

# REACTORES

## FOTOQUÍMICOS

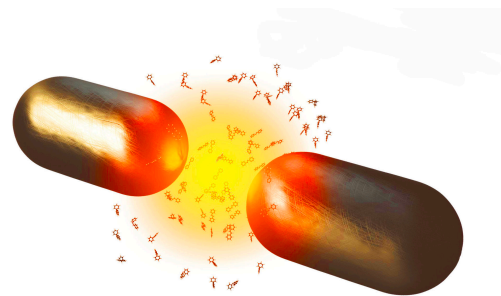
### Fotoquímica

La fotoquímica, una subdisciplina de la química, es el estudio de las interacciones entre átomos, moléculas pequeñas, y la luz (o radiación electromagnética).

La primera ley de la fotoquímica, conocida como la ley de Grotthus-Draper (por los químicos Theodor Grotthus y John William Draper), establece que la luz debe ser absorbida por una sustancia química para que dé lugar a una reacción fotoquímica.

La segunda ley de la fotoquímica, la ley de Stark-Einstein (por los físicos Johannes Stark y Albert Einstein), establece que para cada fotón de luz absorbido por un sistema químico, solamente una molécula es activada para una reacción fotoquímica. Esto es también conocido como la ley de la fotoequivalencia y fue derivada por Albert Einstein en el momento en que la teoría cuántica de la luz estaba siendo desarrollada.

La fotoquímica puede ser introducida como una reacción que procede con la absorción de luz. Normalmente, una reacción (no solo una reacción fotoquímica) ocurre cuando una molécula gana la energía de activación necesaria para experimentar cambios. Un ejemplo de esto es la combustión de la gasolina (un hidrocarburo) en dióxido de carbono y agua. Esta es una reacción química en la que una o más moléculas o especies químicas se transforman en otras. Para que esta reacción se lleve a cabo debe ser suministrada energía de activación. La energía de activación es provista en la forma de calor o una chispa. En el caso de las reacciones fotoquímicas, es la luz la que provee la energía de activación.



La absorción de un fotón de luz por una molécula reactiva puede además permitir que ocurra una reacción no solo llevando la molécula a la energía de activación necesaria, sino también cambiando la simetría de la configuración electrónica de la molécula, permitiendo un camino de reacción de otra forma inaccesible, tal como lo describen las reglas de selección de Woodward-Hoffman. Una reacción de cicloadición de 2+2 es un ejemplo de una reacción pericíclica que puede ser analizada utilizando estas reglas o por la relacionada teoría del orbital molecular.

---

## Efecto de la luz solar. Fotooxidación

---

Como lo dice propiamente su nombre, la fotooxidación es un proceso que a través de la interacción con la luz visible se pretende la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\cdot$ ) que dan pie a un fase de oxidación en los componentes inorgánicos hasta simplificarlos a  $\text{CO}_2$  o iones (cloruros, nitratos) y a la mineralización de los agentes contaminantes orgánicos.

Esta coreografía de reacciones químicas es más compleja de llevarse a la acción, ya que las aguas contaminadas poseen mayor cantidad de variaciones tanto en su contenido como en sus niveles de concentración. Por esta razón se ha buscado comprender el potencial y las ventajas que ofrecen los sistemas de tratamiento fotooxidativo (también conocidos como POA o Procesos de Oxidación Avanzada) frente a las técnicas comunes.

Como sabemos, la materia interactúa con la luz en un amplio rango de longitudes de onda por lo que las radiaciones cerca al espectro ultravioleta (240-700nm) son capaces de apoyar en la descomposición de los componentes más básicos de un desecho plástico. De esta forma, la luz solar participa como un agente directo, abundante y “económico” para hacerle frente al problema del desecho negligente en los océanos u otros espacios acuosos.

Si bien los tratamientos convencionales antes mencionados son capaces de disminuir la carga de DQO (Demanda Química de Oxígeno) y DBO (Demanda Biológica de Oxígeno) de las muestras contaminadas, no pueden hacerlo frente al color o toxicidad.

Por otro lado, las tecnologías de fotooxidación en dos de sus formatos si poseen dicha facultad.

¿por qué nuestra piel se pone morena al exponernos al sol?

La luz que proviene del sol contiene rayos ultravioletas y estos tienen una gran influencia sobre nuestros cuerpos, siendo invisibles a nuestros ojos, ya que gracias a ellos nuestras células pueden fabricar vitamina D. Dentro de las radiaciones ultravioletas tenemos dos: la UVA y la UVB.

La primera activa la creación de melanina de manera inmediata de modo que nos ponemos morenos al momento. Estos rayos son los responsables de la aparición de manchas, envejecimiento cutáneo y lesiones cancerígenas.

La radiación UVB tiene un efecto que es acumulativo y puede provocar quemaduras e hiperqueratinación (engrosamiento anormal de la piel), y, a largo plazo, producir cáncer de piel.

El bronceado es un mecanismo de defensa que nos defiende de estas radiaciones ultravioletas que pueden dañar nuestra piel. Por este motivo, esta se defiende fabricando un pigmento conocido como melanina, con tonos pardos oscuros y que será la que nos ponga morenos. La melanina filtra la radiación ultravioleta del sol que puede dañar nuestra piel y su producción depende del tipo de piel que tengamos.

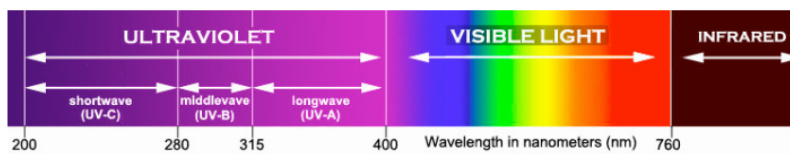
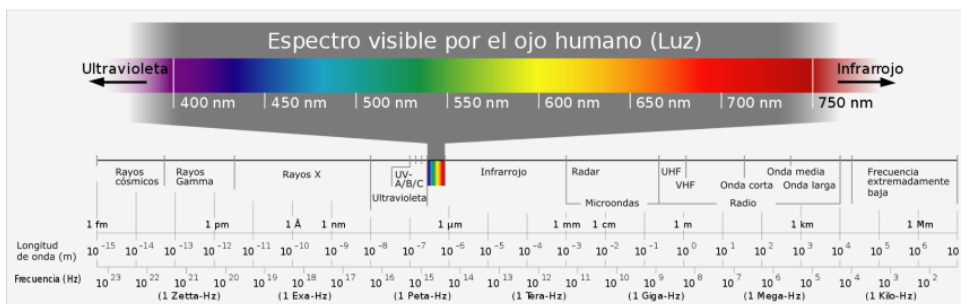
Las propiedades químicas de la melanina lo hacen un fotoprotector muy eficiente ya que absorbe toda la radiación solar nociva y la transforma en energía en forma de calor, que resulta inofensivo. Esta propiedad permite a la melanina disipar más del 99% de la radiación absorbida en forma de calor y evita el daño directo.

¿Por qué se decoloran las cosas cuando les da mucho el sol?

Cuando se decolora una cortina o una prenda de vestir es porque se ha descompuesto la sustancia química que contiene y que le presta su colorido. La mayor parte de estas sustancias colorantes son susceptibles de oxidarse, y todo cuerpo expuesto al aire, claro está, se halla rodeado de oxígeno. Los rayos solares destruyen los colores, porque favorecen esta alteración química que conocemos con el nombre de oxidación. La fotografía es debida al poder que poseen los rayos solares de producir alteraciones químicas, y la decoloración que sufre un trozo de tela es realmente un fenómeno análogo al que se desarrolla en una placa fotográfica. La parte de la luz solar que posee estas propiedades es la constituida por los rayos azules y violetas, que hieren nuestra vista, y también por dos o tres clases de rayos superiores a los violetas, que son invisibles y reciben el nombre de ultravioletas.

De todo ello: si tomamos mucho el sol, ¡el moreno perfecto es blanco!

## El espectro electromagnético



Se denomina espectro electromagnético a la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas. Referido a un objeto se denomina espectro electromagnético o simplemente espectro a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. Dicha radiación sirve para identificar la sustancia de manera análoga a una huella dactilar. Los espectros se pueden observar mediante espectroscopios que, además de permitir ver el espectro, permiten realizar medidas sobre el mismo, como son la longitud de onda, la frecuencia y la intensidad de la radiación.

El espectro electromagnético se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como los rayos gamma y los rayos X, pasando por la radiación ultravioleta, la luz visible y la radiación infrarroja, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio. Si bien el límite para la longitud de onda más pequeña posible no sería la longitud de Planck (porque el tiempo característico de cada modalidad de interacción es unas  $10^{20}$  veces mayor al instante de Planck y, en la presente etapa cosmológica, ninguna de ellas podría oscilar con la frecuencia necesaria para alcanzar aquella longitud de onda), se cree que el límite

máximo sería el tamaño del Universo (véase Cosmología física) aunque formalmente el espectro electromagnético es infinito y continuo.

Para su estudio, el espectro electromagnético se divide en segmentos o bandas, aunque esta división es inexacta. Existen ondas que tienen una frecuencia, pero varios usos, por lo que algunas frecuencias pueden quedar en ocasiones incluidas en dos rangos.

Región	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Rayos gamma	$< 10 \times 10^{-12} \text{m}$	$> 30,0 \times 10^{18} \text{Hz}$	$> 20 \cdot 10^{-15} \text{ J}$
Rayos X	$< 10 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 30,0 \times 10^{15} \text{Hz}$	$> 20 \cdot 10^{-18} \text{ J}$
Ultravioleta extremo	$< 200 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 1,5 \times 10^{15} \text{Hz}$	$> 993 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
Ultravioleta cercano	$< 380 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 7,89 \times 10^{14} \text{Hz}$	$> 523 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
Espectro Visible	$< 780 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 384 \times 10^{12} \text{Hz}$	$> 255 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
Infrarrojo cercano	$< 2,5 \times 10^{-6} \text{m}$	$> 120 \times 10^{12} \text{Hz}$	$> 79 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
Infrarrojo medio	$< 50 \times 10^{-6} \text{m}$	$> 6,00 \times 10^{12} \text{Hz}$	$> 4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$
Infrarrojo lejano/submilimétrico	$< 1 \times 10^{-3} \text{m}$	$> 300 \times 10^9 \text{Hz}$	$> 200 \cdot 10^{-24} \text{ J}$
Microondas	$< 10^{-2} \text{m}$	$> 3 \times 10^8 \text{Hz}^{\text{n. 1}}$	$> 2 \cdot 10^{-24} \text{ J}$
Ultra Alta Frecuencia-Radio	$< 1 \text{ m}$	$> 300 \times 10^6 \text{Hz}$	$> 19.8 \cdot 10^{-26} \text{ J}$
Muy Alta Frecuencia-Radio	$< 10 \text{ m}$	$> 30 \times 10^6 \text{Hz}$	$> 19.8 \cdot 10^{-28} \text{ J}$
Onda Corta - Radio	$< 180 \text{ m}$	$> 1,7 \times 10^6 \text{Hz}$	$> 11.22 \cdot 10^{-28} \text{ J}$
Onda Media - Radio	$< 650 \text{ m}$	$> 650 \times 10^3 \text{Hz}$	$> 42.9 \cdot 10^{-29} \text{ J}$
Onda Larga - Radio	$< 10 \times 10^3 \text{m}$	$> 30 \times 10^3 \text{Hz}$	$> 19.8 \cdot 10^{-30} \text{ J}$
Muy Baja Frecuencia - Radio	$> 10 \times 10^3 \text{m}$	$< 30 \times 10^3 \text{Hz}$	$< 19.8 \cdot 10^{-30} \text{ J}$

### La luz del sol

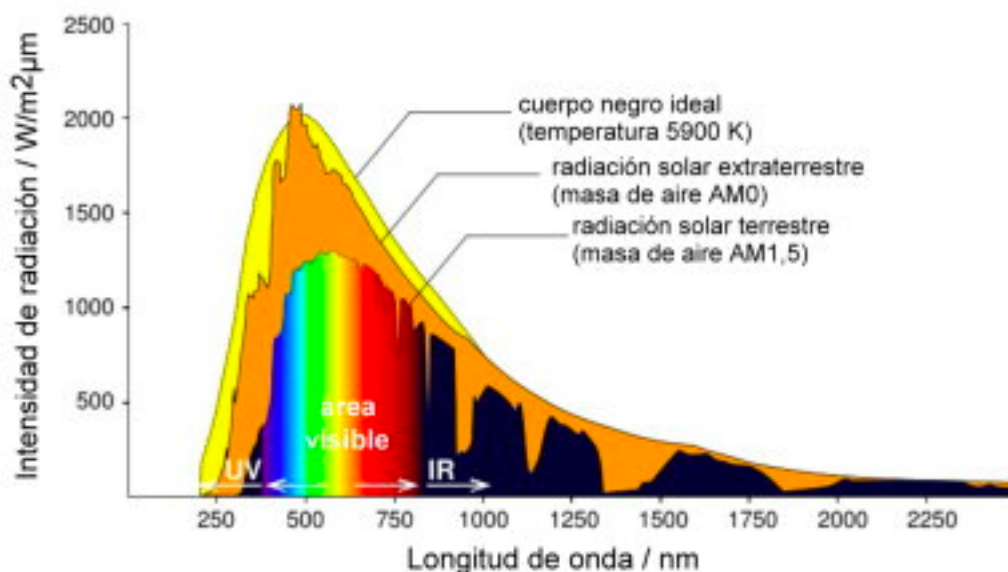
La energía solar llega en forma de radiación electromagnética o luz. La radiación electromagnética, son ondas producidas por la oscilación o la aceleración de una carga eléctrica. Las ondas electromagnéticas no necesitan un medio material para propagarse, por lo que estas ondas pueden atravesar el espacio interplanetario e interestelar y llegar a la Tierra desde el Sol y las estrellas. La longitud de onda ( $\lambda$ ) y la frecuencia ( $\nu$ ) de las ondas electromagnéticas, relacionadas mediante la expresión  $\lambda \nu = C$  (donde  $C$  es la velocidad de la luz), son importantes para determinar su energía, su visibilidad, su poder de penetración y otras características. Independientemente de su frecuencia y longitud de onda, todas las ondas electromagnéticas se desplazan en el vacío a una velocidad de  $C = 299.792 \text{ km/s}$ .

La radiación es emitida sobre un espectro de longitud de ondas, con una cantidad específica de energía para cada longitud de onda. La longitud de onda de la luz es tan corta que suele expresarse en nanómetros (nm), que equivalen a una milmillonésima de metro, o una millonésima de milímetro o en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) que equivalen a una millonésima de metro.

La radiación electromagnética se puede ordenar en un espectro en diferentes longitudes de onda, como se muestra en la figura 1, que se extiende desde longitudes de onda corta de billonésimas de metro (frecuencias muy altas), como los rayos gama, hasta longitudes de onda larga de muchos kilómetros (frecuencias muy bajas) como las ondas de radio. El espectro electromagnético no tiene definidos límites superior ni inferior y la energía de una fracción diminuta de radiación, llamada fotón, es inversamente proporcional a su longitud de onda, entonces a menor longitud de onda mayor contenido energético.

El Sol emite energía en forma de radiación de onda corta, principalmente en la banda del ultravioleta, visible y el infrarrojo cercano, con longitudes de onda entre 0,2 y 3,0 micrómetros (200 nm a 3.000 nm). Aproximadamente un 99% de la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra está contenida en la región entre 0,2 y 3,0  $\mu\text{m}$  mientras que la mayor parte de la radiación terrestre de onda larga está contenida en la región entre 3,5 y 50  $\mu\text{m}$  (Ver figura 2). Las ondas en el intervalo de 0,25  $\mu\text{m}$  a 4,0  $\mu\text{m}$  se denominan espectro de onda corta, para muchos propósitos como en aplicaciones de celdas solares y en el proceso de la fotosíntesis.

1. La región visible (entre  $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$ ) corresponde a la radiación que puede percibir la sensibilidad del ojo humano e incluye los colores: violeta (420 nm), azul (480 nm), verde (520 nm), amarillo (570 nm), naranja (600 nm) y rojo (700 nm). La luz de color violeta es más energética que la luz de color rojo, porque tiene una longitud de onda más pequeña. La radiación con las longitudes de onda más corta que la correspondiente a la luz de color violeta es denominada radiación ultravioleta. Los distintos colores de luz tienen en común el ser radiaciones electromagnéticas que se desplazan con la misma velocidad. Se diferencian en su frecuencia y longitud de onda. Dos rayos de luz con la misma longitud de onda tienen la misma frecuencia y el mismo color.



2. La región del ultravioleta está entre los 100 y los 400 nanómetros.
3. La región del infrarrojo cercano está entre los 700 y los 4000 nanómetros.

A cada región le corresponde una fracción de la energía total incidente en la parte superior de la atmósfera (denominada radiación solar extraterrestre) distribuida así: 7,2% al ultravioleta; 47,2% al visible y 45,6% al infrarrojo cercano.

---

## Radiación UV

---

Se denomina radiación ultravioleta o radiación UV a la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 10 nm ( $10 \times 10^{-9}$  m) y los 400 nm ( $400 \times 10^{-9}$  m). Su nombre proviene de que su rango empieza desde longitudes de onda más cortas de lo que el ojo humano identifica como luz violeta, pero dicha luz o longitud de onda, es invisible al ojo humano al estar por encima del espectro visible. Esta radiación es parte integrante de los rayos solares y produce varios efectos en la salud al ser una radiación entre no-ionizante e ionizante.

Según su longitud de onda, se distinguen varios subtipos de rayos ultravioleta:

Nombre	Abreviatura	Longitud de onda (nm)	Energía por fotón (eV)
Ultravioleta A (onda larga)	UVA	400–315	3,10–3,94
Ultravioleta B (onda media)	UVB	315–280	3,94–4,43
Ultravioleta C (onda corta)	UVC	280–100	4,43–12,40
Ultravioleta cercano ( <i>near</i> )	NUV	400–300	3,10–4,13
Ultravioleta medio ( <i>middle</i> )	MUV	300–200	4,13–6,20
Ultravioleta lejano ( <i>far</i> )	FUV	200–122	6,20–10,16
Línea Lyman-alpha	H Lyman- $\alpha$ / Ly- $\alpha$	122–121	10,16–10,25
Ultravioleta de vacío	VUV	200–10	6,20–124
Ultravioleta extremo	EUV	121–10	10,25–124

Los rayos UV-B y UV-C son muy energéticos y cancerígenos para el ser humano, ya que destruyen el ADN celular, por ello desde el punto de vista tecnológico son buenos para destruir (principalmente, contaminantes).

---

## Fotólisis

---

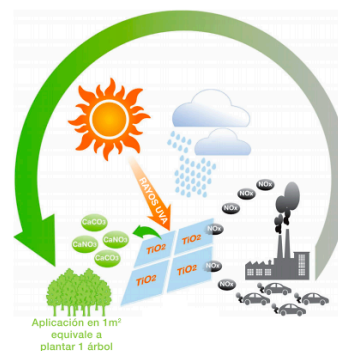
El proceso fotolítico para degradar contaminantes en medios líquidos se basa en proporcionar radiación UV, la cual es absorbida por las moléculas de los desechos contaminantes con el objetivo de alcanzar diversos niveles de oxidación.

La eficiencia del proceso depende de la capacidad de absorción de la radiación, así como de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. Normalmente se utilizan

lámparas de mercurio de baja presión empleadas en la desinfección y en la depuración de las aguas. Sin embargo, es necesario llevarlas a longitudes de onda más bajas (170-200nm), puesto que su energía es mayor y son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos.

## Fotocatálisis

Este proceso consiste en la destrucción de contaminantes en un medio líquido mediante la interacción de la radiación solar ultravioleta y catalizadores específicos, como el dióxido de titanio, zinc o cobre, con el objetivo de formar radicales hidroxilo, mismos que promueven la oxidación sobre los componentes químicos nocivos. En otras palabras, se generan radicales libres que interactúan con el oxígeno a nivel molecular para iniciar un proceso de oxidación o, incluso, las suficientes reacciones para generar la mineralización completa de los contaminantes y la oxidación de los compuestos inorgánicos para simplificarlos en dióxido de carbono.



Con este mismo formato y de manera artificial se han empleado luminarias de mercurio, xenón o simuladores solares, los cuales proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, esencial para la activación de los catalizadores de titanio o zinc. La intensidad empleada va de los 2 a 135 mW cm<sup>2</sup> con una potencia de unas pocas decenas a cientos de watts. Uno de los beneficios de utilizar este tipo de sistemas es que permiten la personalización del tipo e intensidad de luz que se obtiene, ya sea por actinometría (a través de instrumentos para medir el poder calorífico de la radiación electromagnética) o mediante radiómetros.

Ambas tecnologías ofrecen gran cantidad de ventajas que las hacen una opción viable para el tratamiento de aguas residuales, principalmente porque son los únicos métodos que destruyen en su totalidad las sustancias tóxicas contenidas en el agua contaminada hasta convertirlas en compuestos inofensivos. De igual forma aprovecha directamente la energía solar para todo su procesamiento en espacios como vertederos tanto urbanos, industriales o agrícolas y no se necesita un proceso complementario, por lo que se puede considerar un sistema de tratamiento por demás económico.

## El método más barato para desinfectar agua

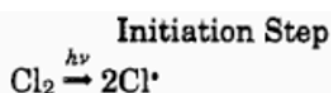
La desinfección solar del agua, también conocida como SODIS es un método de desinfectar el agua usando sólo luz del sol y botellas transparentes plásticas adecuadas. El SODIS es un método barato y eficaz para el tratamiento de agua descentralizado, por lo general aplicado en uso doméstico y es recomendado por la Organización Mundial de la Salud como un método viable para tratamiento de agua de casa y almacenamiento seguro. El SODIS se aplica ya en numerosos países en vías de desarrollo.

La exposición a la luz del sol ha sido demostrada para desactivar organismos que causan diarrea en el agua potable contaminada. Se cree que tres efectos de la radiación solar contribuyen a la inactivación de organismos patógenos:

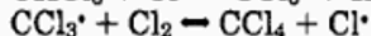
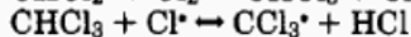
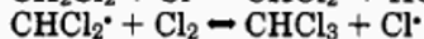
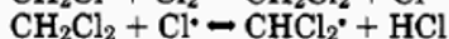
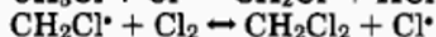
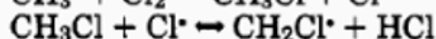
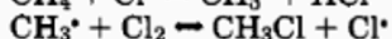
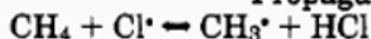
- El UV-A interfiere directamente con el metabolismo bacteriano y destruye las estructuras de microorganismos
- El UV-A (longitud de onda 320-400 nm) reacciona con el oxígeno disuelto en el agua y produce formas muy reactivas de oxígeno (oxígeno que liberan a radicales y aguas oxigenadas), que destruyen también patógenos.

La radiación infrarroja calienta el agua impidiendo el crecimiento de microorganismos.

## Radicales

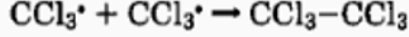
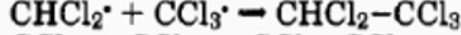
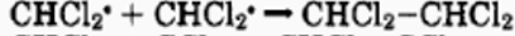
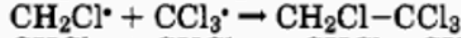
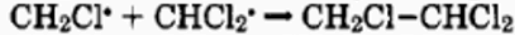
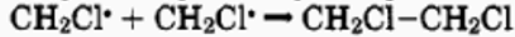
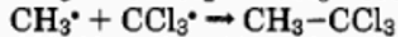
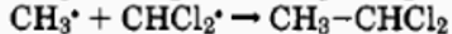
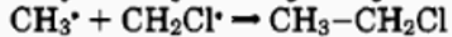
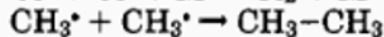
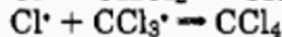
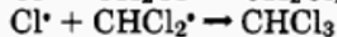
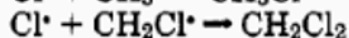
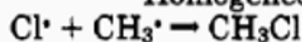


**Propagation Steps**



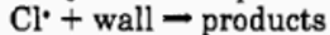
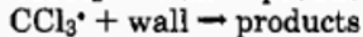
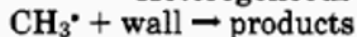
No se agotan los radicales

**Homogeneous Termination Steps**



Radicales colapsan

**Heterogeneous Termination Steps**



Radicales colapsan

En química, un radical (antes radical libre) es una especie química (orgánica o inorgánica), caracterizada por poseer uno o más electrones desapareados. Se forma en el intermedio de reacciones químicas, a partir de la ruptura homolítica de una molécula y, en general, es extremadamente inestable y, por tanto, con gran poder reactivo y de vida media muy corta (milisegundos).

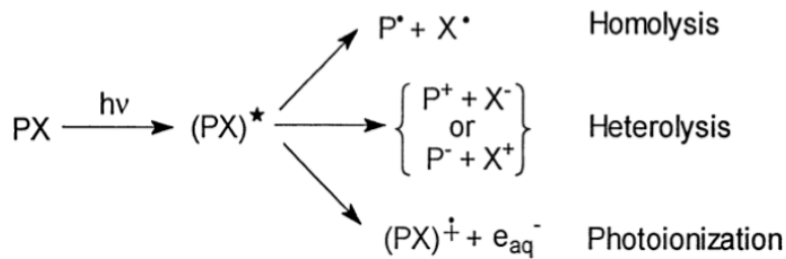
La luz del sol, en general cualquier luz energética, es capaz de generar estos radicales en el medio adecuado, lo que producirá una serie de reacciones radicalarias. Los fotones de luz inciden en los electrones de ciertos materiales, pasándoles a un estado energético superior. Si la energía recibida es suficientemente fuerte, las moléculas se rompen dando lugar a estos radicales, que son superreactivos.

Dentro de las reacciones radicalarias se distinguen las de iniciación (generación de radicales), propagación (en las que se ve que los radicales no se agotan) y las de terminación (colapso de los radicales). Estas últimas tienen lugar de forma natural (homogénea), o bien en los límites del sistema (paredes) de forma heterogénea).

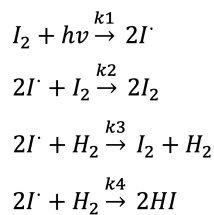


## Cinética de las reacciones fotoquímicas

Como hemos comentado, las reacciones fotoquímicas son muy poco selectivas al ser los radicales muy energéticos. Un esquema general de estas reacciones puede verse en la siguiente Figura.



Los planteamientos cinéticos de estas reacciones parten de la suposición de estado estacionario para las especies radicales, esto es, que su velocidad de producción es igual a la de su destrucción. Por ejemplo para el sistema:



Tenemos:

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_4 [\text{H}_2] \cdot [\text{I}^{\cdot}]^2$$

$[\text{I}^{\cdot}] \rightarrow \text{cte}$  durante la reacción:

$$\frac{d[\text{I}^{\cdot}]}{dt} = 0 = k_1 [\text{I}_2] \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{intensidad de la luz}}}{I_{\text{abs}}} - k_2 [\text{I}_2] [\text{I}^{\cdot}]^2 - k_3 [\text{H}_2] [\text{I}^{\cdot}]^2 - k_4 [\text{H}_2] [\text{I}^{\cdot}]^2$$

$$k_1 [\text{I}_2] I_{\text{abs}} = [\text{I}^{\cdot}]^2 (k_2 [\text{I}_2] + k_3 [\text{H}_2] + k_4 [\text{H}_2])$$

$$[\text{I}^{\cdot}]^2 = \frac{k_1 [\text{I}_2] I_{\text{abs}}}{k_2 [\text{I}_2] + [\text{H}_2] (k_3 + k_4)}$$

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{k_4 [\text{H}_2] k_1 [\text{I}_2] I_{\text{abs}}}{k_2 [\text{I}_2] + [\text{H}_2] (k_3 + k_4)}$$

## Procesos de oxidación avanzada: reacción Fenton y foto-Fenton

La reacción de Fenton (llamada así por su descubridor en 1894, H.J.H. Fenton) es un proceso de oxidación avanzada en el cual se producen radicales altamente reactivos del hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Esto se hace en condiciones de ambiente ácido y con presión y temperatura de ambiente, usando peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que está catalizado con metales de transición, generalmente hierro. La reacción se aplica para el tratamiento efectivo de aguas residuales. Hay diferentes funcionamientos, entre ellos el Fenton convencional o 'dark' Fenton y el Photo-Fenton en el cual se aplica una fase con radiación ultravioleta.

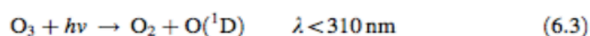
Todos estos métodos están basados en la reactividad del radical hidróxido, cuya misión es destruir cualquier cosa (da igual que no sea selectivo). Esto no nos valdría en reacciones de síntesis de compuestos (por ejemplo, si queremos obtener clorometano, no podemos usar radicales porque obtendríamos el monocloro, el dicloro, tricloro y tetracloro también).

Los pasos en que se divide esta reacción son los que se describen a continuación.

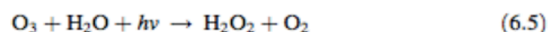
1. Addition of **hydrogen peroxide**, which undergoes homolysis upon photolysis:



2. Photolysis of **ozone**, either with the generation of atoms of singlet oxygen, which then react with water to generate  $\text{HO}\cdot$ :

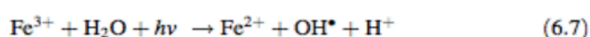
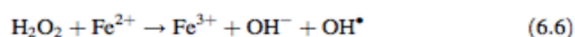


or through direct reaction with water to produce hydrogen peroxide:



followed by its homolysis to generate hydroxyl radicals.

3. Aqueous photolysis of  $\text{Fe}^{3+}$ , generated through oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  by  $\text{H}_2\text{O}_2$ —the **photo-Fenton** process:



El poder oxidante del radical hidroxilo es muy superior, por ejemplo, al del peróxido de hidrógeno o del ozono. En la siguiente Tabla podemos comprobar su potencial de oxidación, comparado con otros fuertes oxidantes:

Oxidant	Oxidation potential (V)
Fluorine ( $\text{F}_2$ )	3.03
Hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ )	2.80
Atomic oxygen (O)	2.42
Ozone ( $\text{O}_3$ )	2.07
Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1.77
Potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ )	1.67
Chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ )	1.5
Hypochlorous acid ( $\text{HClO}$ )	1.49
Chlorine ( $\text{Cl}_2$ )	1.36
Oxygen ( $\text{O}_2$ )	1.23
Bromine ( $\text{Br}_2$ )	1.09

Así, el proceso Fenton se utiliza para oxidar pesticidas, colorantes, productos farmacéuticos... principalmente de efluentes líquidos.

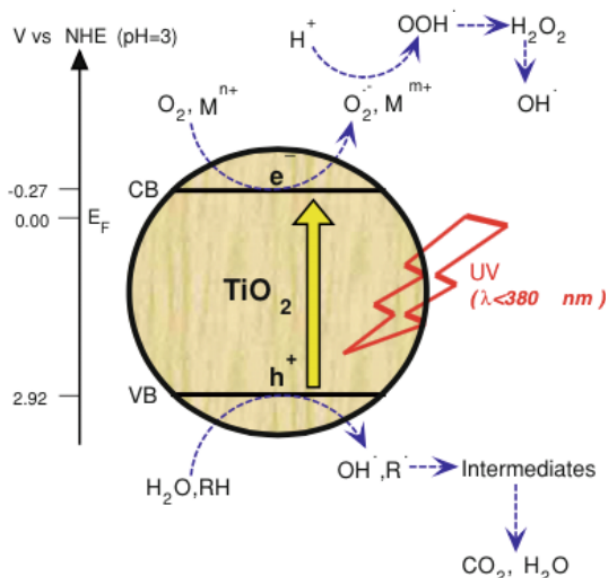
### El óxido de titanio

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es  $TiO_2$ . El titanio es el noveno elemento más común en la Tierra y en condiciones normales es muy común que reaccione con oxígeno para formar óxidos de titanio, estos se encuentran en minerales y polvos. Es barato, abundante por lo que es usado en prácticamente todas las industrias.

En la naturaleza existe en varias formas: brookita (estructura ortorrómbica), anatasa (estructura tetragonal) y rutilo (estructura tetragonal). Tanto el rutilo como la anatasa son producidos a gran escala de forma industrial y se los usa principalmente como catalizadores o pigmentos para superficies. El dióxido de titanio es el pigmento inorgánico más importante a nivel mundial, por su estabilidad y reflejo de la radiación.

El boom de los procesos de oxidación avanzada se produjo a partir de los años 1990s cuando unos investigadores japoneses logran producir radicales libres con óxido de titanio, utilizando para ello luz UV. En este proceso, descrito en la siguiente Figura, la luz incidente excita un electrón del  $TiO_2$  dejando un hueco libre en la banda de valencia. El electrón excitado es muy reactivo y es capaz de generar radicales que reaccionan con facilidad.

Así, el óxido de titanio es un excelente fotocatalizador, capaz de reducir la energía necesaria para producir esos radicales.



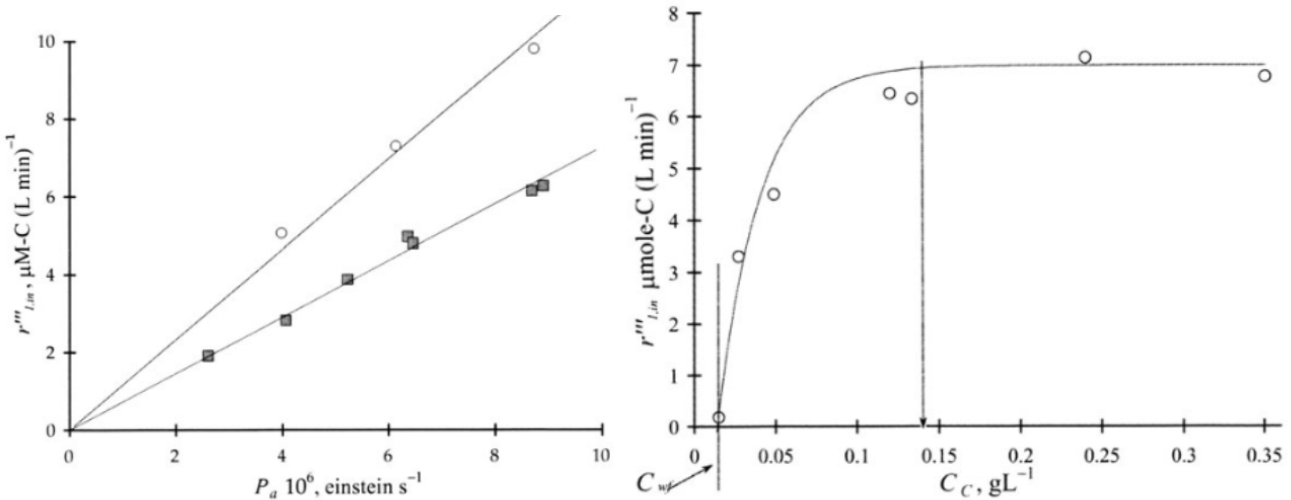
Cuanto menos energética sea la luz necesaria, más seguro será el proceso. De todas las formas en que existe este compuesto, el rutilo es la más efectiva, pues tiene un salto energético de valencia más bajo que la anatasa (forma menos eficaz pero más barata, por lo que sigue siendo la más utilizada para este fin). En la Tabla vemos las bandas de energía de estos y otros compuestos utilizados en fotorreactores.

TABLE 3.1. Band Gap Energies and Corresponding Radiation Wavelength Required for the Excitation of Various Semiconductors (Rajeshwar and Ibanez, 1997)

Semi conductor	Band gap energy (eV)	Wavelength (nm)
$TiO_2$ (rutile)	3.0	413
$TiO_2$ (anatase)	3.2	388
ZnO	3.2	388
ZnS	3.6	335
CdS	2.4	516
$Fe_2O_3$	2.3	539
$WO_3$	2.8	443

### Velocidad de oxidación del TiO<sub>2</sub>

Como en otros procesos químicos, la velocidad de reacción va a ser función de la concentración de reactivos. La cantidad de luz se mide, al igual que reactivos químicos, en moles de fotones. Un mol de fotones se denomina Einstein, de forma similar a un mol de electrones que se denomina Faradio o Faraday. Si se dibuja la velocidad de un proceso vs. la cantidad de luz, sigue una línea recta. Por el contrario, la velocidad de reacción llega a un máximo valor cuando se aumenta la cantidad de reactivo, observándose pues un efecto saturante.

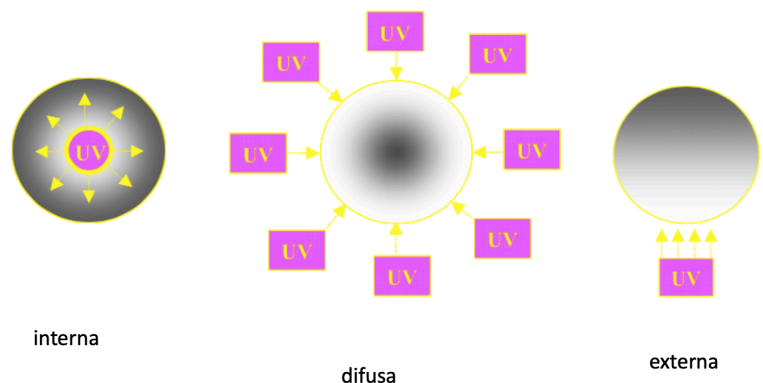


Esto ocurre pues llega un momento que aunque aumentemos la cantidad de reactivo no existen suficientes OH $\cdot$  en el medio.

### Clasificación de los fotorreactores

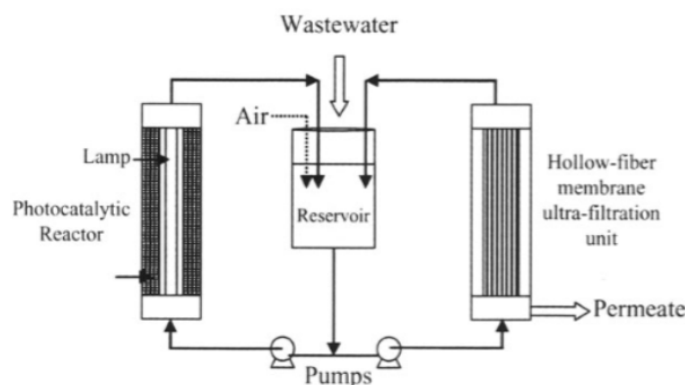
Se clasifican los fotorreactores en función de varios parámetros:

1. Según el catalizador:
  - a. Catalizador disperso tipo 'slurry' (reactor de mezcla completa)
  - b. Catalizador inmovilizado, por ejemplo en paredes autolimpiables.
2. Según la fuente de iluminación:
  - a. Lámpara UV
  - b. Luz solar.
3. Posición de la fuente de irradiación:
  - a. Lámpara inmersa.
  - b. Lámpara externa.
  - c. Luz externa distribuida o difusa.



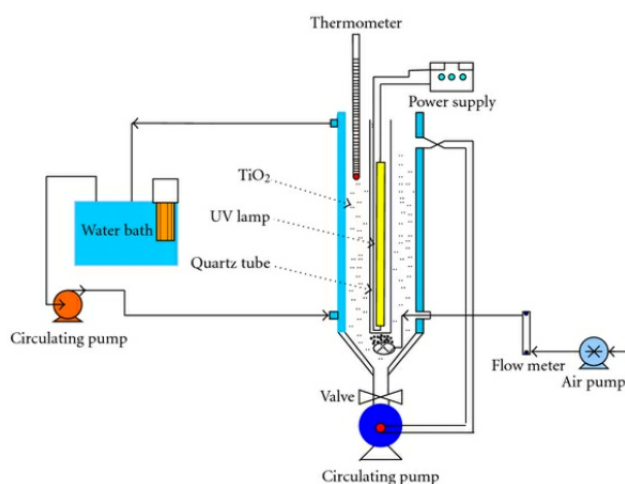
## Reactor para la eliminación de contaminantes

Generalmente, los reactores utilizados para la eliminación de contaminantes con la luz tienen una configuración particular. Su uso es en discontinuo, aunque existe una recirculación constante de la corriente a depurar debido a que se necesitan tiempos de reacción muy grandes (días). La lámpara usualmente es interna. La bomba hace pasar al fluido a



través de lámpara en flujo pistón. Se observa un esquema en la Figura.

Estos son hoy en día los únicos tipos de reactores capaces de eliminar contaminantes emergentes. En la Figura vemos otro tipo de dispositivo, en el que se añade oxígeno (aire) para formar también radicales, que ayudan al proceso de oxidación.



## Fuentes luminosas artificiales

El diseño de un fotorreactor implica también la selección de la fuente de radiación, en particular:

- La selección de la fuente de irradiación incluyendo la potencia de salida, la eficiencia de la fuente, la distribución del espectro, la forma, las dimensiones, las operaciones de mantenimiento y operativa incluyendo los períodos de puesta en marcha y parada.
- El diseño de la geometría del reactor con respecto a la fuente de radiación.
- El diseño de la fuente de radiación incluyendo espejos, reflectores y ventanas, sus materiales de construcción, formas, dimensiones y procedimientos de limpieza.

Las lámparas de UV más utilizadas son de mercurio (concretamente, de vapor de mercurio). Estas pueden funcionar a distintas presiones, que harán variar la energía que emiten por unidad de tiempo y su tiempo de vida útil. Estas lámparas son muy eficaces, pues no generan prácticamente calor (similar a las bombillas LED). En la Tabla vemos algunas características:

Parameter	Low Pressure Mercury Lamp	Medium Pressure Mercury Lamp	High Pressure Mercury Lamp
Life time (h)	>5000	>2000	>3000
Output range	80% in a narrow range around 254 nm	Broad but not much below 250 nm	Strong below 250 nm
Energy Density	Low (~1 W/cm)	Moderate (~125 W/cm)	High (~250 W/cm)
Electrical energy to photon energy	High (~30%)	Moderate (~15% for 200–300 nm)	High (~30% for 200–300 nm)

Estas lámparas constan de dos elementos fundamentales. El primero son los electrodos de wolframio o tungsteno que permiten el paso de corriente para formar el arco

de luz. El segundo elemento es la ampolla exterior, generalmente de cuarzo, rellena de nitrógeno y argón a presión elevada, pero inferior a la atmosférica. Los diámetros de la ampolla exterior varían entre 20mm y 33mm con una longitud de luz o campo de secado de 100 mm a 2500 mm. El largo del cuerpo de la lámpara tiene una capacidad de poder desarrollar una potencia de hasta más de 250W/Cm.

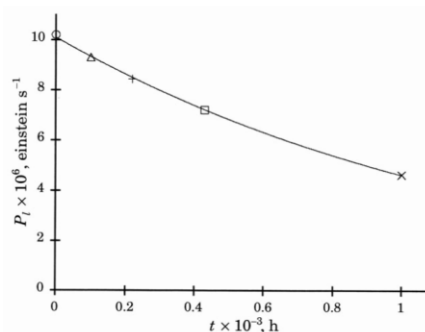
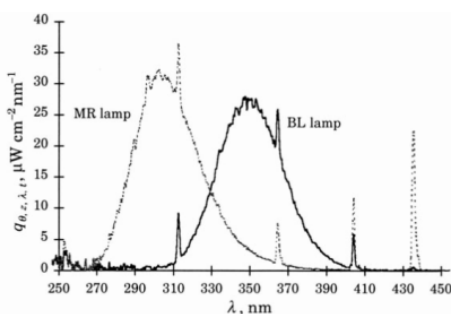
Estas lámparas entran en funcionamiento cuando se produce una diferencia de potencial entre las conexiones externas de la lámpara. En ese momento la resistencia entre los electrodos principales es muy grande por no estar el gas ionizado, así que el circuito se enciende a través de un arrancador, que por un breve espacio genera un pico de alta tensión. En ese instante, la diferencia de potencial entre ambos electrodos es de entre 3.000 y 5.000 V.



El gas argón en el interior de la ampolla de cuarzo se va ionizando lentamente, apareciendo una luminosidad azul difusa característica y favoreciéndose la generación del arco principal. El mercurio se encuentra todavía a la temperatura ambiente y a partir de aquí el mercurio empieza a calentarse pasando lentamente a la fase de vapor sublimándose y aumentando su presión.

El flujo luminoso emitido por el argón pierde importancia poco a poco y el color de la lámpara vira hacia el azul verdoso correspondiente al mercurio; aumentado su brillo y concentrándose en el centro del tubo. Del mismo modo, la intensidad que circula entre los electrodos principales también va decreciendo a medida que el gas se ioniza y por lo tanto disminuye su resistencia eléctrica equivalente. Una vez ionizado todo el mercurio existente, la intensidad permanece dentro de unos márgenes estables.

En el seno del gas se encuentran algunos electrones libres los cuales se desplazan rápidamente de un electrodo a otro siguiendo la frecuencia. En su camino los electrones chocan con átomos del gas en reposo y generan picos de longitud onda. Es frecuente que los espectros de emisión de estas lámparas



contengan más de una banda muy estrecha s pertenecientes todas r a d i a c i o n e s ultravioleta aunque también es frecuente que emitan

residualmente en longitudes de onda infrarrojo.

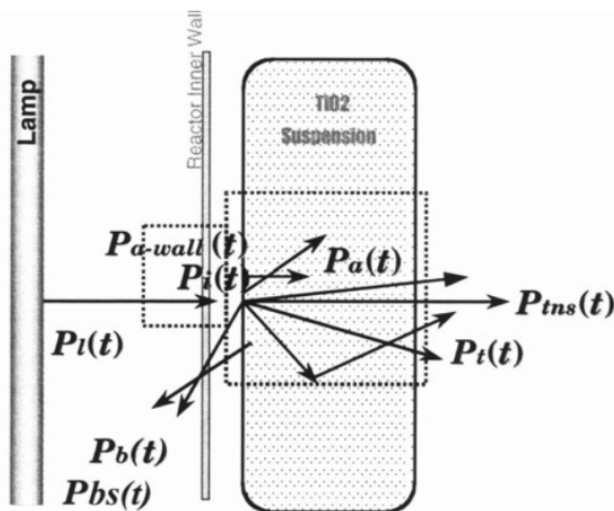
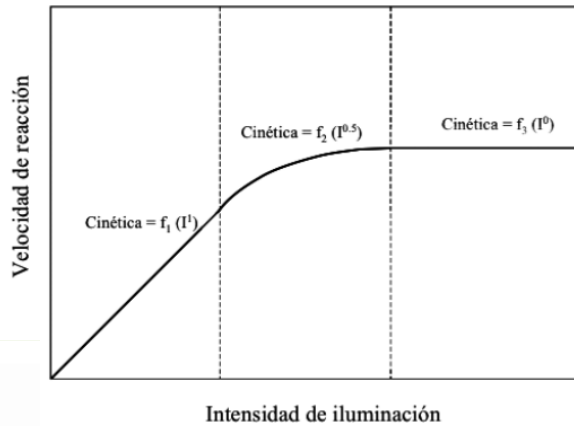
Por supuesto, la luz emitida por una lámpara UV no tiene una sola longitud de onda, sino que emite dentro de un espectro determinado. En la Figura vemos algunos detalles de las lámparas de mercurio.

Estas lámparas van perdiendo eficacia con el tiempo, y con ello potencia emitida, como vemos en la Figura correspondiente.

### Luminosidad efectiva y cinética de la reacción

Como hemos comentado, la cinética de la reacción va a ser función de la intensidad de luz que llega a la zona de reacción, bien sea de forma lineal ( $f_1(I)$ ), con exponentes fraccionarios ( $f_2(I^{0.5})$ ) o no dependiente ( $f_3(I^0)$ ).

Pero lo importante es: ¿Cuánta intensidad



llega al reactor? Parte de ella se refleja, parte atraviesa el sistema, parte es absorbida por el catalizador. La intensidad que lleva de forma EFECTIVA a la zona de reacción es la que tendremos que usar en la cinética. Para ello, generalmente se va a calibrar la intensidad media que llega al punto de reacción una vez que el sistema esté diseñado y puesto en marcha. Es prácticamente imposible

tener en cuenta todos los parámetros y fenómenos implicados.

Uno de los fenómenos que hemos de tener en cuenta es el material del que esté hecho el reactor, si la fuente es externa o difusa. Por ejemplo, el vidrio es transparente a la luz visible, pero no lo es a la luz UV con lo que no se puede utilizar en este tipo de reactores. En la Figura vemos cómo la transmitancia del vidrio disminuye muchísimo a

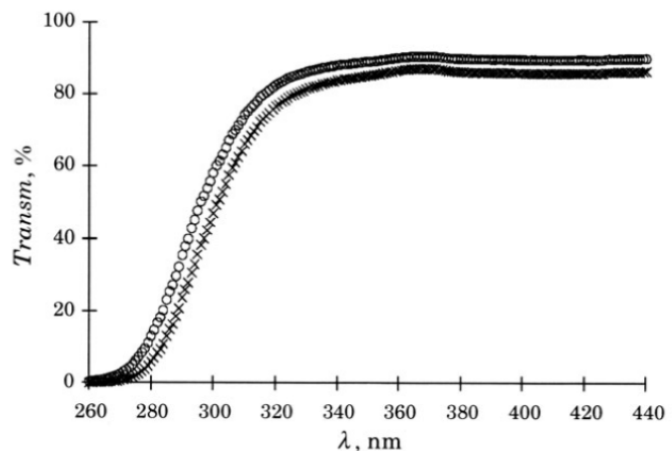
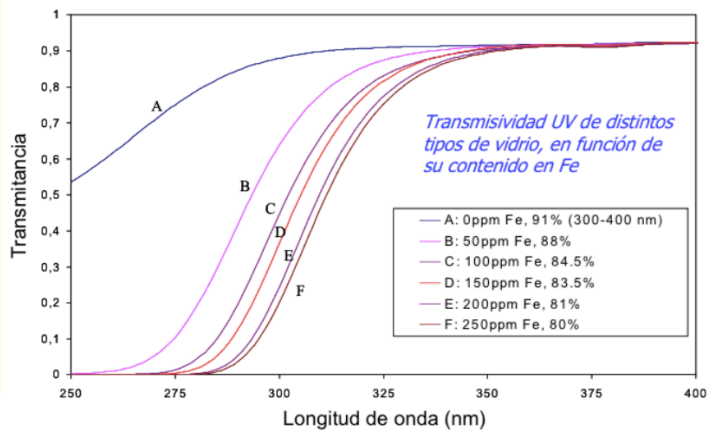
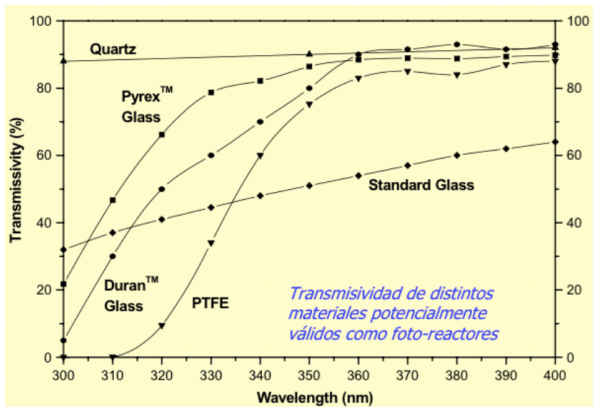


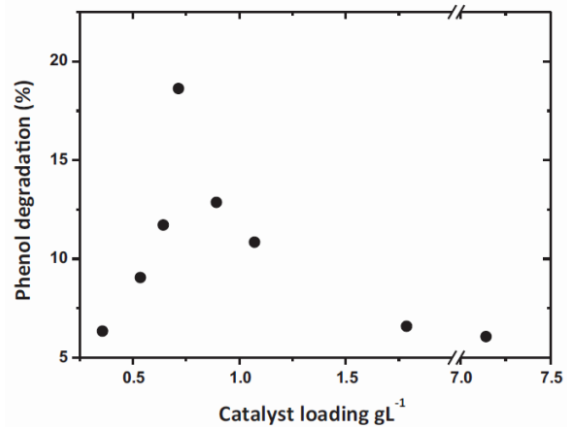
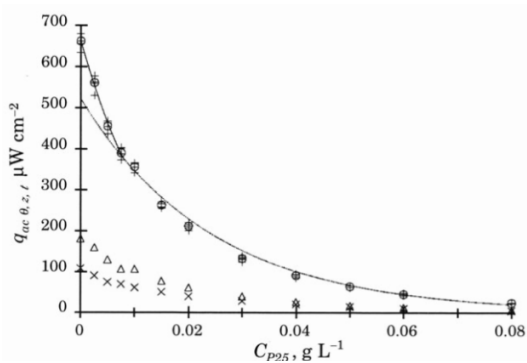
FIGURE 4.7. Inner glass tube transmittance. (o) 0.23-cm thickness, 3.2-cm diameter inner tube, (x) 0.32-cm thickness, 5.6-cm diameter inner tube.



partir de una longitud de onda de aprox. 320 nm, siendo el cuarzo mucho mejor para ello.

Vemos en la Figura las transmisividades de distintos materiales apropiados para la construcción de fotorreactores. Hemos de pensar que lo que se pierde en transmitancia se va a utilizar en generar calor.

Otro fenómeno que influye en la cantidad de



radiación que llega a la zona de reacción es la propia cantidad de catalizador. Está claro que al aumentar la cantidad de éste, la posibilidad de que se produzca la reacción aumenta y con ello la velocidad, pero es cierto que también impide que la luz se transmita de forma efectiva, causando una disminución de la velocidad si no se tiene en cuenta.

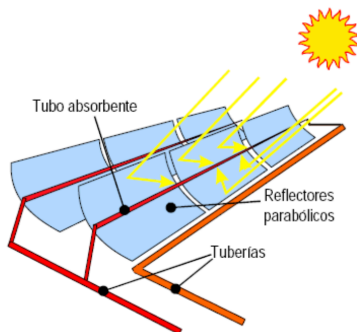
En la gráfica de la derecha vemos el efecto de la cantidad de catalizador en la degradación del fenol. Generalmente se trabaja en el entorno de 1 a 2 g de catalizador por litro de líquido.



## Concentradores solares de espejo parabólico

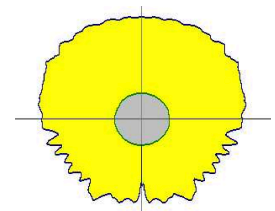
Un concentrador solar es un tipo de colector solar capaz de concentrar la energía solar en un área reducida, aumentando la intensidad energética. Similar a una lupa enfocando su luz en un punto, los concentradores reflejan la luz solar por medio de un arreglo de espejos alineados hacia un objetivo capaz de captar dicha energía para su aprovechamiento.

El concentrador parabólico cuenta con un arreglo de espejos en forma de cilindro parabólico. En el foco se coloca un conductor por donde pasa un fluido, como aceite o salmuera. Dependiendo de la longitud de exposición, el área de captación solar y la irradiancia, dicho fluido puede calentarse incluso por encima del punto de ebullición del agua, llegando a temperaturas alrededor de 300 °C. Una vez caliente, el fluido pasa a una caldera donde calienta agua y la convierte en vapor. La energía



contenida en el vapor puede ser utilizada para generar electricidad si se pasa por una turbina que haga girar a un generador.

El denominado 'reactor CPC' es un reactor solar fotocatalítico con espejos parabólicos. En la Figura vemos la distribución global de radiación en este reactor a lo largo de un día (desde las 6:00 a las 18:00).



Ejemplos de fotorreactores

