycle: 15 mM (concentration from 5 to 10 mM), i.e. 0,015 x 238 x 1875 = 6693,75 kg per year.

For Photo-Fenton system: i) catalyst concentration in the range of 1mM (to be optimised for the real wastewater), i.e. 0,001*278*1875 = 521 kg FeSO₄·7 H₂O; ii) hydrogen peroxide overall consumption per cycle: 46,3 mM, i.e. total amount = 0,0463 x 1875 = 86,8 kmol per year = 4304 kg 50% hydrogen peroxide per year; iii) no water reuse, iv) iron is sedimentated in one step with batch mode neutralization of the effluent.

From fig. 1b, it can be observed that about 30 kJ/L of UV energy is needed to degrade 90% of TOC with TiO₂-persulfate system. Using eq. 7 and taking into account that yearly average of solar UV irradiation at PSA location is 18,6 W/m², we can easily obtain the total CPC collector area needed to treat the 1875 m³ considering 3000 operation hours per year (conservative value as the 18,6 W/m² of yearly average considers from sunrise to sunset, i.e. 4380 hours):

$$A_{CPC}(\text{TiO}_2) = \frac{\overline{Q_{UV}} V_{TOT}}{\Delta t \overline{UVG}} = \frac{30 \times 10^3 \times 1875 \times 10^3}{3000 \times 60 \times 60 \times 18,6} = 280 \text{ m}^2 \quad A_{CPC}(\text{Fenton}) = 168 \text{ m}^2 \quad (8)$$

The CPC size for the Photo-Fenton case was calculated accordingly, using the data of 18 kJ/L required, from fig. 2b. Table 2 shows the cost estimations for a TiO₂-Persulfate and Photo-Fenton solar plant. Consumables costs used for the calculations are the following: TiO₂ catalyst: 9 ECUs/kg; Na₂S₂O₈: 2,5 ECUs/kg; H₂SO₄: 0,03 ECUs/mol; NaOH (50%) 0,28 ECUs/kg; H₂O₂ 50%: 0,80 ECUs/kg; FeSO₄·7 H₂O: 0,33 ECUs/kg; water: 0,3 ECUs/m³; electricity: 0,1 ECUs/kWh. Activated Carbon estimation cost (for the removing of 10% remaining pesticides before water discharging) are obtained from [5].

Table 2. TiO₂-Persulfate vs. Photo-Fenton cost comparison

Estimated investment (solar plant):	TiO ₂ -Persulfate	Photo-Fenton
Solar field (CPC's collectors):	280 m ²	168 m ²
Solar collectors field (160 ECUs/m ²):	44800 ECUs	26880 ECUs
Civil works:	11200 ECUs	11200 ECUs
Tanks, pumps and auxiliary equipment:	13440 ECUs	13440 ECUs
Plant assembly and setup:	8960 ECUs	8960 ECUs
Activated Carbon system:	1000 ECUs	1000 ECUs
Catalyst sedimentation / microfiltration system:	5900 ECUs	7000 ECUs
<i>TOTAL</i>	<i>85300 ECUs</i>	<i>68480 ECUs</i>
Yearly costs (TiO₂ vs. Photo Fenton option):		
Amortization (10 years)	8530 ECUs	6848 ECUs
Personnel (1 operator)	15000 ECUs	15000 ECUs
Consumables:		
Water	112 ECUs	562 ECUs
TiO ₂	338 ECUs	
Persulfate	16734 ECUs	
FeSO ₄		329 ECUs
H ₂ O ₂		3443 ECUs
H ₂ SO ₄		54 ECUs
NaOH		168 ECUs
Granulated Activated Carbon	1260 ECUs	1260 ECUs
Electricity	1500 ECUs	1500 ECUs
<i>TOTAL YEARLY COST</i>	<i>43474 ECUs</i>	<i>29164 ECUs</i>

Photo-Fenton calculations are based on the data obtained from the experiments indicated on Table 3, one of them with 100 ppm initial concentration, the other with 200 ppm. It is clearly shown that the double concentration does not affect costs a lot.

Table 3. Photo-Fenton (90% degradation) economic results (yearly estimation)

TOC ₀	TOTAL	Personnel	Energy	Apparatus	Water	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	FeSO ₄ ·7H ₂ O
	[ECU]	[ECU]	[ECU]	[ECU]	[ECU]	[ECU]	[ECU]	[ECU]
100ppm	31774	15000	1500	6848	562,5	7481	53,8	328,8
200ppm	32117	15000	1500	6848	562,5	9280,8	267,296	326,38

Actually, experiments were not really optimised for cost calculations and a reference experiment with less peroxide added would be of interest. Furthermore the amounts of iron and sulphuric acid are rather high, but the costs are somewhat neglectable concerning the overall costs. No recycling of water was used but its influence on the total costs is marginal. Half of the yearly costs are personnel costs.

5. INFLUENCE OF TAP WATER AND CATALYST REUSEMENT

The previous cost analysis was based on degradation tests using deionized water with no catalyst and water reuse. Obviously, this would not be a real case and figure 4 shows the results obtained from TiO₂-Persulfate tests, reusing the water and the catalyst (fig. 3a) and with PSA tap water (fig. 3b). PSA tap water main characteristics are: conductivity = 2000 μ S; HCO₃⁻ = 160 mg/L; pH = 8,1; Cl⁻ = 575 mg/L; SO₄²⁻ = 380 mg/L. No similar tests have been carried out with Photo-Fenton method up to date.

Solar UV absorbed energy has been used in figure 3a due to the different behaviour of atmospheric conditions during the 4-days test. From that graphic it can be observed that more energy is needed to achieve the same degradation ratio when water and catalyst are reused due to the increasing presence of inorganic species. Also when tap water is used (fig. 3b) degradation times increased significantly.

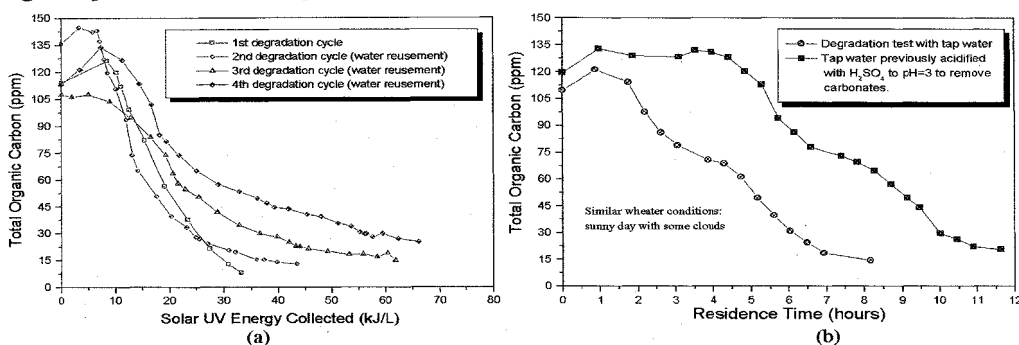


Figure 3. Pesticide mixture degradation with water and TiO₂ catalyst successive reuse (a) and PSA tap water tests (b)

6. CONCLUSIONS

Main conclusions from the present work are the following:

1. TiO₂-Persulfate and Photo-Fenton are both valid methods for the degradation of water contaminated by pesticides, from experimentation using deionized water.
2. The initial degradation rate is far quicker with the Photo-Fenton method, but becomes significantly slower near the targeted 90% degradation. TiO₂-Persulfate can mineralize 100% of tested contaminants, while the reaction rate is less dependent on aimed reaction yield.
3. Estimation cost obtained from a Photo-Fenton system are about 30% cheaper than TiO₂-Persulfate system, for the assumed hypothesis. Photo-Fenton system can manage higher concentrations of contaminants with less cost increment than TiO₂-Persulfate.
4. TiO₂-Persulfate system works considering water and catalyst reuse. Also tests with bad quality tap water demonstrated TiO₂-Persulfate feasibility. No such tests have been performed with Photo-Fenton.

Literature

1. Malato, S. et al. "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutant by inorganic oxidizing species". Applied Catalysis B; accepted for publication, 1998.
2. Ruppert, G.; Bauer, R. "UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton reaction. Comparison of adv. oxidation processes for wastewater treatment". Chemosphere, Vol.28, No 8, pp.1447-1454, 1994.
3. Blanco, J. et. al. "Solar detoxification plant for a hazardous plastic bottle recycling plant in El Ejido: feasibility study". 8th Symp. on Solar Thermal Conc. SolarPACES. 1996.
4. Curc3, D. et al. "Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant". Solar Energy Materials and Cells 44, pp. 199-217, 1996.
5. Dobbs, R.A.; Cohen, J.M. "Carbon adsorption isotherms for toxic organics". EPA-600/8-80-023. 1980.

Treatment of 2,4-Dichlorophenol by Solar Photocatalysis: Comparison of Coupled Photocatalytic-Active Carbon vs. Active Carbon

Sixto Malato

e-mail: Sixto.Malato@psa.es

Julián Blanco

Pilar Fernández-Ibáñez

Julia Cáceres

Plataforma Solar de Almería (PSA), Crta. Senés
km. 4, Tabernas, Almería 04200, Spain

The photocatalytic oxidation of 2,4-Dichlorophenol (DCP), using TiO₂ suspensions under solar radiation, has been studied at pilot-plant scale at the Plataforma Solar de Almería (PSA). This compound is used as a model to demonstrate the practical application of the treatment. Total Organic Carbon (TOC) analysis is applied to confirm the total mineralization of the contaminants. The pilot plant has a volume of 247 L and consists of 9 m² of CPC modules (with transparent tubes) connected to a recirculation tank. DCP at 20, 50 and 200 mg/L is completely photodegraded in the presence of 200 mg/L of TiO₂, but mineralization is slow when organics concentration is small. The results obtained from these experiments have been used to decide the dimensions of a solar photocatalytic plant for treating wastewater contaminated with different concentration of DCP. Due to the slow kinetic obtained in the photodegradation last steps, a combination with GAC treatment is proposed. Besides, this article attempts to compare the advantages, disadvantages and costs of photocatalytic treatment, versus other more conventional technologies such as active carbon adsorption. [DOI: 10.1115/1.1351814]

Keywords: Dichlorophenol, Solar Collectors, Solar Photocatalysis, Titanium Dioxide

Introduction

In recent years, research in new non-biological methods has led to processes that actually destroy these pollutants instead of simply extracting them from water (e.g., adsorption by active carbon, air-stripping, etc.). Among them, those which produce hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) have had growing success [1,2]. As $\bullet\text{OH}$ is strongly oxidative ($E^\circ=2.8\text{ V}$), it is able to completely transform organic carbon into CO_2 . Methods based on $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ combinations employ photolysis of H_2O_2 and ozone to produce these radicals. But they can also be generated by a semiconductor (photocatalysis) which absorbs UV radiation. The latter process is of special interest [3], since the energetic separation between the valence and conduction bands of the semiconductor can be surpassed by natural (solar) UV light. Titanium dioxide (TiO_2) has been demonstrated to be an excellent catalyst and its behavior is very well documented in the literature [4]. Whenever different semiconductor materials have been tested under comparable conditions for the degradation of the same compounds, TiO_2 has generally been demonstrated to be the most active. TiO_2 's strong resistance to chemical and photocorrosion, its safety and low cost limits the choice of convenient alternatives. The scarce part of the solar spectrum that can be used in photocatalysis with TiO_2 may be a disadvantage but, as the energy source is so cheap and abundant, even under these limitations its use is of interest. Other semiconductor particles, e.g., CdS or GaP absorb larger fractions of the solar spectrum and can form chemically activated surface-bond intermediates, but unfortunately these photocatalysts are degraded during the repeated catalytic cycles involved in heterogeneous photocatalysis. Therefore, degradation of the organic pollutants present in wastewater using irradiated

TiO_2 suspensions is the most promising process and R&D in this field has grown very quickly during the last years. Although scientific research on these processes has been conducted for at least the last three decades, industrial/commercial applications, engineering systems and engineering design methodologies have only been developed recently. In the present paper we report on the photocatalytic behavior of 2,4-dichlorophenol (DCP) in the largest solar photocatalytic systems in Europe, installed at the Plataforma Solar de Almería (PSA), in Spain.

For the treatment of water highly contaminated, a combination of photocatalysis and active carbon might be adequate (see Fig. 1). Due to the kinetics of the photocatalytic reaction, the rate decreases considerably when contaminants concentration is low. Then the effluent from the photocatalytic process can be filtered through active carbon before disposal. When active carbon is used as last step of the treatment, costs can be reduced considerably. Adsorption in active carbon consists of retaining the contaminants in a very porous carbon bed (500–1400 m²/g). Organic compounds bond to the solid surface and when all the active centres of the adsorber have been saturated, it must be replaced. The saturated product must be stored or regenerated in a high-temperature furnace. A typical regeneration installation consists of a furnace where the carbon is heated up and the compounds retained are vaporized and later incinerated.

The degradation of DCP in water under sunlight in the presence of TiO_2 has been used as case study for comparing photocatalysis and carbon adsorption. This organic is a typical contaminant recognized as Priority Pollutant by USA and EU Legislation and several studies about photodegradation of DCP using titania have been published [5–13]. Its photocatalytic mineralization is consistent with the stoichiometry $\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCl}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$. According to these results, DCP degradation has been checked by chromatography but Cl^- and TOC analyses were used also to confirm total degradation. DCP is efficiently retained in active carbon (around 150 mg of DCP can be adsorbed in 1 g of

Contributed by the Solar Energy Division of the American Society of Mechanical Engineers for publication in the ASME JOURNAL OF SOLAR ENERGY ENGINEERING. Manuscript received by the ASME Solar Energy Division, May 2000; final revision, Nov. 2000. Associate Editor: D. M. Blake.

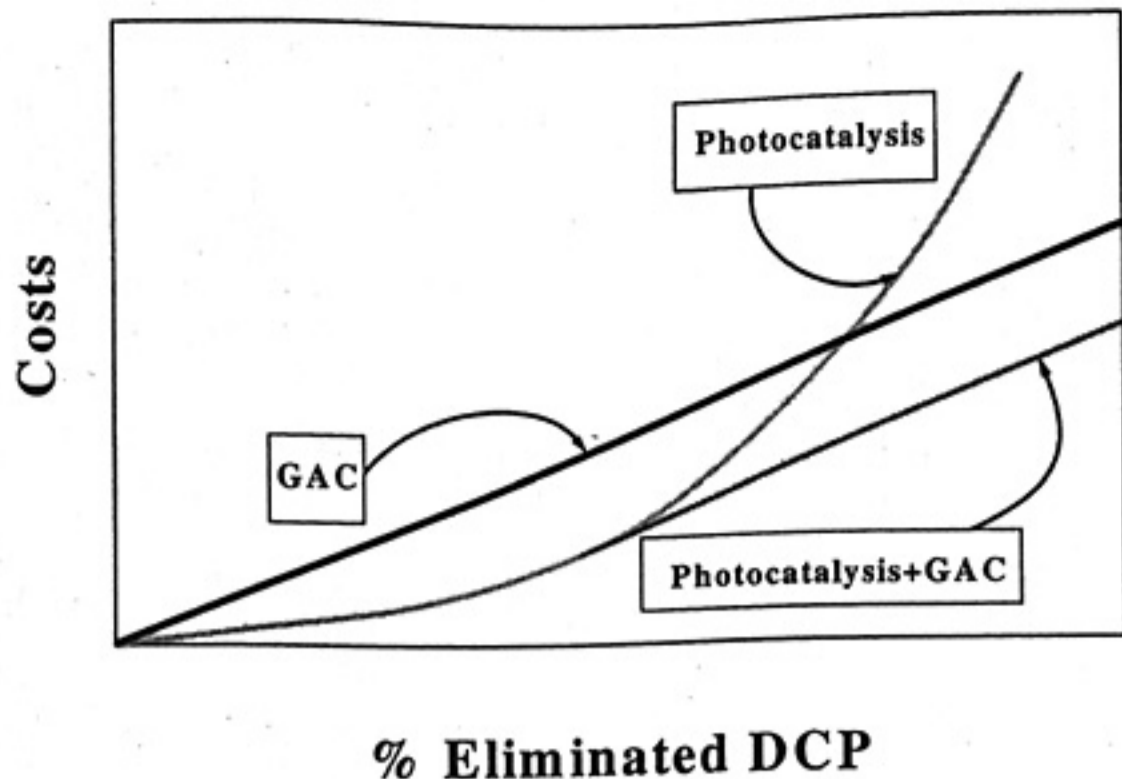


Fig. 1 Profit derived from the combination of photocatalysis and active carbon

carbon [14]. However, when the concentration in water is more than 10 mg L^{-1} , the active carbon treatment is expensive because the beds must be changed very often [15]. Furthermore, legislation with regard to the disposal of waste active carbon is becoming stricter while its regeneration is also expensive and, very often, environmentally unsafe.

Experimental

Photoreactor. The photoreactor consists of 6 CPC modules (collector surface 8.9 m^2 , photoreactor volume 108 L, total plant volume 247 L) mounted on a fixed platform tilted 37° (local latitude). This plant has been operating since 1994 as previously described in detail elsewhere [16,17]. The pilot plant used (see Fig. 2) in the present paper is a plug flow photoreactor (108 L) in a recirculation loop (87 L) with a well-stirred, nonreacting mixing tank (52 L). The 6 modules are connected in series and the water flows directly from one to the other and finally to a tank. A centrifugal pump then returns the water to the collectors. At the beginning of the experiments, with collectors covered, all the chemicals are added to the tank and mixed until constant concentration is achieved throughout the system. Then the cover is removed and samples are collected at predetermined times (t). As the CPCs do not concentrate light inside the photoreactor, the suspension is

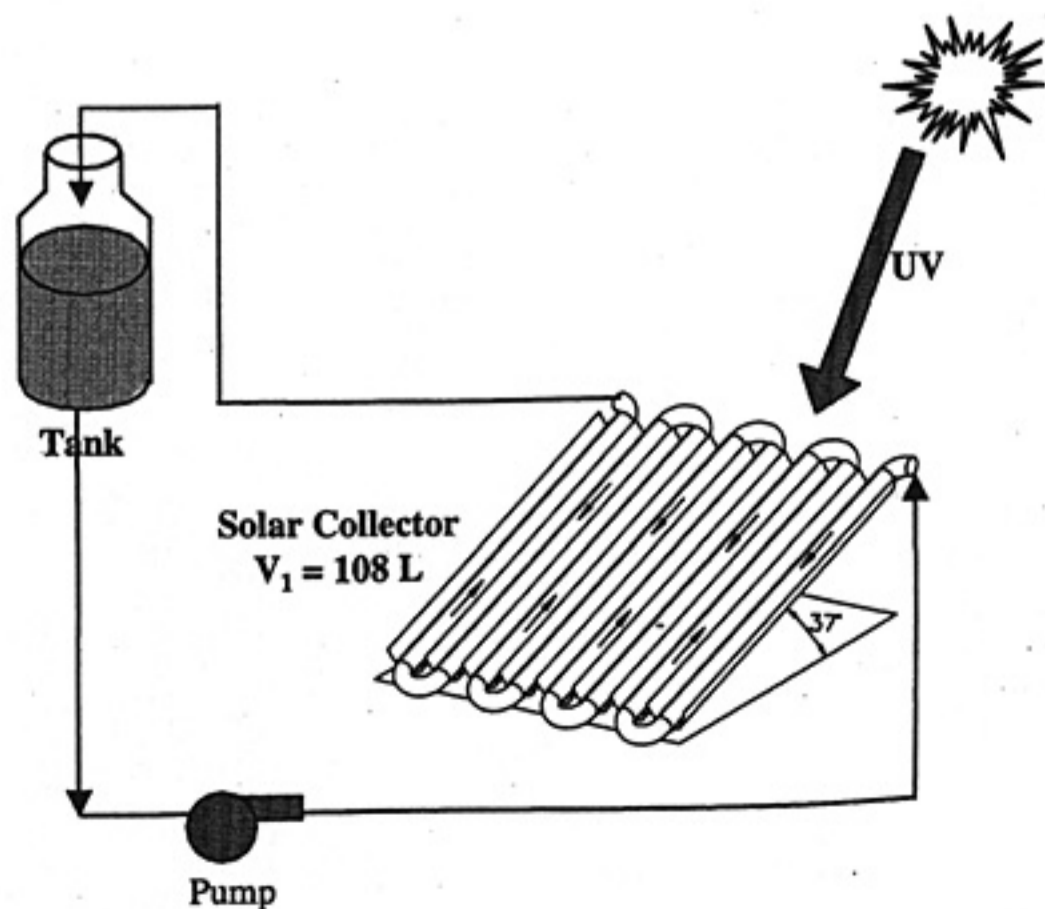


Fig. 2 CPCs pilot plant used for DCP experiments (one 1 module is drawn)

white, the system is outdoors and it is not thermally isolated, the maximum temperature achieved inside the reactor has been 40°C .

Solar UV Measurement. The following equipment was used to measure the solar ultraviolet radiation (UV): Sensor for global UV radiation measurement (KIPP&ZONEN, model CUV3) mounted on a platform at a fixed 37° angle (the same angle as the CPCs). The radiometers give incident $W_{UV} \text{ m}^{-2}$, which provides an idea of the energy reaching any surface in the same position with regard to the sun. The following equation [18] was used for the treatment of such data obtained during the experiments:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (1)$$

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

where t_n is the experimental time of each sample, V_t is the volume of either pilot-plant, A_r is the illuminated surface of collectors (8.9 m^2), $\overline{UV}_{G,n}$ is the average UV_G during Δt_n and $Q_{UV,n}$ is the accumulated energy (per unit of volume, kJ L^{-1}) incident on the reactor for each sample taken during the experiment. Consequently, when Q_{UV} is used, the reaction rate is expressed in terms of mg per kJoule of UV incident on the illuminated photoreactor surface. Sometimes it is useful to explain the results in terms of illumination time instead of Q_{UV} . For this purpose it may be assumed that the average Solar UV on a perfectly sunny day for 2 hours around noon is about $30 W_{UV} \text{ m}^{-2}$. Under these conditions and in the reactors used in this work, 1 kJ/L is equivalent to 6.5 minutes illumination. When this simplification is used, the illumination time calculated by this procedure is called t_{30W} .

Materials and Analysis. Analytical grade 2,4-dichlorophenol (Merck) and titanium dioxide (Degussa P-25, $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ surface area, 20 nm average primary particle size, 80% anatase) were used as received. Water used in the experiments was obtained from the PSA Desalination Plant (evaporation by a multi-effect system using solar energy, conductivity $< 10 \text{ microS}$, organic carbon $< 0.5 \text{ mg L}^{-1}$). The $\text{TiO}_2/\text{water}$ mixtures were prepared by direct addition of the powder, rapidly obtaining a homogeneous milky suspension (200 mg/L). DCP analyses were carried out on HPLC equipped with UV detection (Hewlett-Packard model 1050) and an RP-18 column (Lichrocart $5 \mu\text{m}$, 150 mm long). Detection was at 210 nm using methanol/water 65/35 mixtures as the eluent. The pH was adjusted to 3 with H_2SO_4 in order to avoid peak tailing. Standard solutions of pure compound were used for the quantification. The TOC degradation rates were followed by Total Organic Carbon determination using direct injection of the slurries into a Heraeus-Foss Electric TOC-2001 (UV-Peroxydisulfate method, EPA 415.1).

Results and Discussion

A series of tests at different DCP initial concentration were performed. The results shown in Fig. 3 correspond to an example of each one of the experiments carried out but really they have been repeated at least once. Similar tests at higher catalyst concentrations have not been performed because solution opacity increases and no improvement in the mineralization will be obtained. As during the oxidation process many aromatic intermediate compounds may be produced from DCP, TOC is used as a fundamental parameter (163 mg of DCP corresponds to 72 mg of TOC). As the reaction is not expected to follow simple models like first or zero order kinetics, overall reaction rate constants cannot be calculated. The complexity of the results, of course, is caused by the fact that the TOC is a sum parameter often including several products that undergo manifold reactions. One parameter has been chosen in order to obtain a practical point of comparison for various experiments: the maximum gradient of the degradation curve, which is the gradient of the tangent at the inflection point ($r_{Q,0}$). It has the unit of a zero-order rate constant

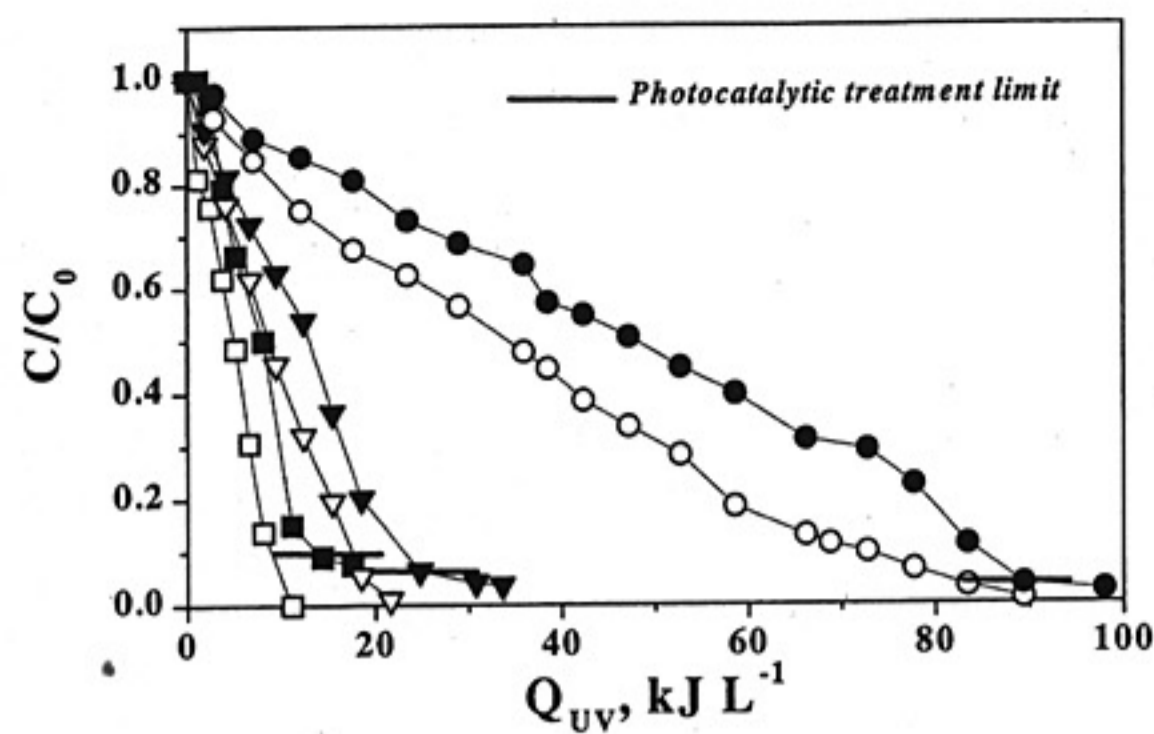


Fig. 3 DCP decomposition at different initial concentrations. $\text{TiO}_2 = 200 \text{ mg L}^{-1}$. (■, □) $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$; (▼, ▽) $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; (●, ○) $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Open dots correspond to DCP and solids dots to TOC

(mg/kJ instead of mg/min) and therefore appears to be easy to handle. Furthermore, this gradient can be roughly considered as the initial rate of the mineralization reaction. This parameter $r_{Q,0}$ is referred to as "maximum rate:"

$$r_{Q,0} = \frac{\Delta\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\Delta Q_{UV}} \text{TOC} C_0 \quad (2)$$

For the experiments shown in Fig. 3, $r_{Q,0}$ is 0.69, 0.86 and 0.88 mg of TOC kJ^{-1} for initial DCP concentration of 20, 50 and 200 mg L^{-1} , respectively. Due to the kinetics of the photocatalytic reaction, the rate decreases considerably when contaminants concentration is low. Consequently, photocatalytic treatment must be designed to reduce TOC to 10%, 5% and 2% of initial for 20, 50, and 200 mg/L of DCP respectively (see horizontal solid line in Fig. 3). When the TOC is lower than these values, the molar concentration in water of DCP and its aromatic intermediates is always less than TOC molar concentration (72 mg of TOC = 1 mmol). The carbon content of any DCP aromatic intermediate of the reaction is always more than 44% TOC [9]. It must also be assumed that intermediates will be efficiently retained in active carbon. According to these possibilities, the treatment costs can be broached from different points of view, depending on plant design (see Fig. 4):

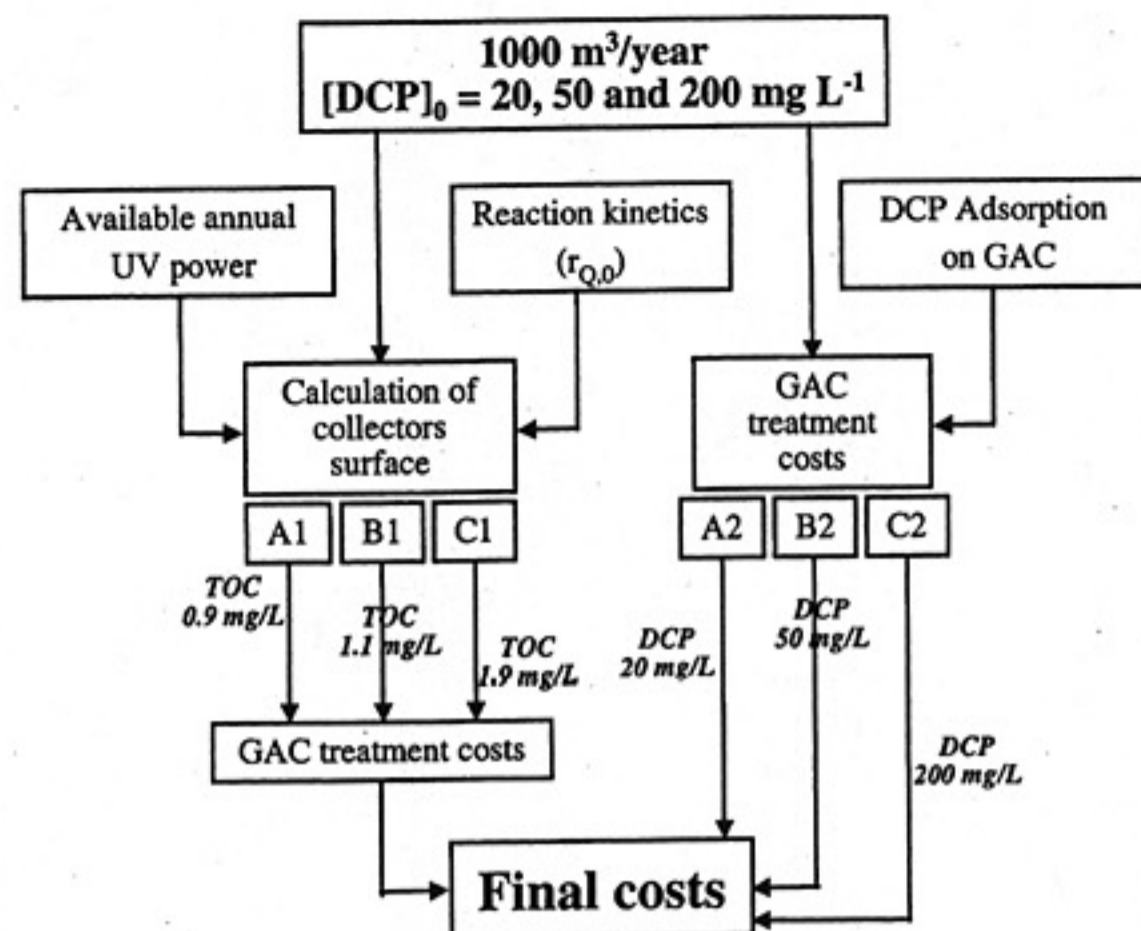


Fig. 4 Calculation of treatment costs for 1000 m^3 of DCP-contaminated water for the different options examined

- **Case A1.** Photocatalytic treatment from 20 mg/L of DCP down to 0.9 mg L^{-1} of TOC + active carbon until 0.1 mg/L of TOC (0.23 mg/L of DCP).
- **Case A2.** Treatment of 20 mg/L of DCP with active carbon alone down to 0.1 mg L^{-1} TOC.
- **Case B1.** Photocatalytic treatment from 50 mg/L of DCP down to 1.1 mg L^{-1} of TOC + active carbon until 0.1 mg/L of TOC.
- **Case B2.** Treatment of 50 mg/L of DCP with active carbon alone down to 0.1 mg L^{-1} TOC.
- **Case C1.** Photocatalytic treatment from 200 mg/L of DCP down to 1.9 mg L^{-1} of TOC + active carbon until 0.1 mg/L of TOC.
- **Case C2.** Treatment of 200 mg/L of DCP with active carbon alone down to 0.1 mg L^{-1} TOC.

Knowing $r_{Q,0}$ and desired final TOC in the three cases (A1, B1, and C1) shown in Fig. 4, 11.5, 24.4 and 85.6 kJ/L respectively will be necessary to reduce the TOC until the desired level in each of the cases commented. Considering 1000 m^3 per year of wastewater, different total energy will be necessary (see Table 1). Although UV-radiation data for the plant location must be available for plant design, using UV radiation at the Plataforma Solar de Almería (Latitude $37^\circ 5'$, Longitude $-2^\circ 21'$, 500 m up sea level)

Table 1 Final costs estimation for the different options examined

Case	A1	B1	C1	A2	B2	C2
Initial DCP (mg/L)	20	50	200	20	50	200
Final TOC (mg/L)	0.9	1.1	1.9	-	-	-
$r_{Q,0}$ (mg TOC/kJ)	0.69	0.86	0.88	-	-	-
Accumulated energy for reaching final TOC (kJ/L)	11.5	24.4	85.6	-	-	-
Total energy for 1000 m^3/year (kJ/year)	1.15×10^7	2.44×10^7	8.56×10^7	-	-	-
Solar collector surface* (m^2)	40	85	300	-	-	-
Solar cost (Euro/year)	1040	2210	7800	-	-	-
GAC** Initial DCP (mg/L)	2.3	2.3	4.5	-	-	-
GAC Final DCP (mg/L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
GAC cost (Euro/year)	105	105	210	1250	2930	9440
Total Cost (Euro/year)	1145	2315	8010	1250	2930	9440

*Using UV radiation at PSA

**GAC adsorption capacity = 150 mg DCP/gram of carbon

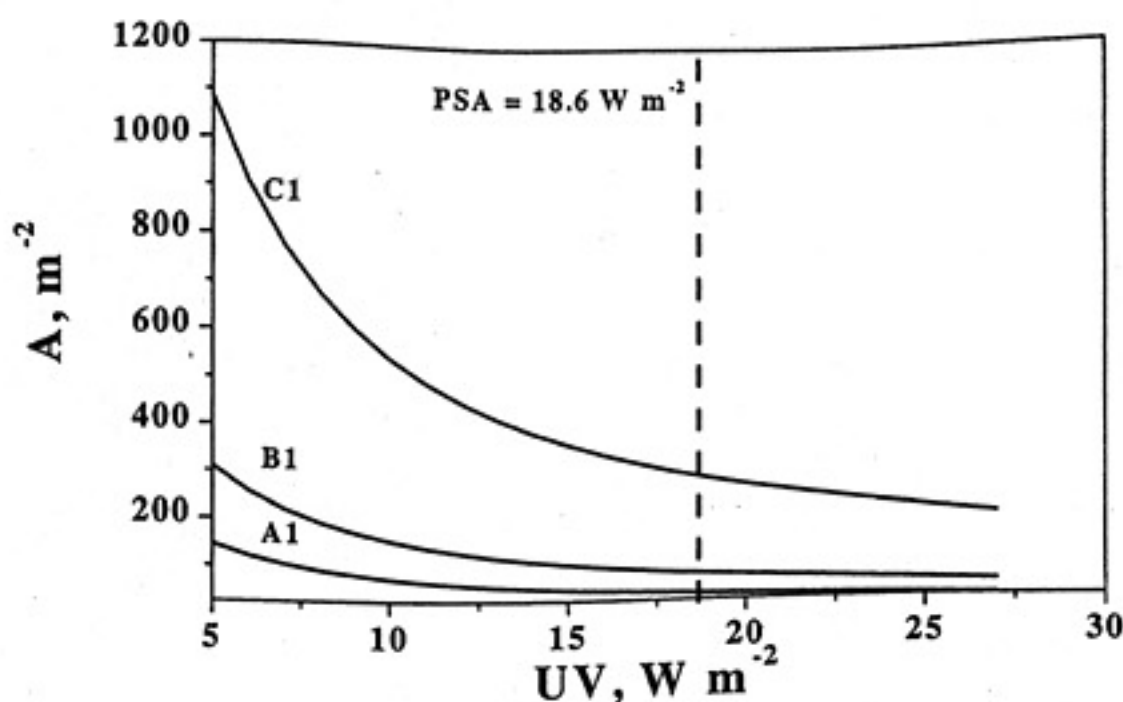


Fig. 5 Required collector surface, as a function of the average available UV for the three cases in Fig. 4

the plant size may be estimated. The average yearly UV radiation at the PSA is $18.6 \text{ W}_{\text{UV}} \text{ m}^{-2}$ ($4380 \text{ sunny hours year}^{-1}$). Therefore, $2.93 \times 10^5 \text{ kJ m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ are available. The cost per square meter of an Al-collector has been estimated as 200 Euro (\$200, [19]). So, the differences in the three cases are not irrelevant. When the atmospheric conditions are different from those at the Plataforma Solar de Almería, the calculation is similar, but from UV radiation data corresponding to the selected location. Figure 5 shows the results obtained considering different average yearly UV radiation in each of the three cases.

Assuming that the costs of equipment and auxiliary installations (land, buildings, pumps, pipes, tanks, control systems, etc.), energy (pumping through the collectors or carbon beds, etc.) and man power (operation and maintenance), are very similar in all the cases, included, only those costs substantially affecting the differences between them are considered.

In cases A1, B1, and C1, the main costs are the solar collectors. 40 m^2 (case A1) are required at a yearly cost of: $(40 \text{ m}^2) (200 \text{ Euro m}^{-2}) (0.13) = 1040 \text{ Euro/year}$. 13% is used as the yearly investment as recommended by the EPA (United States Environmental Protection Agency) for wastewater treatment plants [20,21]. The DCP remaining after the photocatalytic treatment in cases A1 and B1 is around 2.3 mg L^{-1} (1 mg L^{-1} as TOC). In case C1 is 4.5 mg of DCP per liter. Assuming medium quality active carbon (adsorption capacity = 150 mg of DCP per gram of carbon), 15 kg of carbon per year would be necessary for Cases A1-B1 and 30 kg for case C1. Active carbon is about 5 Euro/kg, without including regeneration [22], which is not going to be considered because regulations for active carbon regeneration after wastewater treatment are very strict. It would be extremely difficult to correctly regenerate DCP-saturated active carbon. Incineration at 1200°C is very expensive, could generate dioxines [23] and, at the same time, is rejected by many social sectors. So disposal of used active carbon residues should be managed only by an authorized company and the cost is about 2 Euro/kg [24]. Therefore, the cost of photocatalysis with active carbon is: Case A1 = $1040 \text{ Euro/year} + 105 \text{ Euro/year} = 1145 \text{ Euro/year}$; the other cases are calculated in the same way.

Cases A2, B2 and C2 are complete removal of 20, 50 and 200 mg L^{-1} of DCP with active carbon. Although this is not an environmentally "correct" solution because it would generate a dangerous toxic residue (DCP-saturated active carbon), it is legal and, very often, economically feasible. The final residue would be left in a controlled deposit. The yearly consumption of active carbon is 133, 333 and 1330 kg for cases A2, B2 and C2, respectively, which, with a 20% over dimension, are 160, 400 and 1600 kg/year . According to data supplied by *Aguas de Levante S.A.* [22], the cost of a container for approximately these amounts of active carbon costs is 1000 Euro (130 Euro/year). The yearly cost for each of the cases commented before are summarized in Table 1.

The complete removal of DCP by active carbon treatment is a bit more expensive than solar photocatalysis+active carbon at 20 mg/L of DCP, and clearly more expensive in the other cases. However, although this technology is very new, the costs are not far from others with many decades of development. On the other hand, the use of active carbon adsorption is feasible in this case only as long as current legislation allows this type of residue storage. In the European Union, regulations with regard to the generation of wastes which must be stored are stricter and stricter [25]. These costs have been evaluated for the environmental conditions at the Plataforma Solar de Almería. The collector area required is directly proportional to the solar radiation available there. At another location with better insolation the collectors would cost less.

Conclusions

A method, based on solar photocatalysis using compound parabolic collectors (CPC), for treating waste water is proposed, which although specifically calculated for water contaminated with DCP, could be used for a wide range of applications: phenols, chlorophenols, pesticides, PCBs, cyanide, TNT, PAHs, etc., which are produced in industrial quantities in such processes as the manufacture of phenol-formaldehyde resins, VOC scrubbers, PVC production, wood preserving waste, cleaning of marine tank terminals and pipelines, manufacture of pesticides and rinse water from the equipment used for their application, etc. Effluents are never contaminated by pure compounds. An appropriate method of analysis is therefore required for the decontamination procedure. TOC analysis is highly recommended for this because of its versatility and, at the same time, its suitability for "on-line" treatment plant installations.

A combination of photocatalysis and active carbon might be adequate because treatment costs can be reduced. DCP degradation, which has been the objective of this work, does not have the fastest photocatalytic mineralization rate. At the same time, this compound is efficiently adsorbed on active carbon. Many compounds can be treated by photodegradation with TiO_2 that show low adsorption on active carbon and would therefore need more carbon than that calculated for DCP. In these cases the treatment costs by photocatalysis+GAC or GAC alone could be clearly different. It is important to remark that this technology is in an experimental phase and many of its features could be improved, such as: collectors, absorber tubes, catalysts, etc.

References

- [1] Rupert, G., Bauer, R., and Heisler, G., 1994, "Comparison of Advanced Oxidation Processes for Waste Water," *Chemosphere* 28, No. 8, pp. 1447-1454.
- [2] Serpone, N., 1994, "A Decade of Heterogeneous Photocatalysis in our Laboratory: Pure and Applied Studies in Energy Production and Environmental Detoxification," *Res. Chem. Intermed.* 20, pp. 953-992.
- [3] Kamat, P. V. and Dimitrijevic, N. 1990, "Colloidal Semiconductors as Photocatalysts for Solar Energy Conversion," *Sol. Energy* 44, pp. 83-98.
- [4] D. M. Blake, 1994, 1995, 1997, 1999, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air, Update Number 1 to June 1995, Update Number 2 to October 1996, Update Number 3 to January 1999, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, Springfield.
- [5] Al-Ekabi, H., Safarzadeh, A., Sifton, W., and Story, J., 1991, "Advanced Technology for Water Purification by Heterogeneous Photocatalysis," *Int. J. Environ. Pollut.* 1, pp. 125-136.
- [6] Tseng, J. M., and Huang, C. P., 1991, "Removal of Chlorophenols from Water by Photocatalytic Oxidation," *Wat. Sci. Tech.* 23, pp. 377-387.
- [7] Manilal, V. B., Haridas, A., Alexander, R., and Surender, G. D., 1992, "Photocatalytic Treatment of Toxic Organics in Wastewater: Toxicity of Photodegradation Products," *Water Res.* 26, No. 8, pp. 1035-1038.
- [8] Ku, Y., and Hsieh, Ch. B., 1992, "Photocatalytic Decomposition of 2,4-dichlorophenol in Aqueous TiO_2 Suspensions," *Water Res.* 26(11), pp. 1451-1456.
- [9] D'Oliveira, J. C., Minero, C., Pelizzetti, E., and Pichat, P., 1993, "Photodegradation of Dichlorophenols and Trichlorophenols in TiO_2 Aqueous Suspensions: Kinetic Effects of the Position of the Cl Atoms and Identification of Intermediates," *J. Photochem. Photobiol., A* 72, pp. 261-267.
- [10] Serra, F., Trillás, M., García, J., and Domènech, X., 1994, "Titanium Dioxide-Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenol," *J. Env. Sci. Health A29*, No. 7, pp. 1409-1421.

- [11] Zang, L., Liu, C. Y., and Ren, X. M., 1995, "Photochemistry of Semiconductor Particles: Effects of Surface Condition on the Photodegradation of 2,4-dichlorophenol Catalysed by TiO_2 Suspensions," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, No. 5, pp. 917-923.
- [12] Malato, S., Gimenez, J., Richter, C., Curco, D., and Blanco, J., 1997, "Low Concentrating CPC Collectors for Photocatalytic Water Detoxification: Comparison with a Medium Concentrating Solar Collector," *Wat. Sci. Techn.* **35**, No. 4, 157-164.
- [13] Giménez, J., Curcó, D., and Qeral, M. A. 1999, "Photocatalytic Treatment of Phenol and 2,4-dichlorophenol in a Solar Plant in the Way to Scaling-up," *Catal. Today* **54**, pp. 229-244.
- [14] Dobbs, R. A., and Cohen, J. M., 1980, Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics, EPA-600/8-80-023, U.S. Environmental Protection Agency; Cincinnati.
- [15] Solarchem Environmental Systems, 1994, *The UV/Oxidation Handbook*.
- [16] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., and Vincent, M., 1996, "Photocatalytic Degradation of Industrial Residual Waters," *Sol. Energy* **56**, No. 5, 401-410.
- [17] Herrmann, J. M., Disdier, J., Pichat, P., Malato, S., and Blanco, J., 1998, "TiO₂-Based Solar Photocatalytic Detoxification of Water Organic Pollutants. Case Studies of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) and of Benzofuran," *Appl. Catal. B: Environ.* **17**, pp. 15-23.
- [18] Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Fernández P., and Maldonado, M. K., 2000, "Solar Photocatalytic Mineralization of Commercial Pesticides: Oxamyl," *Solar En. Mat. Solar Cells*, accepted.
- [19] Parent, Y., Blake, D., Magrini-Bair, K., Lyons, C., Turchi, C., Watt, A., Wolfrum, E., and Prairie, M., 1996, "Solar Photocatalytic Process for the Purification of Water: State of Development and Barriers to Commercialization," *Sol. Energy* **56**, No. 5, pp. 429-438.
- [20] Turchi, C. S., and Link, H. F., 1991, "Relative Cost of Photons from Solar or Electric Sources for Photocatalytic Water Detoxification." in *Proc. of ISES Solar World Congress*, Denver, CO; Arden, M. E., Burley, S. M. A., and Coleman, M. (eds), Pergamon Press, Oxford, pp. 2115-2122.
- [21] Link H., and Turchi, C. S., 1991, "Cost and Performance Projections for Solar Water Detoxification Systems," in *Proc. of ASME Int. Solar Energy Meeting*. Reno, Nevada, Mancini, T. R., Watanabe, K., and Klett, D. E., (eds.), ASME, New York, pp. 289-294.
- [22] Aguas de Levante, Barcelona, Spain, 1996, personal communication.
- [23] Crosby, D. G., 1981, "Environmental Chemistry of Pentachlorophenol," *Pure Appl. Chem.* **53**, pp. 1051-1080.
- [24] Gemasur, S. L. (residue authorized manager AN-0002), Cordoba, Spain, 1996, personal communication.
- [25] EC Directive 1999/31/EC, of 26th April 1999, related with the disposal of residues.