

# FOTORREACTOR SOLAR ULTRAVIOLETA. PREDICCIONES TEÓRICAS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

Germán H. Rossetti<sup>(1)</sup>, Enrique D. Albizzati<sup>(2)</sup> y Orlando M. Alfano<sup>(3)</sup>

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química (UNLitoral),  
S. del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina. Tel. (042) 520017, Fax (042) 553727.

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET-UNLitoral),  
Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina. Tel. (042) 559175, Fax (042) 550944.

## RESUMEN

Se modela y verifica experimentalmente el comportamiento de un reactor químico de caras planas paralelas, homogéneo, perfectamente mezclado, activado con radiación solar ultravioleta y operado en forma discontinua e isotérmica. El reactor posee una ventana de vidrio de borosilicato a través de la cual ingresa la radiación solar que es absorbida por el medio reaccionante. Se comparan las predicciones teóricas y los resultados experimentales de la reacción de fotodescomposición del oxalato de uranilo en solución acuosa (actinómetro químico), bajo distintas condiciones operativas y de irradiación del sol en la ciudad de Santa Fe, Argentina.

## INTRODUCCIÓN

En un trabajo previo se modeló el comportamiento del reactor químico, operado en forma discontinua e isotérmica a temperatura ambiente [1]. El modelo se resolvió computacionalmente obteniéndose la radiación solar directa y difusa incidente sobre la superficie del reactor [2,3], y posteriormente la velocidad volumétrica de absorción de energía radiante y la velocidad de la reacción química en cada punto interior del dispositivo [4,5]. En una segunda etapa se construyó el equipo experimental y se evaluó la velocidad de fotodescomposición de un actinómetro químico, el oxalato de uranilo en solución acuosa [6], variando la concentración inicial del reactivo y la posición del sol [7].

En este trabajo se completa el estudio experimental citado y se introducen modificaciones en el modelo desarrollado previamente para adecuarlo a las características del equipo utilizado en las experiencias. Para una concentración inicial determinada del actinómetro, se estudia la influencia del ángulo cenital sobre la velocidad de reacción, para el caso del reactor posicionado en forma horizontal e inclinado (normal al sol). También se analiza el efecto de la variación de la concentración inicial del actinómetro sobre la velocidad de reacción para un ángulo cenital determinado.

1. Becario del CONICET.
2. Profesor de la Universidad Nacional del Litoral.
3. Profesor de la Universidad Nacional del Litoral e Investigador del CONICET.

Finalmente, se comparan los valores de la velocidad de reacción predichos por el modelo con los obtenidos en el dispositivo experimental.

## MODELO TEÓRICO

Para evaluar la variación de la concentración del actinómetro químico con el tiempo, se resuelve el siguiente balance de materia para la especie *ácido oxálico* [1,7]:

$$\frac{dC_{\text{ox}}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \langle R_{\text{ox}}(x) \rangle_L \quad (1)$$

$$C_{\text{ox}} = C_{\text{ox}}^0 \quad t = 0 \quad (2)$$

donde la velocidad de reacción está dada por la sumatoria de todas las bandas ( $k$ ) del espectro, del producto de un rendimiento cuántico global ( $\Phi_k$ ) por la velocidad de absorción de energía radiante ( $e_k^a$ ):

$$R_{\text{ox}}(x) = \sum_{k=1}^{k=n} \Phi_k e_k^a(x) \quad (3)$$

La velocidad de absorción de energía radiante ( $e_k^a$ ) puede calcularse a partir de la siguiente expresión [5]:

$$e_k^a(x) = \kappa_k \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 I_k(x, \mu, \phi) d\mu \quad (4)$$

Finalmente, la intensidad de radiación para la banda  $k$ ,  $I_k(x, \mu, \phi)$ , puede obtenerse de la resolución de la Ecuación de Transferencia Radiativa en el interior del reactor, con sus correspondientes condiciones de contorno en  $x = 0$  y  $x = L$ .

En este trabajo se han introducido modificaciones al modelo originalmente propuesto y resuelto en el trabajo [1], con el fin de incorporar el efecto provocado por la placa de entrada de la radiación (placa de vidrio de borosilicato); es decir, en la condición de contorno  $x = 0$ . A tal fin, se ha considerado que en esa posición tienen lugar los siguientes fenómenos [8]:

- reflexión y refracción en la interfase aire-vidrio.
- absorción de la radiación a lo largo del camino oblicuo seguido por el rayo en el interior de la placa de vidrio.
- reflexión y refracción en la interfase vidrio-solución acuosa.

Se ha aplicado el mismo procedimiento para el análisis de las dos componentes de la radiación solar que inciden sobre la ventana de vidrio del reactor: radiación directa y radiación difusa.

## ESTUDIO EXPERIMENTAL

El reactor utilizado posee una ventana de vidrio de borosilicato a través de la cual ingresa la radiación solar. El actinómetro que se utiliza para llevar a cabo el estudio experimental es el oxalato de uranilo en solución acuosa [6]. La radiación solar ultravioleta es absorbida por el medio reaccionante y produce la descomposición del oxalato de uranilo en los siguientes productos finales: dióxido de carbono, monóxido de carbono y agua. El resto del dispositivo consta de un tanque agitado mecánicamente, un termómetro, una bomba centrífuga, dos refrigerantes y un criotermostato.

A partir de las mediciones de la concentración del actinómetro en función del tiempo, se determinó la velocidad de reacción promedio en el reactor para diferentes condiciones de operación. Mayores detalles del dispositivo y procedimiento experimental, han sido incluidos en un trabajo presentado previamente por los mismos autores [7].

## COMPARACIÓN ENTRE RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES

En esta sección se compara la velocidad de descomposición del oxalato de uranilo determinada con el modelo teórico, con los correspondientes valores experimentales.

En la Tabla 1 se analiza el efecto de la concentración inicial del actinómetro sobre la velocidad de reacción, con el reactor colocado en forma horizontal, para un valor aproximadamente constante del ángulo cenital. Se observa que al aumentar la concentración inicial del reactivo se produce un aumento de la velocidad de reacción, y que este aumento es menos pronunciado para elevados valores de esta concentración. Para concentraciones de ácido oxálico mayores que  $5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  se advierte la presencia de una asíntota de la velocidad de reacción del sistema químico estudiado.

Se observa también un buen acuerdo entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales. Notar que el error máximo encontrado en la comparación de los valores teóricos y experimentales es de aproximadamente un 11%.

Tabla 1: Efecto de la concentración inicial del actinómetro químico, con el reactor ubicado en posición horizontal (\*).

$C_{\text{ox}} \times 10^{-5}$ (mol/cm <sup>3</sup> )	$\langle R_{\text{ox}} \rangle_{\text{exp}} \times 10^{-9}$ (mol/s cm <sup>3</sup> )	$\langle R_{\text{ox}} \rangle_{\text{teor}} \times 10^{-9}$ (mol/s cm <sup>3</sup> )	Error (%)
0.49	1.75	1.62	7.4
0.79	2.41	2.26	6.2
1.80	4.65	4.13	11.2
3.06	5.84	5.40	7.5
4.78	6.56	6.20	5.5

(\*) Ángulo cenital constante ( $\theta_z \cong 35^\circ$ ).

En la Tabla 2 se estudia la influencia de la posición del sol (ángulo cenital) sobre la velocidad de descomposición, para el reactor colocado también en forma horizontal y para un valor aproximadamente constante de la concentración inicial del actinómetro. Aquí se observa que un aumento del ángulo cenital solar produce una disminución de la velocidad de descomposición del oxalato de uranilo, como consecuencia de los menores niveles de radiación incidente sobre la ventana de entrada al reactor cuando la masa de aire relativa se incrementa.

También en esta comparación se observa una buena concordancia entre las predicciones teóricas y los resultados experimentales, con un error relativo máximo que no supera el 10%.

**Tabla 2:** Efecto del ángulo cenital solar, con el reactor ubicado en posición horizontal (\*).

$\theta_z$ (°)	$\langle R_{ox} \rangle_{exp} \times 10^{-9}$ (mol/s cm <sup>3</sup> )	$\langle R_{ox} \rangle_{teor} \times 10^{-9}$ (mol/s cm <sup>3</sup> )	Error (%)
26.3	2.03	1.87	7.9
28.1	2.01	1.83	9.0
36.2	1.75	1.62	7.4
41.5	1.61	1.46	9.3
45.4	1.42	1.32	7.0
55.5	0.94	0.94	0.0

(\*) Concentración inicial constante del actinómetro ( $C_{ox} \cong 5 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>).

Finalmente, en la Tabla 3 se estudia el efecto del ángulo cenital solar sobre la velocidad de reacción, también para una concentración inicial del actinómetro aproximadamente constante, pero con el reactor colocado en forma normal al sol (ángulo de incidencia nulo).

Nuevamente se observa que un aumento del ángulo cenital produce una disminución de la velocidad de reacción, por los motivos explicados anteriormente. Para este caso se debe notar que las velocidades de reacción obtenidas teórica y experimentalmente son mayores a las de la Tabla 2 por dos razones: (i) se utilizó una concentración inicial mayor del reactivo, y (ii) los rayos que alcanzan la ventana del reactor poseen un ángulo de incidencia nulo.

También en esta comparación se halló un buen acuerdo entre las predicciones del modelo y los valores obtenidos en el dispositivo experimental. El error relativo máximo no supera el 11%.

**Tabla 3:** Efecto del ángulo cenital solar, con el reactor ubicado en posición normal al sol (\*).

$\theta_z$ (°)	$\langle R_{ox} \rangle_{exp} \times 10^{-9}$ (mol/s cm <sup>3</sup> )	$\langle R_{ox} \rangle_{teor} \times 10^{-9}$ (mol/s cm <sup>3</sup> )	Error (%)
19.1	8.86	8.04	9.3
28.6	8.68	7.74	10.8
37.2	6.96	7.01	0.7
41.5	7.43	6.69	9.9
50.8	5.22	5.71	9.4

(\*) Concentración inicial constante del actinómetro ( $C_{ox} \cong 5 \times 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup>).

## CONCLUSIONES

Se ha logrado un buen acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas obtenidas con el modelo desarrollado. El error relativo entre los valores de la velocidad de reacción teórica y experimental alcanza un valor máximo aproximado del once por ciento.

La velocidad de descomposición del actinómetro químico se incrementa a medida que aumenta la concentración inicial del reactivo empleado y a medida que disminuye el ángulo cenital en similares condiciones climáticas, tanto para el reactor horizontal como para el ubicado normal al sol.

El modelo computacional del reactor desarrollado y verificado en forma experimental en este trabajo, resulta de utilidad para una posterior aplicación a procesos químicos de interés comercial. Por ejemplo, la degradación de contaminantes presentes en aguas y en efluentes líquidos industriales, por fotólisis y fotocatalisis.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen la colaboración del CONICET (PID 0201/92) y de la Universidad Nacional del Litoral (C.A.I.+D. N° 174/33) por sus contribuciones a la realización de este trabajo.

## NOMENCLATURA

$C_{ox}$	concentración molar del ácido oxálico, mol/cm <sup>3</sup>
$e^a$	velocidad volumétrica local de absorción de energía radiante, einstein/cm <sup>3</sup> s
$I$	intensidad de radiación en la banda $k$ , einstein/cm <sup>2</sup> sr s
$k$	banda de longitudes de onda, nm
$L$	espesor del reactor, cm
$R_{ox}$	velocidad de reacción del ácido oxálico, mol/cm <sup>3</sup> s

t	tiempo, s
V	volumen, cm <sup>3</sup>
x	coordenada rectangular en el reactor, cm
$\theta$	coordenada esférica, rad
$\theta_z$	ángulo cenital, rad
$\kappa$	coeficiente de absorción de la solución, 1/cm
$\mu$	variable definida como $\cos \theta$ , adimensional
$\phi$	coordenada esférica, rad
$\Phi$	rendimiento cuántico, mol/einstein

## REFERENCIAS

1. Rossetti, G.H., E.D. Albizzati y O.M. Alfano, Modelado de un Reactor Químico Homogéneo Activado con Radiación Solar en el Rango Ultravioleta del Espectro. Actas de la 16a. Reunión de Trabajo de ASADES, 227-233 (1993).
2. Bird, R.E. y C. Riordan, Simple Solar Spectral Model for Direct and Diffuse Irradiance on Horizontal and Tilted Planes at the Earth's Surface for Cloudless Atmospheres. J. Climate Appl. Meteor. 25, 87 (1986).
3. Piacentini, R.D., O.M. Alfano y E.D. Albizzati, Radiación Ultravioleta Solar Incidente sobre Rosario (Argentina). Dependencia Angular e Influencia de la Capa de Ozono. Actas de la 16a. Reunión de Trabajo de ASADES, 235-242 (1993).
4. A.E. Cassano y O.M. Alfano, Photochemical Engineering Design Methods. A Rigorous Approach for Homogeneous Systems, en Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy. E. Pellizzetti y M. Schiavello (eds.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 623 (1991).
5. Cassano, A.E., C.A. Martín, R.J. Brandi y O.M. Alfano, Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2155-2201 (1995).
6. Murov, S.L., Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, New York (1973).
7. Rossetti, G.H., E.D. Albizzati y O.M. Alfano, Reactor Químico Homogéneo Activado con Radiación UV Solar. Estudio Experimental Empleando una Reacción Actinométrica, Actas de la 17a. Reunión de Trabajo de ASADES, en prensa (1994).
8. Siegel, R y J.R. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, 3rd ed., Hemisphere Publishing Co., Bristol, PA (1992).