



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO MULTIFACTORIAL Y SIMULACIÓN DE LA  
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE UN FÁRMACO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

**M.C.Q. OSCAR ALVARADO ROLON**

DIRIGIDO POR:

**DR. ARMANDO RAMÍREZ SERRANO**

**DRA. REYNA NATIVIDAD RANGEL**

**DR. JORGE JAVIER RAMÍREZ GARCÍA**

**TOLUCA, MÉXICO, NOVIEMBRE 2018**



## **Agradecimientos**

A la Universidad Autónoma del Estado de México por las facilidades prestadas para continuar con mi preparación

A la Facultad de Química de La Universidad Autónoma del Estado de México, y el personal académico y administrativo por el apoyo y facilidades prestadas para realizar este trabajo de investigación.

Al Centro conjunto de Investigación en Química Sustentable, CCIQS UAEM –UNAM, por el apoyo brindado para realizar la parte experimental este proyecto.

A CONACYT por el apoyo financiero otorgado mediante la beca de doctorado y mediante el proyecto CONACYT 269093

A COMECYT por el apoyo financiero mediante la Beca de Tesis de Licenciatura y Posgrado otorgada.

Al Dr Armando Ramírez Serrano por su guía, enseñanzas, consejos, dirección y sobre todo por su amistad.

A la Dra Reyna Natividad Rangel y al Dr Jorge Javier Ramírez García por su apoyo y cooperación incondicional que me brindaron. Muchas Gracias Doctores por su dirección y por brindarme sus conocimientos.

Al Dr. Jorge Orozco por su ayuda desinteresada y apoyo invaluable para este trabajo.

Al Dr. Benito Serrano y al Dr Jaime Jiménez por brindar su valioso tiempo y conocimientos para contribuir al mejoramiento de mi tesis.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X. Dr. Iván García Orozco. Dr. Uvaldo Hernández Balderas. Dra. Rosa Ma. Gómez Espinosa por el apoyo brindado para realizar las pruebas de difracción de Rayos X

Al Laboratorio de Nanotecnología: Dra. Dora Alicia Solís Casados, Emanuel Velarde Granados

A la Dra. Rosa María Gómez Espinoza y a Karen Estefanía Zarate Rodríguez por su apoyo con mediciones de Transmitancia difusa con esfera de integración. Proyecto: 220392-CONACYT

A Dios por darme la vida y permitirme cumplir mi metas y por todo lo maravilloso que me ha dado, empezando por mis padres.

A mis Padres Aniceto Alvarado Martínez y María Antonieta Rolon Roldan por su cariño y apoyo incondicional en todo momento. Por ser un ejemplo de rectitud, esfuerzo y responsabilidad para mí. Gracias por sus consejos y regaños. Los amo.

A mis hermanos y hermanas por su amistad, apoyo y cariño y todos los momentos compartidos.

A mi Amorcito, Lidia María por su cariño y por ser la inspiración para salir adelante. Te amo.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio de Ingeniería Química del CCIQS y s del posgrado en Ciencias Químicas, por su amistad y apoyo.

## Nomenclatura

<b>A</b>	Absorbancia	
<b>c</b>	Velocidad de la luz	m/s
[Cat]	Concentración de catalizador	gr/m <sup>3</sup>
$E_{bg}$	Energía de ancho de banda	eV
$F(R)$	Función de Kubelka Munk	
$g$	Factor asimétrico de la función de fase de HG	
$H$	Altura del reactor	m
$h$	Constante de Plank	Js
$I_{\lambda}$	Intensidad de radiación espectral	W/m <sup>2</sup>
$I_0$	Intensidad de radiación referente la pared de la lámpara	W/m <sup>2</sup>
$I_{calc}$	Intensidad de radiación calculada por método de Montecarlo	W/m <sup>2</sup>
$I_{exp}$	Intensidad de radiación experimental	W/m <sup>2</sup>
$k_{ap}$	Constante cinética aparente de pseudo – primer orden	min <sup>-1</sup>
$k_{f1}$	Constante cinética aparente de pseudo – primer orden de fotólisis directa	m <sup>2</sup> /(W min)
$k_{f2}$	Constante cinética aparente de pseudo – primer orden de fotólisis indirecta	m <sup>2</sup> /(W min)
$k_{r1} k_{r2} k_{r3} k_{r4}$	Constantes cinéticas de semi-reacciones	
$L$	Longitud de la lámpara	M
$L$	Longitud de la celda	M
$N_A$	Numero de Avogadro	
$P_{abs}$	Probabilidad de absorción de la radiación	
$p(\Omega' \rightarrow \Omega)$	Función de fase	
[Pam]	Concentración de paracetamol	gr/m <sup>3</sup>
<b>R</b>	Reflectancia difusa	
<b>R</b>	Radio	m
$r_{FD}$	Velocidad de degradación por fotólisis directa	gr/(min m <sup>3</sup> )
$r_{FI}$	Velocidad de degradación por fotólisis indirecta	gr/(min m <sup>3</sup> )
$r_{FTC}$	Velocidad de degradación fotocatalítica	gr/(min m <sup>3</sup> )
$r_{FOT}$	Velocidad de degradación global por fotólisis	gr/(min m <sup>3</sup> )
$\hat{s}$	Vector de dirección de propagación de la radiación	m
$S_l$	Emisión de la radiación de la lámpara por unidad de tiempo y por unidad de longitud de la lámpara	W/m
<b>T</b>	Transmitancia	
$t$	Tiempo	min
<b>W</b>	Potencia de la lámpara	W
$x$	Coordenada cartesiana	m
$y$	Coordenada cartesiana	m
$z$	Coordenada cartesiana	m

## Letras griegas

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$	Coefficientes cinéticos del modelo de degradación por fotólisis y fotocatalisis
$\beta_\lambda$	Coefficiente volumétrico de extinción
$\lambda$	Longitud de onda
$\kappa_\lambda$	Coefficiente de absorción
$\sigma_\lambda$	Coefficiente volumétrico de dispersión
$\eta R$	Radio interno del ánulo
$\rho' \theta_0$	Reflectividad especular direccional
$\rho$	Reflectividad hemisférica
$\theta_0$	Ángulo formado por la radiación incidente y la radiación dispersada
$\Omega$	Ángulo sólido
$\Omega$	Coefficiente de dispersión de albedo

## Acrónimos

POA	Procesos de oxidación avanzada
LVREA	Velocidad volumétrica local de absorción de energía
RTE	Ecuación de transferencia de radiación
LSSE	Modelo de fuente de emisión esférica lineal
MC	Método de Montecarlo
LHHW	Modelo cinético de tipo Langmuir – Hinselwood y Hougen y Watson

## Índice general:

---

Página	
Nomenclatura.....	3
Índice general: .....	5
Índice de Figuras .....	8
Índice de Tablas.....	13
Resumen .....	1
Abstract.....	2
Capítulo 1. Protocolo de Tesis.....	4
1.1. Introducción .....	4
1.2. Antecedentes .....	5
1.2.1. El proceso fotocatalítico .....	5
1.2.2. La fotocatalisis como tratamiento de aguas contaminadas.....	6
1.2.3. Degradación fotocatalítica de Paracetamol .....	7
1.2.4. Factores que intervienen en la fotocatalisis .....	8
1.2.5. Modelado y simulación del campo de radiación dentro de reactores fotocatalíticos.....	11
1.2.6. Modelo cinético de reacción fotocatalítica.....	20
1.3. Planteamiento del problema.....	21
1.4. Justificación .....	21
1.5. Hipótesis .....	22
1.6. Objetivo General .....	22
1.7. Objetivos específicos .....	22
Capítulo 2. Metodología.....	25
2.1. Dispositivo empleado para la degradación fotocatalítica de paracetamol .....	25
2.2. Descripción del campo de radiación empleando el método de Montecarlo .....	26
2.3. Estimación de propiedades ópticas .....	27
2.3.1. <i>Coficiente de extinción de la radiación <math>\beta</math></i> .....	28
2.3.2. Función de fase y coeficientes de absorción y dispersión de la radiación .....	28
2.3.3. Calculo de energía de Ancho de banda, $E_{BG}$ .....	31

2.4.	Modelo Cinético .....	32
2.4.1.	Modelo cinético de fotólisis .....	32
2.4.2.	Modelo cinético de Fotocatálisis .....	33
2.5.	Estimación de Parámetros Cinéticos y simulación computacional .....	36
Capítulo 3. Resultados.....		38
3.1.	Modelado del campo de radiación empleando método de Montecarlo .....	38
3.2.	Cálculo de propiedades ópticas del catalizador .....	39
3.2.1.	Coeficiente de extinción específico .....	39
3.2.2.	Coeficientes de absorción, dispersión y factor asimétrico de la función de fase de HG .....	41
3.2.3.	Cálculo de energía de ancho de banda, $E_{BG}$ . .....	43
3.3.	Métodos analíticos para la determinación de la concentración de Paracetamol ....	45
3.3.1.	Espectrofotometría UV/vis .....	45
3.3.2.	Cromatografía de líquidos de alta resolución .....	47
3.4.	Degradación fotocatalítica de paracetamol .....	48
3.4.1.	Adsorción del paracetamol sobre la superficie de catalizador .....	48
3.4.2.	Efecto del agente oxidante.....	49
3.4.3.	Ecuación cinética para la degradación por fotólisis .....	50
3.4.4.	Obtención de ecuación cinética para la degradación fotocatalítica de paracetamol.....	53
3.4.5.	Validación del modelo cinético para la fotocatalisis .....	56
3.5.	Simulación computacional de la degradación por fotólisis y fotocatalisis de paracetamol .....	63
3.5.1.	Estudio de los parámetros e interacciones entre parámetros que intervienen en la degradación por fotólisis .....	64
3.5.2.	Estudio de los parámetros e interacciones entre parámetros que intervienen en la degradación por fotocatalisis con $TiO_2$ DP25 .....	68
3.5.3.	Análisis estadístico multifactorial de la degradación fotocatalítica del paracetamol.....	77
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones .....		82
4.1.	Conclusiones.....	82
4.2.	Recomendaciones y trabajo futuro .....	86

Referencias bibliográficas .....	87
ANEXO I.....	91
Anexo II.....	108

## Índice de Figuras

Figura	Página
1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de catalizador [20].....	6
2. Estructura del paracetamol [29].....	8
3. Estructura laminar de los compuestos tipo hidrotalcita.....	9
4. Enfoque de la simulación en la ingeniería de reactores fotocatalíticos .....	13
5. Función de fase de H – G para $g = 0$ (línea sólida), $g = -0.5$ (línea cortada) $g = +0.5$ (línea punteada) [12] .....	15
6. Geometría del reactor fotocatalítico [13].....	16
7. Representación gráfica de las trayectorias de los eventos de dispersión y absorción de los fotones [11] .....	19
8. Reactor fotocatalítico.....	25
9. Diagrama de Flujo para el método de Montecarlo .....	27
10. Diagrama de bloques para determinación de coeficiente de extinción específico ...	28
11. Dispositivo empleado para realizar mediciones radiométricas a diferentes concentraciones de catalizador .....	30
12. Diagrama de flujo del Modelo de Montecarlo para cuantificar $I_{Exp}$ .....	30
13. Diagrama de bloques para la estimación de los coeficientes de absorción y dispersión de la radiación y el factor de fase de la función de HG. ....	31
14. Diagrama de bloques para la determinación de energía de ancho de banda .....	32
15. Comparación de los datos experimentales de intensidad de radiación emitida sobre la superficie de la lámpara contra los obtenidos por el modelo de LSSE y el método de Montecarlo .....	38
16. Comparación de los datos experimentales de intensidad de radiación emitida sobre una superficie que se encuentra separada 1 cm de la lámpara contra los obtenidos por el modelo de LSSE y el método de Montecarlo.....	39
17. Perfiles de $-\log(T)$ en función de la longitud de onda a diferentes concentraciones de catalizador para los catalizadores analizados .....	40
18. Grafica de regresión lineal para cálculo de coeficiente de extinción específico de diferentes catalizadores y del Paracetamol.....	41

19. Estimación de los coeficientes de absorción y dispersión para diferentes catalizadores .....	43
20. Espectro de reflectancia difusa para el catalizador de óxidos mixtos de Mg-Zn-Al	44
21. Gráfico de Kubelka – Munk para determinar energía de ancho de banda de catalizador de óxidos mixtos Mg – Zn – Al .....	44
22. Espectros de absorbancia para obtener curva de calibración para espectrofotometría UV/vis del Paracetamol .....	45
23. Curva de calibración para determinar concentración de Paracetamol por espectrofotometría UV/vis.....	46
24. Espectros de absorbancia de la degradación de paracetamol .....	46
25. Cromatograma con diferentes concentraciones de paracetamol.....	47
26. Curva de calibración para cromatografía de líquidos de alta resolución.....	47
27. Porcentaje de adsorción de paracetamol en diferentes catalizadores después de 30 minutos .....	49
28. Efecto del agente oxidante sobre la degradación fotocatalítica de paracetamol .....	49
29. Efecto del agente oxidante sobre la degradación fotocatalítica de paracetamol .....	50
30. Prueba para una cinética de pseudo – primer orden para la degradación fotocatalítica del Paracetamol.....	51
31. Comparación de los perfiles de degradación experimentales contra el modelo de fotólisis a diferentes concentraciones iniciales de reactivo .....	52
32. Diagrama de paridad del datos de concentración de paracetamol experimentales contra datos calculados.....	53
33. Efecto de la carga de catalizador en sobre la velocidad de reacción empleando TiO <sub>2</sub> DP25 como catalizador.....	54
34. Efecto de la concentración inicial de reactivo sobre la velocidad de reacción empleando 100 mg/L de TiO <sub>2</sub> DP25 como catalizador .....	55
35. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelos de fotólisis y fotocatalisis empleando TiO <sub>2</sub> DP25 como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador .....	57
36. Diagrama de paridad de los datos experimentales de la degradación fotocatalítica de paracetamol empleando el catalizador TiO <sub>2</sub> DP25.....	58

37. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelo de fotolisis y fotocátalisis, empleando óxidos mixtos Mg-Zn-Al como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador.....	59
38. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelo de fotolisis y fotocátalisis, empleando óxidos mixtos Zn-Al como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador.....	60
39. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelo de fotolisis y fotocátalisis, empleando óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -W como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador.....	61
40. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelo de fotolisis y fotocátalisis, empleando óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -Mo como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador.....	62
41. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la intensidad de radiación emitida, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo. $\delta = 0.05\text{m}$ .....	64
42. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones de la concentración inicial de reactivo y la intensidad de radiación emitida durante la fotolisis.....	65
43. Perfiles del porcentaje de conversión por fotolisis en función del espesor del espacio de reacción a diferentes intensidades de radiación emitida para dos concentraciones iniciales de Paracetamol. ....	66
44. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones del espesor del espacio de reacción y la intensidades de radiación emitida con dos concentraciones iniciales de Paracetamol durante el proceso de fotolisis. ....	66
45. Perfiles del porcentaje de conversión por fotolisis en función del espesor del espacio de reacción, a diferentes concentraciones iniciales de paracetamol. $I_0 = 100 \text{ W/m}^2$ . ....	67
46. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre el espesor del espacio de reacción y la intensidad de radiación de la lámpara en el proceso de fotolisis. ....	67
47. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la concentración inicial de reactivo a diferentes Intensidades de radiación. $[\text{Cat}] = 50 \text{ mg/L}$ , $\delta = 0.01\text{m}$ .....	68

48. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la Intensidad de radiación a diferentes concentraciones iniciales de reactivo. [Cat]=50 mg/L, $\delta=0.01$ m .....	69
49. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la intensidad de radiación emitida y la concentración inicial de reactivo. [Cat] = 50 mg/L, $\delta = 0.01$ m .....	69
50. Perfiles del porcentaje de conversión en función de la concentración inicial de reactivo a diferentes cargas de catalizador. $I_0=100$ W/m <sup>2</sup> , $\delta = 0.01$ m.....	70
51. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la carga de catalizador a diferentes concentraciones iniciales de reactivo. $I_0=100$ W/m <sup>2</sup> , $\delta = 0.01$ m.....	71
52. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la carga de catalizador y la concentración inicial de reactivo. $I_0=100$ W/m <sup>2</sup> , $\delta = 0.01$ m para la degradación por fotocátalisis.....	71
53. Perfiles de porcentaje de conversión en función del espesor del espacio de reacción a diferentes concentraciones iniciales de reactivo. $I_0=100$ W/m <sup>2</sup> , [Cat]=100 mg/L	72
54. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la concentración inicial de reactivo y el espesor del espacio de reacción. $I_0=100$ W/m <sup>2</sup> , [Cat]=100 mg/L .....	73
55. Perfiles de porcentaje de conversión en función del espesor del espacio de reacción a diferentes Intensidades de radiación emitida, para dos concentraciones iniciales de Paracetamol. [Cat]=100 mg/L .....	74
56. Perfiles de conversión en función del radio a diferentes espesores del espacio de reacción para dos concentraciones iniciales de Paracetamol. [Cat]=100 mg/L .....	74
57. Superficies de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la intensidad de radiación emitida para dos concentraciones iniciales de reactivo. [Cat] =100 mg/L. ....	75
58. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la Intensidad de radiación transmitida a diferentes cargas de catalizador, para dos concentraciones iniciales de reactivo. ....	76
59. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones de la intensidad de radiación emitida y la carga de catalizador, para dos concentraciones iniciales de reactivo. $\delta=0.01$ m.....	77

60. Principales efectos sobre la conversión de los parámetros estudiados.....	78
61. Interacción entre parámetros sobre el porcentaje de conversión.....	79

## Índice de Tablas

Tabla	Página
1. Características del sistema de reacción .....	25
2. Catalizadores empleados para la degradación fotocatalítica de paracetamol.....	26
3. Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica de Paracetamol .....	34
4. Estimación de coeficientes $\kappa$ , $\sigma$ y $g$ por comparación de datos de $I_{EXP}$ contra $I_{CALC}$ .....	42
5. Propiedades ópticas estimadas por ajuste de parámetros para diferentes catalizadores..	42
6. Energía de ancho de banda $E_{BG}$ para distintos catalizadores.....	44
7. Estimación de parámetros para modelo de fotólisis .....	52
8. Coeficientes cinéticos para la degradación fotocatalítica de paracetamol de diferentes catalizadores .....	56
9. Factores determinantes en la degradación fotocatalítica de Paracetamol.....	77
10. Resultados obtenidos por simulación para el diseño de la matriz para el análisis factorial .....	78

## Resumen

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada, que en décadas recientes ha demostrado ser una tecnología adecuada para el tratamiento de aguas, que permiten la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos bio-resistentes y conseguir su completa mineralización; sin embargo, su implementación industrial se ha visto obstaculizada debido a la falta de claridad en su diseño y escalado; además de la dificultad de estimar los coeficientes ópticos y parámetros que intervienen en el proceso de absorción de radiación. Con base en lo anterior, es importante desarrollar métodos de cálculo y las herramientas computacionales para simular el comportamiento de los reactores fotocatalíticos, facilitar su estudio y seleccionar los parámetros de operación más adecuados que permitan que el proceso sea más eficiente. En la presente investigación, se realizó experimentalmente la degradación fotocatalítica de paracetamol. Se estableció el modelado matemático del proceso para determinar la ecuación cinética intrínseca de la degradación fotocatalítica, la cual toma en cuenta el efecto de la fotólisis directa e indirecta y la debida a la fotocatalisis. Y mediante simulación computacional se analizó el impacto que tienen los diferentes parámetros sobre la conversión. Además, se estableció una metodología para determinar mediante simulación y mediciones radiométricas experimentales los coeficientes ópticos y el coeficiente de la función de fase HG, bajo las condiciones de trabajo del reactor fotocatalítico empleado. Los parámetros analizados en esta investigación fueron a) Tipo de catalizador, ya que se analizaron cinco catalizadores diferentes:  $\text{TiO}_2$  DP25 comercial,  $\text{TiO}_2$ -Mo,  $\text{TiO}_2$ -W y catalizadores obtenidos a partir de compuestos tipo hidrotalcita Mg-Zn-Al y Zn-Al; b) concentración inicial de reactivo; c) carga de catalizador; d) efecto del agente oxidante; e) intensidad de radiación emitida por la lámpara y f) espesor del espacio de reacción. Al realizar experimentalmente la degradación de paracetamol por luz UV en ausencia de catalizador, se comprobó que el paracetamol es susceptible de degradarse por acción de la fotólisis. Por este motivo fue necesario modificar los modelos cinéticos propuestos en la literatura para tomar en cuenta la degradación por fotólisis. Los resultados del modelo cinético propuesto muestran una buena concordancia con los datos experimentales, tanto para la cinética de degradación por fotólisis como por fotocatalisis empleando el catalizador  $\text{TiO}_2$  DP25, ya que fue el único catalizador que presento actividad catalítica bajo las condiciones empleadas en esta investigación.

## **Abstract**

Photocatalysis is an advanced oxidation process, which in recent decades has proven to be a suitable technology for water treatment, which allows the elimination of bio-resistant toxic organic compounds and achieve their complete mineralization; however, its industrial implementation has been hampered due to lack of clarity in its design and scaling; in addition to the difficulty of estimating the optical coefficients and parameters that intervene in the process of radiation absorption. Based on the above, it is important to develop calculation methods and computational tools to simulate the behavior of photocatalytic reactors, facilitate their study and select the most appropriate operating parameters that allow the process to be more efficient. In the present investigation, the photocatalytic degradation of paracetamol was experimentally performed. Mathematical modeling of the process was established to determine the intrinsic kinetic equation of photocatalytic degradation, which takes into account the effect of direct and indirect photolysis and that due to photocatalysis. And through computer simulation the impact of different parameters on the conversion was analyzed. In addition, a methodology was established to determine by simulation and experimental radiometric measurements optical coefficients and the coefficient of the phase function Henyey – Greenstein, under working conditions of the photocatalytic reactor employed. The parameters analyzed in this investigation were: a) Type of catalyst, since five different catalysts were analyzed: commercial TiO<sub>2</sub> DP25, TiO<sub>2</sub>-Mo, TiO<sub>2</sub>-W and catalysts obtained from hydrotalcite-type compounds Mg-Zn-Al and Zn-Al; b) initial concentration of reagent; c) charge of catalyst; d) effect of the oxidizing agent; e) intensity of radiation emitted by the lamp and f) thickness of the reaction space. When experimentally performing the paracetamol degradation by UV light in the absence of a catalyst, it was found that paracetamol is susceptible to degradation by photolysis. For this reason it was necessary to modify the kinetic models proposed in the literature to take into account the degradation by photolysis. The results of the proposed kinetic model show a good concordance with the experimental data, both for the kinetics of degradation by photolysis and by photocatalysis using the TiO<sub>2</sub> DP25 catalyst, since it was the only catalyst that presented catalytic activity under the conditions used in this investigation.

# Capítulo 1

- Protocolo de tesis

## Capítulo 1. Protocolo de Tesis

### 1.1.Introducción

Los tratamientos eficientes de efluentes de agua contaminados se han convertido en un tema muy importante en todo el mundo debido al crecimiento de la población y a la disminución de la disponibilidad de dichas fuentes debida a la contaminación producida por diversos compuestos orgánicos como medicamentos, herbicidas, pesticidas, colorantes entre otros [1–6]. Muchos de estos compuestos son contaminantes recalcitrantes y no pueden ser completamente eliminados por los tratamientos físicos o biológicos convencionales. Los contaminantes orgánicos persistentes pueden ser eliminados por otros métodos como procesos de coagulación – floculación, osmosis inversa, adsorción u otros métodos; sin embargo, generalmente son caros o poco amigables con el medio ambiente [5,7]. Por este motivo son necesarios métodos que promuevan la completa mineralización de todas las especies presentes evitando la permanencia de compuestos tóxicos persistentes [2,5]. Una alternativa que se ha estudiado en las últimas décadas son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), en los que se promueve la generación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) los cuales son poderosos agentes oxidantes que permiten degradar la materia orgánica y llevarla hasta su completa mineralización [1,8]. Estos procesos incluyen: fotólisis UV, fotocátalisis, sonocatálisis, procesos Fenton, ozonación, entre otros [6,9,10]. La fotocátalisis es un POA que en las últimas décadas ha demostrado ser una tecnología adecuada para el tratamiento de aguas ya que permiten la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos bio-resistentes hasta conseguir su completa mineralización [11,12]. Pese a esto, su implementación industrial de esta tecnología se ha visto obstaculizada debido a la falta de claridad en su diseño y escalado[13]. Por lo cual es importante desarrollar modelos matemáticos y herramientas computacionales que permitan simular el comportamiento de los reactores fotocatalíticos para seleccionar los parámetros de operación más adecuados que permitan que el proceso sea más eficiente[13–15].

El rendimiento un reactor depende de numerosos factores como: potencia de la lámpara, tipo y cantidad de catalizador, concentración inicial de reactivo, dimensiones del reactor y velocidad de agitación. En la mayoría de los estudios, se analizan uno por uno el efecto de los parámetros de operación sobre el rendimiento del reactor fotocatalítico y pocos se enfocan en el estudio de las interacciones que existen entre los diversos factores. Esto

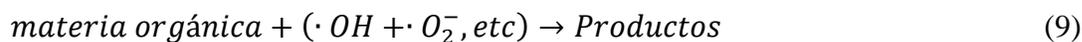
puede llevar a una pobre interpretación de los resultados cuando las interacciones entre los diferentes factores están presentes [16]. Realizar un análisis de todos los factores que intervienen en la fotocatalisis requiere demasiado tiempo y es costoso. Para superar este inconveniente es necesario emplear la simulación computacional del proceso y herramientas estadísticas que permitan evaluar las interacciones entre factores y seleccionar los parámetros más adecuados para el proceso[5,17], entre los que podemos mencionar: tipo y carga de catalizador, dimensiones de reactor, concentración inicial de reactivo, entre otros factores.

## 1.2. Antecedentes

### 1.2.1. El proceso fotocatalítico

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de la energía radiante visible o ultravioleta por un fotocatalizador sólido, generalmente un semiconductor. Cuando el fotocatalizador es irradiado con luz que tiene una energía mayor a la energía del ancho de banda del fotocatalizador ( $E_{bg}$ ), el semiconductor absorbe los fotones, los cuales promueven electrones de la banda de valencia (generando huecos,  $h_{VB}^+$ ) hacia la banda de conducción,  $e_{CB}^-$ . Los pares  $h_{VB}^+/e_{CB}^-$  producen radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) los cuales son los responsables de la oxidación de la materia orgánica [12,15,18].

El mecanismo de la fotocatalisis propuesto generalmente en la literatura implica los siguientes pasos [9,11,19]:



Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos; de esta manera el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. El proceso neto es la catálisis de la reacción entre un oxidante y un reductor, por ejemplo  $O_2$  y materia orgánica; en la Figura 1, se muestra un esquema del proceso fotocatalítico[20]. Por lo tanto, para que la fotocatalisis se realice son necesarios tres componentes principales: a) fotones emitidos con una longitud de onda apropiada, b) superficie catalítica de un semiconductor y c) agente oxidante, que generalmente es oxígeno, aunque también se emplea peróxido de hidrógeno, entre otros. Para el caso de catalizadores de  $TiO_2$  solo pueden ser excitados con luz de energía mayor a los 3.2 eV; es decir, se requiere de radiación 380 nm de longitud de onda o menores.

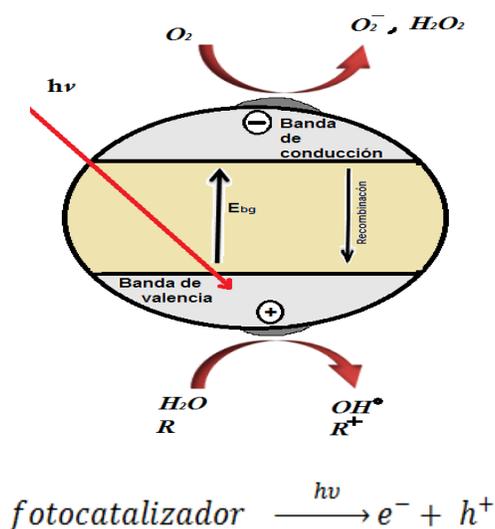


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula de catalizador [20]

### 1.2.2. La fotocatalisis como tratamiento de aguas contaminadas

Los procesos fotocatalíticos han sido objeto de numerosos estudios en épocas recientes y se han empleado con diversos fines, pero principalmente como como tratamientos de efluentes de agua y aire contaminados. Algunas de las aplicaciones de la oxidación fotocatalítica en este rubro son:

- Colorantes: las aguas de desecho de la industria textil contienen una amplia variedad de colorantes orgánicos, los cuales son peligrosos debido a su toxicidad y a su potencial carcinogénico. Debido a su estructura compleja y alta estabilidad, dichos compuestos generalmente son difíciles de remover por medios biológicos. En cambio la fotocatalisis ha demostrado ser una herramienta eficaz para eliminar colorantes [4,21,22].
- Herbicidas e insecticidas: la degradación de herbicidas e insecticidas empleando  $TiO_2$  como fotocatalizador ha sido ampliamente reportada. La degradación de este tipo de compuestos es importante debido a su toxicidad, estabilidad frente a la descomposición natural ya su persistencia en el medio ambiente [23]. Algunos de los herbicidas reportados son [2,23–25]. Isoproturon, Diazinon, Glifosato, Paraquat, etc.
- Fenoles y solventes halogenados: Los contaminante de compuestos fenólicos son producidos por diversas industrias químicas y petroquímicas. Representan un riesgo al medio ambiente debido a sus efectos carcinogénicos y a su alta estabilidad química. Diversos estudios han usado a los compuestos fenólicos como molécula modelo para el análisis de reactores fotocatalíticos [17,26,27].
- Productos farmacéuticos: La demanda y producción de productos farmacéuticos es cada vez mayor, motivo por el cual su incidencia en los medios acuáticos ha aumentado considerablemente en las últimas décadas. La fotocatalisis se ha empleado para degradar una amplia gama de productos farmacéuticos, que van desde analgésicos como: paracetamol, ibuprofeno, naproxeno. Otros fármacos como: carbamazepina, metronidazol, penicilina, amoxicilina; y hasta hormonas tales como el estradiol [1,8–10,28].

### 1.2.3. Degradación fotocatalítica de Paracetamol

En este trabajo de investigación se realizó experimentalmente la degradación fotocatalítica del paracetamol. El paracetamol (Acetaminofén) es un fármaco de libre venta que se emplea como analgésico y antipirético. Su fórmula molecular es  $C_8H_9NO_2$  y su estructura se muestra en la Figura 2. Es el componente principal de medicamentos para dolores de cabeza, musculares o el resfriado común. El paracetamol es metabolizado por el organismo

(arriba del 90%) y el solamente entre un 3-5% es excretado como el compuesto original. Sin embargo, debido a su alta demanda su presencia se ha reportado en aguas residuales, superficiales y subterráneas e incluso en agua de consumo humano [29].

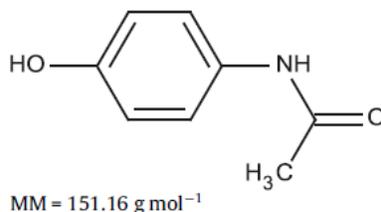


Figura 2. Estructura del paracetamol [29]

#### 1.2.4. Factores que intervienen en la fotocatalisis

- *Catalizador*

Los fotocatalizadores son generalmente materiales solidos semiconductores que tienen la capacidad de absorber fotones [30] y ayudan a acelerar la reacción. En la fotocatalisis se emplean diferentes catalizadores como: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, ZnS, CdS, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre otros [31]. El fotocatalizador más estudiado es el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), ya que es capaz de producir pares  $e^-$  y  $h^+$  por absorción de luz en el ultravioleta cercano, con longitudes de onda menores de 400 nm. Sus principales características son: tiene alta actividad catalítica, no presenta toxicidad, estabilidad en soluciones acuosas, química y biológicamente inerte, alta estabilidad térmica y su costo es relativamente bajo [30,32]. El catalizador puede ser empleado en suspensión o soportado en las paredes del reactor. Generalmente cuanto mayor sea la carga de catalizador, en principio la eficiencia obtenida es mayor, pero esto al mismo tiempo puede provocar el efecto de turbidez, lo que dificulta la dispersión de la luz ultravioleta, generando un efecto de apantallamiento, provocando zonas oscuras dentro del reactor, disminuyendo la velocidad de reacción.

Aunque la eficacia del TiO<sub>2</sub> es alta, presenta algunas desventajas, por ejemplo: su eficiencia cuántica es relativamente baja, presenta una energía de ancho de banda alta (3.0-3.2 eV) lo cual limita su aplicación solamente con luz ultravioleta, lo que representa entre el 2 o 5% en la radiación solar. Por este motivo, varios investigadores se han dado a la tarea de mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico introduciendo nuevos catalizadores o mejorando los existentes. Algunas alternativas exploradas para el mejoramiento de catalizadores fotocatalíticos son las siguientes:

- **Dopado.** Se ha intentado mejorar la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  para que pueda ser activo con luz visible mediante la reducción de su energía de ancho de banda por medio de dopaje con aniones o metales [33–35]. Con el dopado se ha logrado extender la actividad del  $\text{TiO}_2$  a la región de la luz visible, pero estos procesos a menudo sufren de inestabilidad térmica o promueven el proceso de recombinación de los pares electrón–hueco.
- **Síntesis de nuevos catalizadores:** Recientemente, se ha buscado emplear fotocatalizadores alternativos al  $\text{TiO}_2$  sin ningún tipo de agentes de dopado. Por ejemplo se han empleado materiales tales como:  $\text{InMO}_4$  ( $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ),  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{AgTaO}_3$ ,  $\text{AgNbO}_3$ , y  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ . Otras investigaciones se han enfocado en el empleo de fotocatalizadores obtenidos de materiales laminares. Un ejemplo de esto son los Hidróxidos Dobles Laminares (LDH), también conocidos como compuestos tipo Hidrotalcita. Son arcillas anionicas, cuya estructura básica se deriva de la sustitución de cationes divalentes en una red de Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), por cationes trivalentes, tal que la capa adquiere una carga positiva, la cual es compensada por la intercalación de aniones entre cada capa positiva. Su fórmula general es:  $[\text{M}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  donde  $\text{M}^{\text{II}} = \{\text{Zn}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{etc.}\}$  y  $\text{M}^{\text{III}} = \{\text{Al}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Mn}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{etc.}\}$  y  $\text{A}^{n-}$  puede ser cualquier anión orgánico o inorgánico [26–28,36]. La estructura de estos compuestos se muestra en la Figura 3.

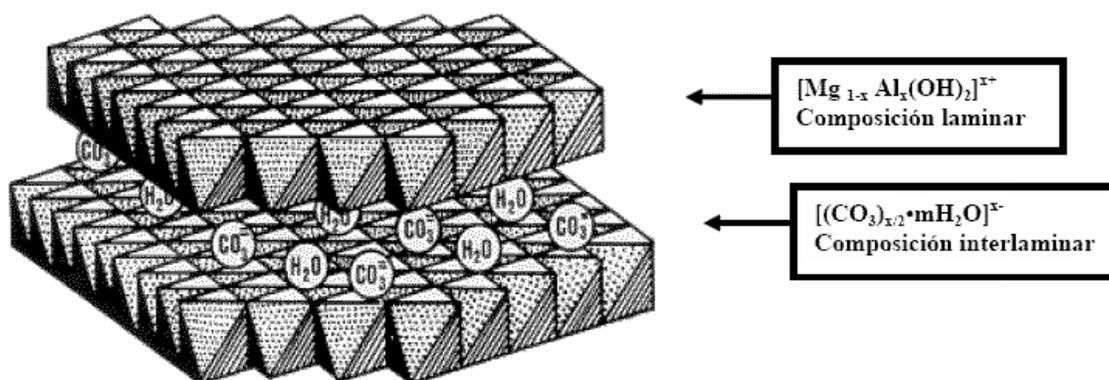


Figura 3. Estructura laminar de los compuestos tipo hidrotalcita

Cuando estos compuestos son calcinados a temperaturas entre 300 y 500°C, la estructura laminar colapsa, formándose sólidos de óxidos mixtos. Existen investigaciones que aseguran que estos óxidos mixtos tienen propiedades fotocatalíticas y han sido empleados para la eliminación de compuestos fenólicos [26,27,36] o productos farmacéuticos como el naproxeno y la oxitetracilina [28]. Cuando los óxidos mixtos se ponen en contacto con agua, rápidamente existe un reacomodo de los cationes y aniones, regresando a formar la estructura laminar de la hidrotalcita. Este fenómeno se conoce como efecto memoria [26,27]. Algunas de las características que hacen atractivas a los óxidos mixtos como fotocatalizadores son: poseen alta área superficial, son fuente de iones  $\text{OH}^{-1}$  y pueden retardar el proceso de recombinación de pares electrón ( $e^{-}$ ) hueco ( $h^{+}$ ) [26,27] y su capacidad de absorber iones orgánicos de la solución debido al efecto memoria [37].

- ***Agente oxidante:***

Los agentes oxidantes permiten la captura de los huecos ( $h^{+}$ ) para evitar la recombinación. Cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos ( $h^{+}$ ), mayor será la velocidad del proceso. Los oxidantes mayormente utilizados son el oxígeno y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que son capaces de reaccionar tanto con  $h^{+}$  como con  $e^{-}$ , y favorecer el proceso de óxido reducción [30,32].

- ***Longitud de onda***

Para que el catalizador sea activado, es necesario que reciba radiación de energía mayor a la de su ancho de banda, para excitar a los electrones y promoverlos desde la banda de valencia,  $BV$ , hacia la banda de conducción,  $BC$  [38]. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar pares electrón–hueco. El empleo de longitudes de onda menores minimiza la posibilidad de recombinación de los pares  $e^{-}$  y  $h^{+}$ . Esto quiere decir que el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada [30]. Generalmente en los modelos matemáticos de fotocátalisis se asume que las partículas de catalizador son las únicas que pueden absorber la radiación a una longitud de onda dada. Sin embargo, se debe tener en cuenta que algunas moléculas a degradar también son capaces de absorber radiación. El que exista absorción de fotones por el catalizador y la molécula a degradar, puede direccionar la degradación a

reacciones de fotólisis o de fotocatalisis, lo que se reflejara en la velocidad global de reacción. Por lo tanto, es importante tomar en cuenta este fenómeno en los modelos matemáticos de la cinética de reacción fotocatalítica.

- ***Diseño del reactor***

Los parámetros de diseño juegan un papel muy importante en el rendimiento del reactor. Entre los parámetros que afectan el proceso están: a) geometría y dimensiones del reactor; b) tipo y concentración de catalizador; c) características de la fuente de radiación (potencia, longitud de onda); d) velocidad de agitación o velocidad de flujo; e) condiciones de operación (estado estacionario, estado transitorio, catalizador suspendido, catalizador inmovilizado, etc.) [32].

- ***Temperatura y pH***

La temperatura tiene un mínimo impacto en el caso de reactores solares de gran tamaño [30,32]. Sin embargo, esto no se cumple en reactores a escala laboratorio donde la transferencia de calor debida a la radiación es grande. Además, es importante monitorear la temperatura cuando la molécula a degradar es termolábil, para no enmascarar los resultados de las reacciones fotocatalíticas. El Paracetamol es una molécula que es fácilmente afectada por la temperatura.

El pH afecta el tamaño de las partículas y la carga superficial del catalizador, por lo cual se recomienda trabajar a un pH diferente del punto isoeléctrico, donde la superficie del catalizador no está cargada [30]. En el caso específico de la degradación de paracetamol, se ha mencionado que el pH más adecuado de trabajo es a pH neutro o ligeramente ácido. A pH básico se generan repulsiones electrostáticas entre la molécula y el catalizador cuando se emplea  $\text{TiO}_2$  [39].

### **1.2.5. Modelado y simulación del campo de radiación dentro de reactores fotocatalíticos**

La fotocatalisis es una tecnología que ha mostrado ser efectiva en el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos contaminados con compuestos orgánicos. Sin embargo, su escalado e implementación a nivel industrial se ha visto obstaculizada debido a la falta de claridad de los modelos que describen los procesos dentro de los reactores fotocatalíticos,

en especial, los modelos matemáticos de transporte de radiación y la cinética de reacción fotocatalítica [12,40]. El modelado y simulación computacional de reactores heterogéneos permiten una mayor comprensión de los fenómenos que ocurren dentro de un reactor fotocatalítico, lo cual permite analizar el efecto de diferentes variables sobre el rendimiento del reactor. También se requiere la simulación para determinar con exactitud los parámetros cinéticos de reactores experimentales de laboratorio [14]. El modelado de un reactor fotocatalítico es el establecimiento de todas las expresiones matemáticas, obtenidas a partir de todas las leyes físicas que rigen los fenómenos que ocurren dentro del reactor. Para un sistema especificado, permite la evaluación de distintas variables de operación para determinar el efecto sobre la eficiencia del reactor. Alternativamente, para una eficiencia establecida, permite predecir los requerimientos del reactor para alcanzar el rendimiento deseado.

El modelado de un reactor fotocatalítico requiere la implementación de algunas herramientas diferentes a las empleadas en los reactores puramente térmicos. Igual que en un reactor convencional es necesario establecer las ecuaciones de balance de materia, balance de energía térmica, balances de cantidad de movimiento y las ecuaciones cinéticas de reacción. Sin embargo, para que el proceso fotocatalítico se inicie, es necesario que un fotón, con una longitud de onda adecuada, impacte a una partícula de catalizador para excitarlo. Por esta razón es indispensable cuantificar la velocidad volumétrica local de absorción de energía (LVREA), parámetro importante en el establecimiento de la expresión de velocidad de reacción fotocatalítica [1,14,24]. La determinación de los valores de LVREA, requiere dos tareas adicionales: a) la caracterización óptica del espacio de reacción mediante el cálculo de sus parámetros ópticos: coeficientes de extinción, absorción y dispersión de la radiación, la dispersión de albedo, función de fase, etc. b) formulación y desarrollo de los balances de absorción y dispersión de fotones a partir de la ecuación de transferencia de radiación (RTE). Los valores de la LVREA son función de las dimensiones y geometría del reactor, del tipo y concentración de catalizador y de la fuente de radiación. Debido a la naturaleza de los fenómenos de dispersión y absorción de fotones, la solución de la RTE es una tarea complicada que requiere la implementación de diversas herramientas computacionales.

En la Figura 4 se muestra un esquema de las implicaciones que tiene la simulación computacional en la ingeniería de reactores fotocatalíticos.

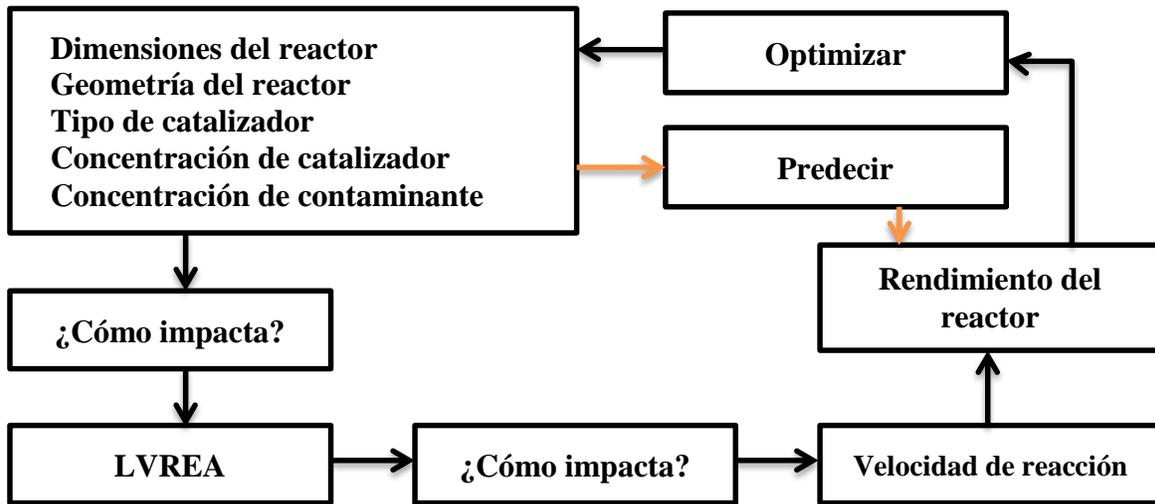


Figura 4. Enfoque de la simulación en la ingeniería de reactores fotocatalíticos

- **Ecuación de transferencia de radiación (RTE)**

Para calcular la LVREA es necesario resolver la ecuación de la transferencia de la radiación, RTE [41]:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -\kappa I_{\lambda}(s, \Omega) - \sigma I_{\lambda}(s, \Omega) + \frac{1}{4\pi} \sigma \int P(\Omega' \rightarrow \Omega) I_{\lambda}(s, \Omega') d\Omega' \quad (10)$$

Donde,  $I_{\lambda}$ , es la intensidad de la radiación espectral en un punto  $\mathbf{r}$  cuando viaja una distancia  $ds$  en la dirección  $\hat{s}$ ;  $\Omega$  ángulo sólido,  $\lambda$  representa la longitud de onda,  $\beta_{\lambda}$  el coeficiente volumétrico de extinción que describe la atenuación de la intensidad de radiación en la dirección  $\hat{s}$ , y se define como la suma del coeficiente volumétrico de dispersión,  $\sigma_{\lambda}$ , y el coeficiente de absorción,  $\kappa_{\lambda}$ , es decir:

$$\beta = \sigma_{\lambda} + \kappa_{\lambda} \quad (11)$$

Estos coeficientes son función de las variables de estado (tales como temperatura y presión), de la longitud de onda de la radiación, del tipo de catalizador, de las propiedades físicas y la concentración de catalizador. También es importante mencionar el coeficiente de dispersión de albedo,  $\omega$ , que es la fracción de radiación dispersada en el medio de reacción, y se define como [14]:

$$\omega = \sigma / \beta \quad (12)$$

$p(\Omega' \rightarrow \Omega)$  es la función de fase con la cual se puede modelar la redistribución de la radiación después del fenómeno de dispersión [22,41]. Algunos de los modelos empleados para la función de fase son los siguientes [42]:

A) Función de fase isotrópica. La dispersión no depende de la dirección:

$$p(\Omega' \rightarrow \Omega) = 1 \quad (13)$$

B) Función de fase para partículas con reflexión difusa: La dispersión es dependiente de la dirección. Los fotones tienen mayor probabilidad de moverse hacia atrás. Su expresión está dada por la ecuación (14) donde  $\theta_0$  es el ángulo formado por la radiación incidente y la radiación dispersada:

$$p(\theta_0) = \left(\frac{8}{3\pi}\right) (\text{sen}\theta_0 - \theta_0 \cos\theta_0) \quad (14)$$

C) Función de fase para partículas con reflexión especular: las partículas reflejan la radiación en forma especular generando una función de fase altamente dependiente de la dirección (anisotrópica), los fotones tienen mayor probabilidad para moverse hacia adelante. Este fenómeno está descrito por la ecuación (15), en la que  $\rho'\theta_0$  es la reflectividad especular direccional y  $\rho$  es la reflectividad hemisférica:

$$p(\theta_0) = \rho'\theta_0/\rho \quad (15)$$

D) Función de fase propuesta por **Henye y Greenstein** (HG):

$$p(\Omega' \rightarrow \Omega) = \left(\frac{1}{4\pi}\right) (1 - g^2)/(1 + g^2 - 2g\cos\theta)^{\frac{3}{2}} \quad (16)$$

Donde  $g$  es el factor asimétrico de la distribución de la dispersión de la radiación. El parámetro  $g$  puede estar en un intervalo de  $-1 < g < +1$  considerando de esta manera el intervalo de la dispersión completamente hacia atrás y la dispersión completamente hacia adelante. Cuando  $g=0$  se dice que es una dispersión isotrópica [12]. En la Figura 5 se muestran las funciones de distribución de probabilidad de dispersión en función del ángulo de dispersión  $\theta$  en coordenadas polares para diferentes valores de  $g$ . En esta Figura se muestra que la función de fase puede modelar la dispersión completamente hacia atrás, hacia adelante y la dispersión isotrópica, empleando una expresión matemática simple. Debido a lo anterior, en esta investigación se decidió emplear esta función de fase para modelar los fenómenos de dispersión dentro del reactor fotocatalítico. Para realizar la simulación del campo de radiación dentro de un reactor fotocatalítico, es importante tener una estimación adecuada de valores de  $g$ .

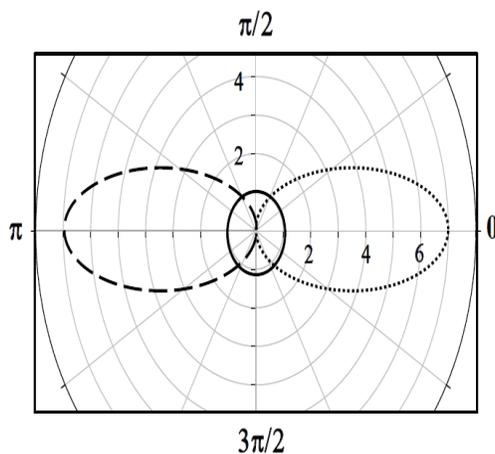


Figura 5. Función de fase de  $H - G$  para  $g = 0$  (línea sólida),  $g = -0.5$  (línea cortada)  $g = +0.5$  (línea punteada) [12]

- **Modelo de la emisión de la radiación**

En este modelo se considera que la emisión de fotones tanto en la posición axial y la posición sobre la circunferencia de la lámpara se presentan de manera aleatoria. Es decir, todos los fotones tiene la misma probabilidad de ser emitidos desde cualquier punto sobre la lámpara en particular. El número de fotones emitidos por la fuente de radiación está relacionado con la potencia de emisión de radiación de la fuente y de la longitud de onda [11]. La emisión de la radiación de la lámpara es modelada empleando el modelo de fuente de emisión esférica lineal (LSSE). En este modelo la lámpara es considerada como una fuente lineal. En cada punto de esta línea se considera que la emisión de la radiación ocurre en todas las direcciones de manera isotrópica. En el caso de reactores anulares, se considera que no hay absorción, dispersión o emisión de la luz en el espacio entre la lámpara y el radio interno del ánulo. En la Figura 6 se muestra una representación del espacio de reacción en un reactor anular, junto con la nomenclatura empleada para el modelo de emisión de fotones.

De acuerdo con este modelo la intensidad de la radiación incidente que entra en la pared interna del ánulo del reactor puede ser escrita como [13]:

$$I_{r,z} = \frac{S_1}{4\pi} \int_{\frac{H-L}{2}}^{\frac{H+L}{2}} \frac{dx'}{r^2 + (z-x')^2} \quad (17)$$

De acuerdo con la Figura 6,  $\eta R$  representa radio interno del ánulo,  $H$  altura del reactor,  $L$  longitud de la lámpara,  $z$  altura adimensional, y  $S_l$  la emisión de la radiación de la lámpara por unidad de tiempo y por unidad de longitud de la lámpara:

$$S_1 = 2\pi r_1 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{w,\lambda} d\lambda = 2\pi r_1 \left( \frac{\lambda W}{h \cdot c \cdot N_A} \right) \quad (18)$$

Donde  $W$  representa la Potencia de la lámpara en watts,  $h$  constante de Plank en J•s,  $c$  velocidad de la Luz en m/s, y  $N_A$  número de Avogadro. Por lo tanto, la radiación incidente entrando al interior de la pared se calcula integrando la ecuación (17), desde  $r=0$  (centro de la lámpara); hasta  $r = \eta R$  (pared interna del ánulo), con lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$I_{r,z} = \frac{S_1}{4\pi\eta R} \left\{ \arctan \left[ \frac{(2z - H + L)}{2\eta r} \right] - \arctan \left[ \frac{(2z - H + L)}{2\eta r} \right] \right\} \quad (19)$$

La ecuación (19) describe la emisión de fotones sobre la superficie de la lámpara. Esta ecuación muestra que la intensidad de fotones en la pared interior del ánulo no es uniforme a lo largo de la dirección  $z$ . La ecuación (18) considera únicamente los fotones emitidos por la lámpara y por lo tanto no incluye la radiación debida al efecto de dispersión que tiene lugar dentro del espacio de reacción.

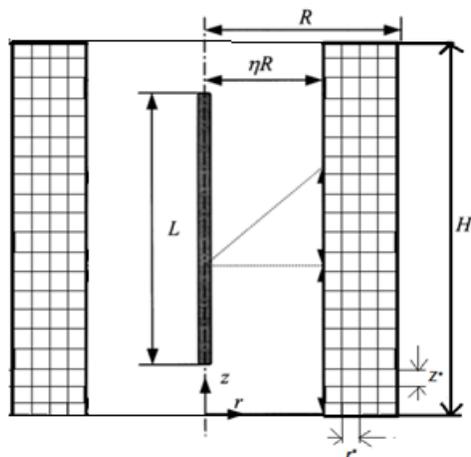


Figura 6. Geometría del reactor fotocatalítico [13]

- **Modelos de absorción y dispersión de la radiación**

La RTE es una ecuación integro–diferencial que es difícil de resolver analíticamente, lo cual se puede lograr únicamente bajo ciertas consideraciones y situaciones simplificadas.

Además, debe considerarse que en los sistemas fotocatalíticos, la distribución de la intensidad de radiación es función de:

- a) Tipo de lámpara
- b) Geometría del reactor
- c) Tipo de catalizador
- d) Concentración del catalizador
- e) Tamaño de partícula de catalizador
- f) Naturaleza de las paredes del reactor (paredes con alta reflectancia, paredes con reflectancia especular y difusa, paredes no reflejantes)
- g) Velocidad de flujo
- h) Velocidad de agitación
- i) Longitud de onda de la radiación.

Por tal motivo, la resolución analítica de la distribución de la intensidad de radiación es muy compleja para ser obtenida analíticamente. En forma alternativa, es viable emplear métodos numéricos computacionales o métodos analíticos altamente simplificados. A continuación se hace una revisión de los métodos más empleados para modelar el proceso de absorción y dispersión de la radiación.

***Métodos de dos y seis flujos de la radiación:*** Estos modelos permiten una estimación analítica de la velocidad volumétrica de absorción de fotones en cada punto del reactor y toma en cuenta la absorción y la dispersión de fotones. La consideración principal del modelo es que los fotones son absorbidos o dispersados, al chocar con una partícula, y la dispersión sigue a través de las dos direcciones radiales en el caso del Modelo de Dos Flujos y en las seis direcciones del eje cartesiano para el Modelo de Seis Flujos. El desarrollo, validación y metodología se encuentran reportados en la bibliografía [14,15,24].

***Método de Montecarlo:*** Los métodos de Montecarlo abarcan una colección de técnicas estadísticas que permiten obtener soluciones de problemas matemáticos o físicos por medio de pruebas aleatorias repetidas. En la práctica, las pruebas aleatorias se sustituyen por resultados de ciertos cálculos realizados con números aleatorios. El método de Montecarlo se emplea para resolver la RTE de manera indirecta. En este método se trazan las

trayectorias de los fotones desde que son emitidos por la fuente, hasta que los fotones son absorbidos, dispersados por las partículas de catalizador o son dispersados fuera del medio de reacción. Para tal efecto, en primer lugar es necesario conocer las propiedades ópticas del catalizador. En segundo lugar, se deben establecer las condiciones frontera, que describen como se recibe la luz procedente de la fuente de radiación y como interactúa la radiación con las paredes externas del reactor [12]. De acuerdo con esta metodología, los procesos de emisión, dispersión y absorción en cada punto del medio de reacción son determinados como eventos aleatorios. Las propiedades ópticas del catalizador y la función de fase determinan la probabilidad de que ocurran dichos eventos. En el proceso de fotocatalisis se presenta una cantidad múltiple de eventos de dispersión, debido a la topografía de las partículas de catalizador. El parámetro que describe la dirección de los eventos de dispersión es la función de fase,  $p(\Omega \rightarrow \Omega')$ . Este parámetro da la probabilidad de que el fotón sea dispersado de una dirección  $\Omega$  hasta una dirección  $\Omega'$ . Por lo tanto la elección adecuada de la función de fase es un paso muy importante para realizar el método de Montecarlo. Dicha función debe ser lo suficientemente simple para no incrementar demasiado el tiempo de resolución computacional, pero al mismo tiempo lo suficientemente robusta para describir de forma realista los fenómenos de dispersión de los fotones. Una de las funciones de fase que es empleada por varios autores es la función de Henyey–Greenstein (HG), definida por la ecuación (9) [11,12,43]. Dicha función es capaz de reproducir las probabilidades de los eventos de dispersión en un amplio intervalo. Una vez que el fotón es emitido desde la fuente, este puede ser absorbido por la partícula del semiconductor (evento que está determinado por un número aleatorio y por el coeficiente de absorción). Si el fotón es absorbido, se debe considerar un nuevo fotón, emitido con una nueva dirección aleatoria. Por otro lado, si el fotón no es absorbido, es dispersado y puede alcanzar las paredes del reactor. Una vez que el fotón alcanza este punto, el siguiente evento estará determinado por las características de la pared del reactor ya sean paredes reflejantes o paredes absorbentes. En la Figura 7 se muestra una representación de diversos eventos de dispersión o absorción de fotones.

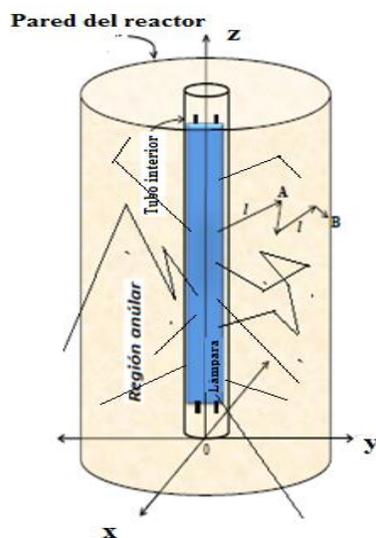


Figura 7. Representación gráfica de las trayectorias de los eventos de dispersión y absorción de los fotones [11]

El método de Montecarlo puede ser empleado con diferentes geometrías del reactor fotocatalítico. Tiene el inconveniente de requerir una cantidad suficientemente grande de fotones a fin de obtener resultados adecuados. Idealmente, el número de fotones empleados debe de ser el número total de fotones que son emitidos desde la fuente; sin embargo, esto demanda un gran esfuerzo computacional, por lo que se emplea una cantidad mucho menor de fotones para realizar el modelado.

En diferentes investigaciones [12,43], se ha empleado el método de Montecarlo y técnicas de optimización de funciones para evaluar de manera computacional los coeficientes de absorción y dispersión de la radiación. La idea general consiste en tener un valor experimental de alguna variable  $I_{exp}$ , la cual es la intensidad de radiación que detecta el sensor después de que la radiación atravesó una solución de catalizador contenida en una celda de cuarzo de 1 cm. Proponer valores de los coeficientes a determinar y emplear el método de Montecarlo para obtener una Intensidad de radiación  $I_{calc}$  con esos valores. Mediante las técnicas de optimización se ajustan los valores propuestos de los coeficientes hasta que los valores de  $I_{calc}$  e  $I_{exp}$  concuerden adecuadamente. En este trabajo de investigación se empleó el método de Nelder – Mead para optimización de funciones acoplado al método de Montecarlo para la estimación de los coeficientes ópticos y el factor asimétrico de la función de fas de HG.

**Algoritmo simplex de Nelder – Mead:** Es un método de optimización de funciones. Se empleó en este trabajo, acoplado con el método de Montecarlo para estimación de parámetros ópticos. Es un método de búsqueda directa para la minimización sin restricciones de funciones multidimensionales. Este algoritmo se ha convertido en uno de los métodos más populares para la optimización no lineal sin restricciones, especialmente en el campo de la química, ingeniería química y la medicina. El método Nelder-Mead trata de minimizar una función escalar no lineal de  $n$  variables usando sólo valores de la función, sin obtener ninguna información de la derivada (ni implícita ni explícitamente). En este caso, se trabajó en un espacio bidimensional, y dados tres puntos cualesquiera, el simplex está formado por un triángulo de vértices dichos puntos. Cada iteración de este método comienza con un simplex, especificado por sus  $n+1$  vértices y los valores de la función asociados. Tras calcular uno o más puntos de prueba y evaluar la función en dichos puntos, la iteración dará como resultado un nuevo símplex, de tal manera que los valores de la función en los vértices satisfagan de alguna forma una condición de descenso con respecto al símplex anterior. Este algoritmo tiene la ventaja de experimentar grandes mejoras durante las primeras iteraciones, lo que lo hace muy útil para procesos donde se pretende encontrar valores de parámetros que mejoren el rendimiento de un proceso. Además, el método Nelder – Mead requiere menos evaluaciones de la función que otras alternativas (métodos de optimización basados en derivadas o pendientes), haciéndolo un método ideal en aquellas aplicaciones donde la evaluación de la función sea difícil o consuma mucho tiempo, tal como es el caso de evaluar el valor de la función por el método de Montecarlo.

### 1.2.6. Modelo cinético de reacción fotocatalítica

La velocidad de degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos es función de la concentración inicial de reactivo, de la carga de catalizador y del campo de radiación. Esto se puede expresar como:

$$r_{FTC} = f(C_{A0})g(LVREA) \quad (20)$$

Donde  $r_{FTC}$  es la velocidad de degradación fotocatalítica,  $f(C_{A0})$  es función de la concentración inicial de reactivo y  $g(LVREA)$  es la función que describe la dependencia de la velocidad de degradación fotocatalítica con la velocidad volumétrica local de absorción de energía, la cual a su vez es función de la carga de catalizador. Para describir  $f(C_{A0})$  es

posible emplear un modelo de potencia, el cual es aceptado cuando la absorción del reactivo sobre la superficie de catalizador es despreciable. Cuando esta absorción no es despreciable se pueden emplear modelos del tipo Langmuir – Hinselwood y Hougen y Watson. Para describir la función  $g(LVREA)$  es necesario describir el campo de radiación por alguno de los modelos de absorción y dispersión de la radiación, en este trabajo se modeló el campo de radiación con el método de Montecarlo.

### **1.3. Planteamiento del problema**

Para mejorar el proceso fotocatalítico se puede emplear la simulación computacional combinada con el diseño de experimentos, buscando que el proceso sólo esté limitado por su cinética inherente y no por los efectos de la transferencia de masa, calor o su hidrodinámica. Es importante lograr que al manipular variables como la concentración de catalizador, dimensiones o concentración inicial de reactivo, se puedan evitar zonas donde la irradiación no sea efectiva. En este trabajo de investigación se busca encontrar mediante simulación y técnicas estadísticas las condiciones más adecuadas de proceso que potencialicen el rendimiento del reactor y promover los efectos sinérgicos de dichas condiciones.

### **1.4. Justificación**

La Ingeniería Química busca el mejor aprovechamiento de las materias primas y la energía, generar procesos seguros y amigables con el ambiente. Una de las preocupaciones más importantes en materia del medio ambiente es emplear procesos que sean capaces de eliminar compuestos tóxicos persistentes en los efluentes de aguas contaminadas y los procesos fotocatalíticos son una tecnología eficiente para este propósito. Sin embargo, el diseño y escalado de los reactores fotocatalíticos aún no es del todo claro. El objetivo de este proyecto consiste en emplear las herramientas computacionales y el diseño de experimentos para establecer las condiciones que potencialicen el proceso fotocatalítico, buscando maximizar los procesos sinérgicos de diversos parámetros como la velocidad de agitación, la potencia de la lámpara, las características del catalizador sobre la conversión en reacciones fotocatalíticas. Al realizar el modelado y simulación se facilitará el estudio de reactores fotocatalíticos, determinando los valores más adecuados de cada parámetro

estudiado que en su conjunto generan las condiciones en las cuales el rendimiento del reactor es el óptimo, lo cual contribuirá a comprender mejor los factores de escalamiento para este tipo de reactores.

### **1.5. Hipótesis**

La simulación computacional de un reactor fotocatalítico, empleando un modelo matemático donde estén acoplados los balances de materia, el campo de radiación, la cinética de reacción y la hidrodinámica, permitirá encontrar las condiciones para potenciar el proceso fotocatalítico y minimizar las resistencias provocadas por los procesos de transferencia de radiación o masa.

### **1.6. Objetivo General**

Realizar la degradación fotocatalítica de un Fármaco para obtener el modelado y simulación del reactor fotocatalítico y hacer un análisis multifactorial del proceso.

### **1.7. Objetivos específicos**

1. Caracterizar óptica y estructuralmente un catalizador de óxidos Mixtos de Magnesio, Zinc y Aluminio obtenido por calcinación de un compuesto tipo Hidrotalcita.
2. Determinar experimentalmente los coeficientes de extinción, absorción y dispersión de la radiación del catalizador de óxidos mixtos.
3. Diseñar y Construir un reactor fotocatalítico cilíndrico a escala de laboratorio cuyas características son: agitación mecánica, con la lámpara UV montada en el eje axial del reactor, operación en régimen transitorio.
4. Realizar el estudio experimental de la velocidad de reacción fotocatalítica de la degradación del fármaco, para determinar qué impacto tiene sobre la conversión el tipo de catalizador ( $\text{TiO}_2$ , Hidrotalcita sin calcinar, óxidos mixtos), la concentración de catalizador, concentración inicial de reactivo, potencia de la lámpara y la velocidad de agitación.
5. Determinar la cinética de degradación fotocatalítica del fármaco de estudio.
6. Determinar la cinética de degradación fotocatalítica.

7. Realizar la evaluación computacional del campo de radiación asumiendo que existe una competencia de absorción de fotones entre el catalizador y la molécula del fármaco estudiado.
8. Generar la simulación en Comsol Multiphysics® y programación en Matlab y comprobar el modelo matemático con base en los datos experimentales obtenidos previamente.
9. Encontrar los valores óptimos de cada parámetro que potencialicen el proceso

## Capítulo 2

- Metodología

## Capítulo 2. Metodología

### 2.1. Dispositivo empleado para la degradación fotocatalítica de paracetamol

La degradación fotocatalítica del Paracetamol se realizó experimentalmente en un reactor de vidrio, cilíndrico, con un volumen de reacción de 30 mL, con agitación mecánica de 300 rpm. Se empleó una lámpara que emite radiación con una longitud de onda de 254 nm, colocada en el eje axial del reactor, en contacto con la solución reaccionante. En la Tabla 1 se muestran las características del sistema de reacción y en Figura 8 se muestra un esquema del reactor empleado.

Tabla 1. Características del sistema de reacción

Características de la Lámpara	
Potencia	8 W
Intensidad de radiación emitida promedio	166 W/m <sup>2</sup>
Longitud	0.23 m
Diámetro	0.01 m

Características del Reactor	
Longitud	0.11 m
Diámetro externo	0.03 m

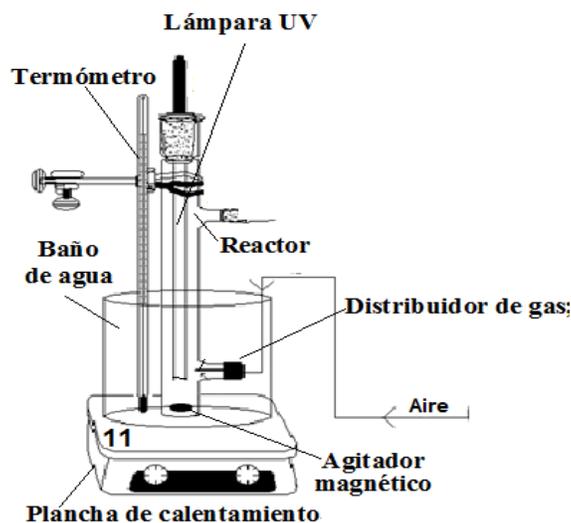


Figura 8. Reactor fotocatalítico

La temperatura se mantuvo constante a 20°C. La solución de Paracetamol (Sigma-Aldrich) fueron preparadas empleando agua desionizada en concentraciones de 10, 20, 50 y 100 mg/L. Como catalizador se empleó TiO<sub>2</sub> DP25 comercial así como otros catalizadores sintetizados en otras investigaciones del grupo de trabajo de Ingeniería de Reactores del

Centro Conjunto Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEM - UNAM. En la Tabla 2 se muestran los catalizadores empleados en esta investigación.

*Tabla 2. Catalizadores empleados para la degradación fotocatalítica de paracetamol*

Catalizador	Composición
TiO <sub>2</sub> Comercial	TiO <sub>2</sub> DP25 comercial
Óxidos mixtos Mg – Zn – Al	5% (peso) de Zn
Óxidos mixtos Zn – Al	5% (peso) de Zn
TiO <sub>2</sub> – W	3% (peso) de W
TiO <sub>2</sub> – Mo	3% (peso) de Mo

Los óxidos mixtos Mg-Zn-Al y Zn-Al se obtuvieron calcinando compuestos tipo hidrotalcita a temperaturas de 500°C por 6 hr. La concentración de catalizador empleada fue en un intervalo de 0 a 400 mg/L. A diferentes intervalos de tiempo se tomaron alícuotas de 500 µL, las cuales fueron centrifugadas por 20 min a una velocidad de 10000 rpm, para remover el catalizador previo a su análisis. Las muestras, posteriormente fueron filtradas empleando filtros de jeringa con un tamaño de poro de 0.45 µm. El volumen total de las muestras retiradas fue menor al 10% del volumen total de reacción. La concentración de Paracetamol con respecto al tiempo fue analizada por mediciones de absorbancia empleando un espectrofotómetro Perkin–Elmer modelo Lambda 25 UV/vis y mediante un cromatografo de líquidos de alta resolución Shimadzu, equipado con una columna C18, la fase móvil fue una solución metanol–agua en una relación 30:70 (v/v) con un flujo de fase móvil de 1 ml/min y las muestras se analizaron por 10 min.

## **2.2.Descripción del campo de radiación empleando el método de Montecarlo**

Para este método, el espacio de reacción debe de ser dividido en pequeñas celdas o elementos diferenciales, y se calcula el número de eventos de absorción que ocurren en cada elemento de volumen. Los pasos a seguir son detallados por Moreira [11,12]. En la Figura 9 se muestra un diagrama de bloques general de la metodología seguida con el modelo de absorción de la radiación mediante el método de Montecarlo.

### 2.3. Estimación de propiedades ópticas

Para determinar el campo de radiación dentro de un reactor fotocatalítico es necesario contar con una estimación de las propiedades ópticas de los catalizadores empleados y de la molécula a degradar. Las propiedades ópticas necesarias son: coeficiente volumétrico de absorción de la radiación,  $\kappa$ ; coeficiente volumétrico de dispersión de la radiación,  $\sigma$ ; el coeficiente de extinción de la radiación,  $\beta$ , el cual se define como  $\beta = \sigma + \kappa$ ; y la función de fase,  $p(\Omega' \rightarrow \Omega)$ .

El coeficiente de extinción se puede determinar de manera experimental. Sin embargo no existe una metodología experimental que permita la determinación de los coeficientes de absorción, dispersión y de la función de fase. Por tal motivo, se empleó el Método de Nelder Mead para optimización de parámetros y mediciones radiométricas experimentales para determinar estos coeficientes. El campo de radiación se modeló con la función de fase de HG (ecuación 9), con la cual se obtuvo una estimación del coeficiente asimétrico  $g$ , el cual nos indica si la distribución de la radiación es isotrópica ( $g = 0$ ), tiende ser hacia atrás ( $g = -1$ ) o tiende ser hacia adelante ( $g = 1$ ).

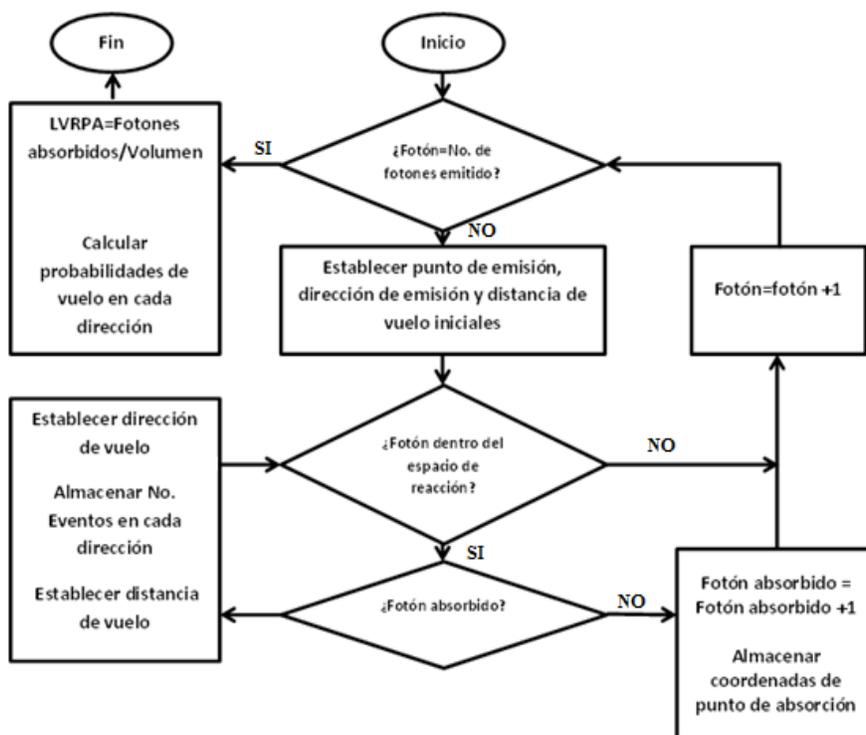


Figura 9. Diagrama de Flujo para el método de Montecarlo

### 2.3.1. Coeficiente de extinción de la radiación $\beta$

Para determinar el coeficiente de extinción de la radiación se realizaron mediciones de espectrofotometría UV-vis, empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 25 UV/vis acoplado con esfera de integración. Se obtuvieron los espectros de transmitancia difusa en la región del UV para distintas soluciones de catalizador. La concentración de catalizador se analizó en un intervalo de 0 a 1000 mg/L, con un intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm. Las soluciones preparadas con la concentración deseada se mantuvieron bajo agitación constante y posteriormente se sometieron a agitación por ultrasonido para asegurar la completa dispersión de las partículas de catalizador en la muestra. Los valores de transmitancia difusa obtenidos se transformaron a absorbancia mediante la siguiente expresión [43]:

$$A = \beta l = \beta^* C_i l = -\log(T) \quad (21)$$

Donde  $T$  es la transmitancia difusa, y  $l$  es la longitud de la celda (0.01 m). El coeficiente de extinción específico (por unidad de concentración de catalizador)  $\beta^*$ , se obtuvo por regresión lineal estándar a la gráfica de  $-\log(T)/l$  contra la concentración de catalizador,  $C_{cat}$ . La pendiente de la recta obtenida representa el coeficiente de extinción específico. En la Figura 9 se muestra un diagrama de bloques para el cálculo del coeficiente de extinción específico.

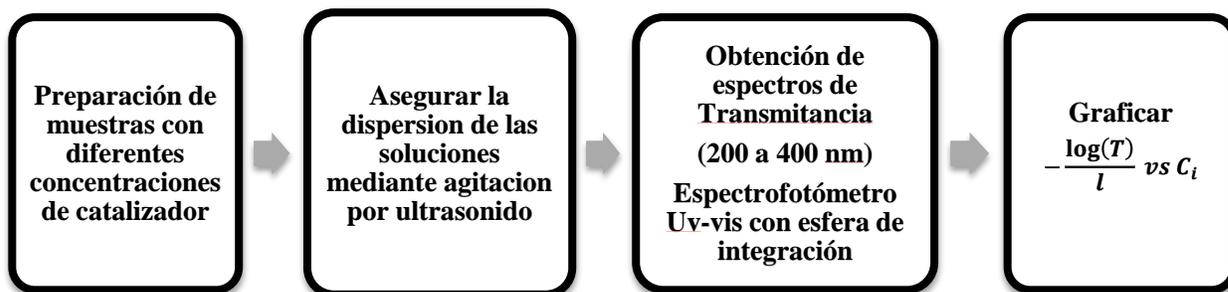


Figura 10. Diagrama de bloques para determinación de coeficiente de extinción específico

### 2.3.2. Función de fase y coeficientes de absorción y dispersión de la radiación

Para obtener los coeficientes de absorción y dispersión de la radiación así como la función de fase que describe las direcciones de dispersión de la radiación se emplearon mediciones radiométricas experimentales y el método de Montecarlo acoplado a el método de optimización de funciones de Nelder – Mead. Los valores de  $I_{exp}$  se obtuvieron con

mediciones radiométricas mediante un radiómetro UVx equipado con un sensor calibrado a 250 nm para estimar la intensidad de radiación que se puede transmitir a través de una solución de catalizador de concentración conocida. Las soluciones de catalizador de diferentes concentraciones fueron colocadas en una celda de cuarzo, la cual se instaló entre la lámpara y el sensor del radiómetro tal como se muestra en la Figura 11.

La idea general consiste en tener un valor experimental de alguna variable  $I_{exp}$ , proponer valores de los coeficientes a determinar y emplear el método de Montecarlo para obtener una  $I_{calc}$  con esos valores. El método de Montecarlo se empleó para cuantificar los eventos de absorción y dispersión de los fotones dentro del espacio de reacción y también el número de fotones que son capaces de impactar el área del sensor, mostrada en la Figura 11. En la Figura 12 se muestra un diagrama de bloques del modelo de Montecarlo modificado para cuantificar la  $I_{Exp}$ .

Para cada concentración de catalizador se tiene una lectura experimental de  $I_{exp}$ . Estos valores son alimentados a un programa que puede acoplar los métodos de Nelder Mead y el de Montecarlo. El proceso inicia proponiendo tres estimaciones de la probabilidad de absorción de la radiación, la cual se define como:

$$P_{abs} = \frac{\kappa}{\beta} \quad (22)$$

Los valores se eligen arbitrariamente sabiendo que esta probabilidad de absorción puede tomar valores entre 0 y 1. También se proponen de manera arbitraria tres valores del factor asimétrico de la función de HG, los cuales deben estar comprendidos entre -1 y 1, evitando usar los valores extremos. Posteriormente, con estos tres pares de valores se emplea el método de Montecarlo para obtener tres valores de la intensidad de radiación que impacta el área del sensor del radiómetro,  $I_{calc}$ . Después, mediante las técnicas de optimización del método de Nelder Mead, se ajustan los valores propuestos de los coeficientes hasta que los valores de  $I_{calc}$  e  $I_{exp}$  concuerden adecuadamente; es decir, el cuadrado de la diferencia del valor experimental y el calculado no debe exceder una tolerancia, la cual en este trabajo se estableció con un valor de  $1 \times 10^{-5}$ . Una vez que se cumple esta condición, los valores obtenidos de la probabilidad de absorción y del factor asimétrico de la función de fase de HG son los valores buscados. Las propiedades ópticas, se calculan como:

$$\kappa = \beta P_{Abs} \quad (23)$$

$$\sigma = \beta - \kappa \quad (24)$$

En la Figura 13 se muestra un diagrama de bloques que describe la metodología seguida para obtener el valor de los coeficientes de absorción y dispersión de la radiación y una estimación del factor asimétrico de la función de fase de HG.

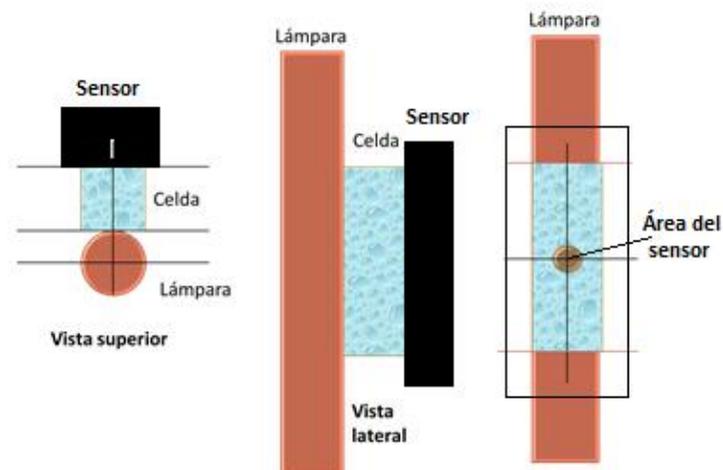


Figura 11. Dispositivo empleado para realizar mediciones radiométricas a diferentes concentraciones de catalizador

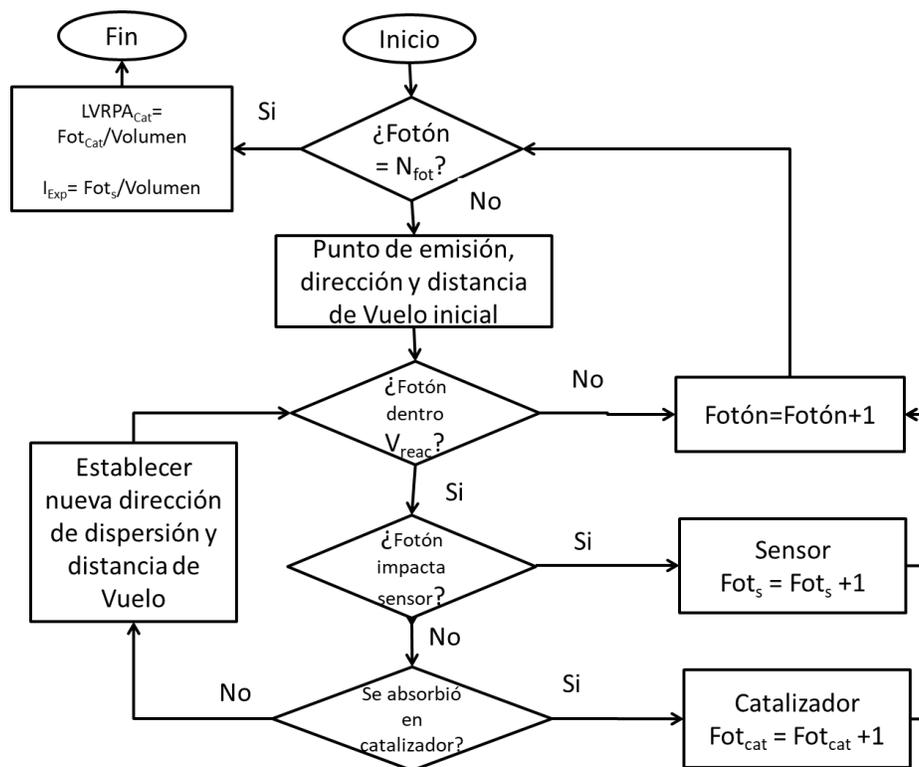


Figura 12. Diagrama de flujo del Modelo de Montecarlo para cuantificar  $I_{Exp}$

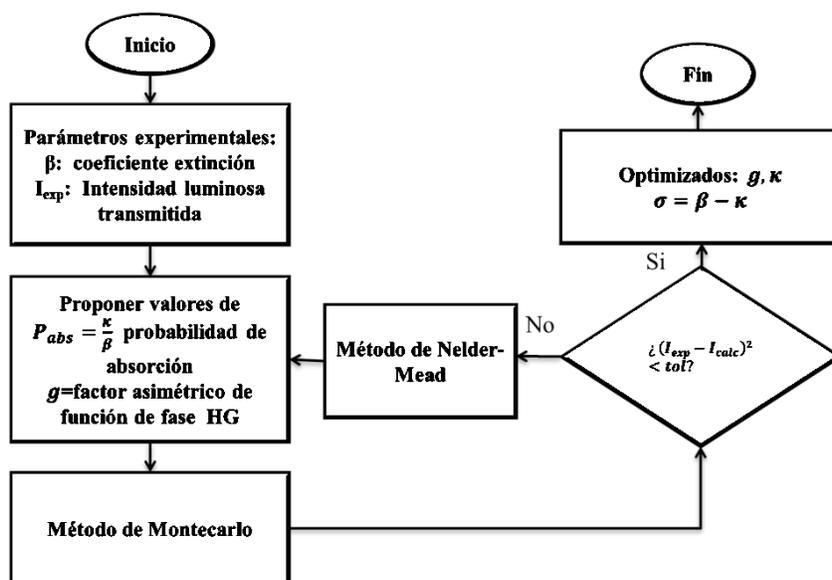


Figura 13. Diagrama de bloques para la estimación de los coeficientes de absorción y dispersión de la radiación y el factor de fase de la función de HG.

### 2.3.3. Cálculo de energía de Ancho de banda, $E_{BG}$

Para obtener la energía de ancho de banda, ( $E_{BG}$ ) se realizaron mediciones de reflectancia difusa UV/vis de polvos, empleando un espectrofotómetro Perkin–Elmer modelo Lambda 25 UV/vis acoplado con esfera de integración. El intervalo de longitudes de onda analizado fue de 200 a 400 nm. La energía de ancho de banda se determinó empleando la ecuación de Kubelka Munk, la cual se encuentra dada por la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (25)$$

Donde  $R$  representa la reflectancia difusa. Una vez calculados los valores de  $F(R)$ , se debe calcular la energía asociada a cada longitud de onda, mediante la siguiente ecuación:

$$E_{BG} = \frac{hc}{\lambda} \quad (26)$$

Donde  $h$  y  $c$  son la constante de Planck y la velocidad de la luz, respectivamente. Posteriormente se realiza una gráfica de  $(F(R)E_{BG})^2$  contra  $E_{BG}$ , en la cual la intersección de la zona de mayor pendiente con el eje x representa la energía de ancho de banda.

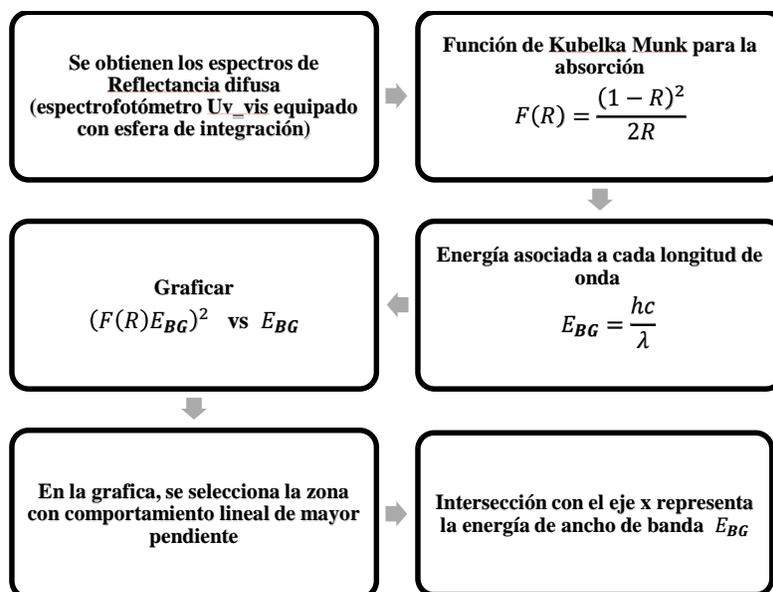


Figura 14. Diagrama de bloques para la determinación de energía de ancho de banda

## 2.4. Modelo Cinético

La velocidad de degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas es función de la concentración inicial de reactivo y de la radiación absorbida. La velocidad global de degradación fotocatalítica se debe a la degradación debida a la fotólisis y la fotocátalisis. En la literatura, diversos estudios sobre la degradación fotocatalítica de paracetamol han demostrado que la velocidad de degradación se ajusta a una cinética de pseudo – primer orden de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[Pam]}{dt} = k_{Ap}[Pam] \quad (27)$$

Sin embargo, este tipo de ecuaciones no permiten estudiar el efecto que tienen parámetros como las dimensiones del reactor, concentración de catalizador y de reactivo o la potencia de la lámpara sobre la conversión. Por este motivo se planteó un modelo que permita dilucidar la contribución de cada uno de los factores analizados, sobre la conversión.

### 2.4.1. Modelo cinético de fotólisis

La fotólisis incluye dos fenómenos principales que son:

1. Degradación por fotólisis directa: se produce por el rompimiento de enlaces en la molécula debido a la absorción de fotones por parte de la misma. Esta velocidad es

directamente proporcional a la capacidad de la molécula para absorber fotones, la cual está dada por la ley de Lambert – Beer.

$$r_{FD} = -\frac{d[Pam]}{dt} = k_{f1}(\text{radiación absorbida})[Pam] = k_{f1} \left( I_0(1 - 10^{-\beta[Pam]l}) \right) [Pam] \quad (28)$$

2. Degradación por fotólisis indirecta: se produce por la formación de especies oxidantes cuando especies cromóforas diferentes a la molécula o a las partículas de catalizador, absorben radiación. Estas especies incluyen al oxígeno disuelto o carbonatos. La velocidad de degradación por fotólisis indirecta se debe a la radiación no absorbida por la molécula; es decir, a la radiación transmitida. Aplicando la ley de Lambert – Beer se obtiene:

$$r_{FI} = -\frac{d[Pam]}{dt} = k_{f2}(\text{radiación transmitida})[Pam] = k_{f2} \left( I_0(10^{-\beta[Pam]l}) \right) [Pam] \quad (29)$$

Por lo tanto, la velocidad global debida a la fotólisis se puede expresar como:

$$r_{FOT} = r_{FD} + r_{FI}$$

$$-\frac{d[Pam]}{dt} = k_{f1} \left( I_0(1 - 10^{-\beta[Pam]l}) \right) [Pam] + k_{f2} \left( I_0(10^{-\beta[Pam]l}) \right) [Pam] \quad (30)$$

Reordenando se obtiene:

$$r_{FOT} = -\frac{d[Pam]}{dt} = I_0 \left( k_{f1} + (k_{f2} - k_{f1})(10^{-\beta[Pam]l}) \right) [Pam] \quad (31)$$

$$r_{FOT} = -\frac{d[Pam]}{dt} = I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]l})[Pam] = k_{FOT}[Pam] \quad (32)$$

Donde

$$\alpha_1 = k_{f1} \text{ y } \alpha_2 = k_{f2} - k_{f1} \quad (33)$$

Para establecer este modelo, se hizo la suposición que la concentración de paracetamol es homogénea en todo el espacio de reacción y que además, el reactor cuenta con un mezclado perfecto.

#### 2.4.2. Modelo cinético de Fotocatálisis

Para establecer el modelo cinético que describe la degradación por fotocatalisis se consideran las semi –reacciones del mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 3. En este modelo cinético se hicieron las siguientes suposiciones:

- La velocidad de producción de pares  $e_{CB}^- + h_{VB}^+$  es proporcional a la velocidad volumétrica de absorción de energía del catalizador.
- La concentración de agua y de oxígeno disuelto se mantiene constantes.
- La molécula de Paracetamol es también directamente degradada debida a la fotólisis y su expresión está dada por el modelo de fotólisis.
- La concentración de paracetamol y de catalizador es homogénea en todo el espacio de reacción.
- El reactor cuenta con un mezclado perfecto.

Tabla 3. Mecanismo propuesto para la degradación fotocatalítica de Paracetamol

Reacción	Expresión cinética
$Semiconductor + hv$ $\rightarrow Semiconductor(e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	$r_{cat} = \Phi LVREA_{Cat}$
$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow \text{Calor}$	$k_{r1}[e_{CB}^-][h_{VB}^+]$
$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$	$k_{r2}[H_2O][h_{VB}^+] = K_{r2}[h_{VB}^+]$
$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$	$k_{r3}[e_{CB}^-][O_2] = K_{r3}[e_{CB}^-]$
$Pam + \cdot OH \rightarrow \text{Productos}$	$k_{r4}[\cdot OH][Pam]$
$Pam + hv \rightarrow \text{Productos}$	$k_{Ap}[Pam]$

Se realizaron los balances de cada especie para obtener la expresión que describe la velocidad de degradación de Paracetamol.

- Balance de Electrones,  $[e_{CB}^-]$

$$\frac{d[e_{CB}^-]}{dt} = \Phi LVREA_{Cat} - k_{r1}[e_{CB}^-][h_{VB}^+] - k_{r3}[e_{CB}^-] \approx 0 \quad (34)$$

$$[e_{CB}^-] = \frac{\Phi LVREA_{Cat}}{k_{r1}[h_{VB}^+] - k_{r3}} \quad (35)$$

- Balance de Huecos,  $[h_{VB}^+]$

$$\frac{d[h_{VB}^+]}{dt} = \Phi LVREA_{Cat} - k_{r1}[e_{CB}^-][h_{VB}^+] - k_{r2}[h_{VB}^+] \approx 0 \quad (36)$$

$$[h_{VB}^+] = \frac{\Phi LVREA_{Cat}}{k_{r1}[e_{CB}^-] - k_{r2}} \quad (37)$$

- Balance de radicales Hidroxilo,  $[\cdot OH]$

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = k_{r2}[h_{VB}^+] - k_{r4}[\cdot OH][Pam] \approx 0 \quad (38)$$

$$[\cdot OH] = \frac{k_{r2}[h_{VB}^+]}{k_{r4}[Pam]} \quad (39)$$

- Balance de Paracetamol,  $[Pam]$

$$\frac{d[Pam]}{dt} = -k_{r4}[\cdot OH][Pam] - k_{FOT}[Pam] = -(k_{r4}[\cdot OH] + k_{FOT})[Pam] \quad (40)$$

Después de realizar los balances se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( k_{FOT} + \frac{\left( \frac{-k_{r2}k_{r3} + \sqrt{k_{r2}k_{r3}\sqrt{4k_{r1}\Phi LVREA_{Cat} + k_{r2}k_{r3}}}}{2k_{r1}} \right)}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (41)$$

Reacomodando la ecuación anterior se llega a

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( k_{FOT} + \frac{\left( \frac{-\frac{k_{r2}k_{r3}}{2k_{r1}} + \frac{k_{r2}k_{r3}}{2k_{r1}} \sqrt{\frac{4k_{r1}\Phi LVREA_{Cat} + 1}{K_{r2}K_{r3}}}}{[Pam]} \right)}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (42)$$

Esta ecuación se puede expresar como

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( k_{FOT} + \frac{\alpha_3(-1 + \sqrt{\alpha_4 LVREA_{Cat} + 1})}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (43)$$

Donde

$$\bullet \quad \alpha_3 = \frac{K_{r2}K_{r3}}{2k_{r1}} \text{ y } \alpha_4 = \frac{4k_{r1}\Phi}{K_{r2}K_{r3}} \quad (44)$$

Por lo tanto, la ecuación que describe la velocidad global de degradación fotocatalítica de paracetamol está dada por:

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]l}) + \frac{\alpha_3(-1 + \sqrt{\alpha_4 LVREA_{Cat} + 1})}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (45)$$

Como se puede observar, esta expresión toma en cuenta el efecto de diversos parámetros sobre la velocidad de reacción. El efecto que tiene la potencia de la lámpara es directamente descrito por  $I_0$ , el efecto de las dimensiones del reactor es descrito por  $l$  y por los valores de  $LVREA_{Cat}$ , el efecto de la concentración de catalizador se ve reflejado en los valores de  $LVREA_{Cat}$  y el efecto de las propiedades ópticas de la molécula a degradar está dado por  $\beta$ .

## **2.5. Estimación de Parámetros Cinéticos y simulación computacional**

La estimación de los parámetros cinéticos que intervienen en las ecuaciones (45) y (32) se realizó mediante regresión no lineal de los datos experimentales al modelo propuesto, empleando el software computacional Wolfram Mathematica 8.0. La simulación computacional se llevó a cabo mediante programas elaborados en lenguaje Fortran donde se acopló el modelo de Montecarlo para describir el campo de radiación con el modelo cinético descrito por la ecuación (45).

## Capítulo 3

- Resultados

## Capítulo 3. Resultados

### 3.1. Modelado del campo de radiación empleando método de Montecarlo

Parte importante del modelado y simulación de reactores fotocatalíticos es la descripción del campo de radiación dentro del reactor, el cual incluye los fenómenos de emisión de fotones por parte de la lámpara, la dispersión y absorción de la radiación debida a las partículas de catalizador, y las interacciones entre la radiación y la molécula a degradar. Para asegurar la validez del modelo de radiación, se compararon los resultados del modelo contra datos de mediciones radiométricas experimentales obtenidas mediante un radiómetro UVx equipado con un sensor calibrado a 250 nm. En la Figura 15 se muestra una comparación de la intensidad de radiación emitida sobre la superficie de la lámpara, en diferentes posiciones  $z$  sobre la longitud de la lámpara, contra los datos calculados empleando el modelo de LSSE y el método de Montecarlo. Se observa que el método de Montecarlo describe adecuadamente la intensidad de radiación emitida.

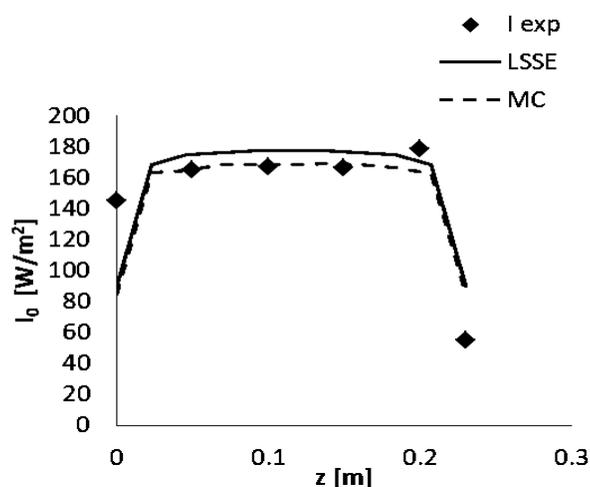


Figura 15. Comparación de los datos experimentales de intensidad de radiación emitida sobre la superficie de la lámpara contra los obtenidos por el modelo de LSSE y el método de Montecarlo

Además, se midió la intensidad de radiación proveniente de la lámpara que alcanza una superficie colocada a 1 cm de la superficie de la lámpara. Para esto se empleó el dispositivo mostrado en la Figura 11 del capítulo anterior. En la Figura 16 se muestra la comparación de los resultados experimentales contra los obtenidos experimentalmente contra los calculados por el modelo de la LSSE y el método de Montecarlo cuando hay una

separación  $\delta = 1$  cm entre la superficie de la lámpara y la superficie irradiada, a diferentes alturas,  $z$ , sobre la longitud de la lámpara. Se observa que bajo estas circunstancias los datos obtenidos con el método de Montecarlo son congruentes con los datos experimentales, por lo cual se considera que el método de Montecarlo establecido es adecuado para simular el campo de radiación dentro del reactor fotocatalítico.

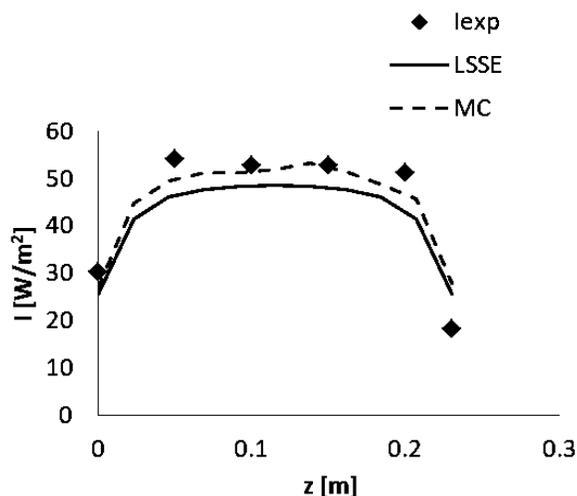


Figura 16. Comparación de los datos experimentales de intensidad de radiación emitida sobre una superficie que se encuentra separada 1 cm de la lámpara contra los obtenidos por el modelo de LSSE y el método de Montecarlo

### 3.2. Cálculo de propiedades ópticas del catalizador

Para realizar el modelado y simulación de reactores fotocatalíticos es importante tener una estimación adecuada de los parámetros ópticos del catalizador y de la molécula a degradar. Las propiedades ópticas analizadas en este estudio fueron los coeficientes de extinción, absorción, dispersión y de albedo; así como la energía de ancho de banda del catalizador.

#### 3.2.1. Coeficiente de extinción específico

El coeficiente de extinción específico se obtuvo mediante mediciones espectrofotométricas de transmitancia difusa, tal como se explica en la sección 2.3.1. En la Figura 17 se muestran los perfiles del logaritmo negativo de la transmitancia a diferentes longitudes de onda para los catalizadores analizados en este trabajo y de la molécula de paracetamol.

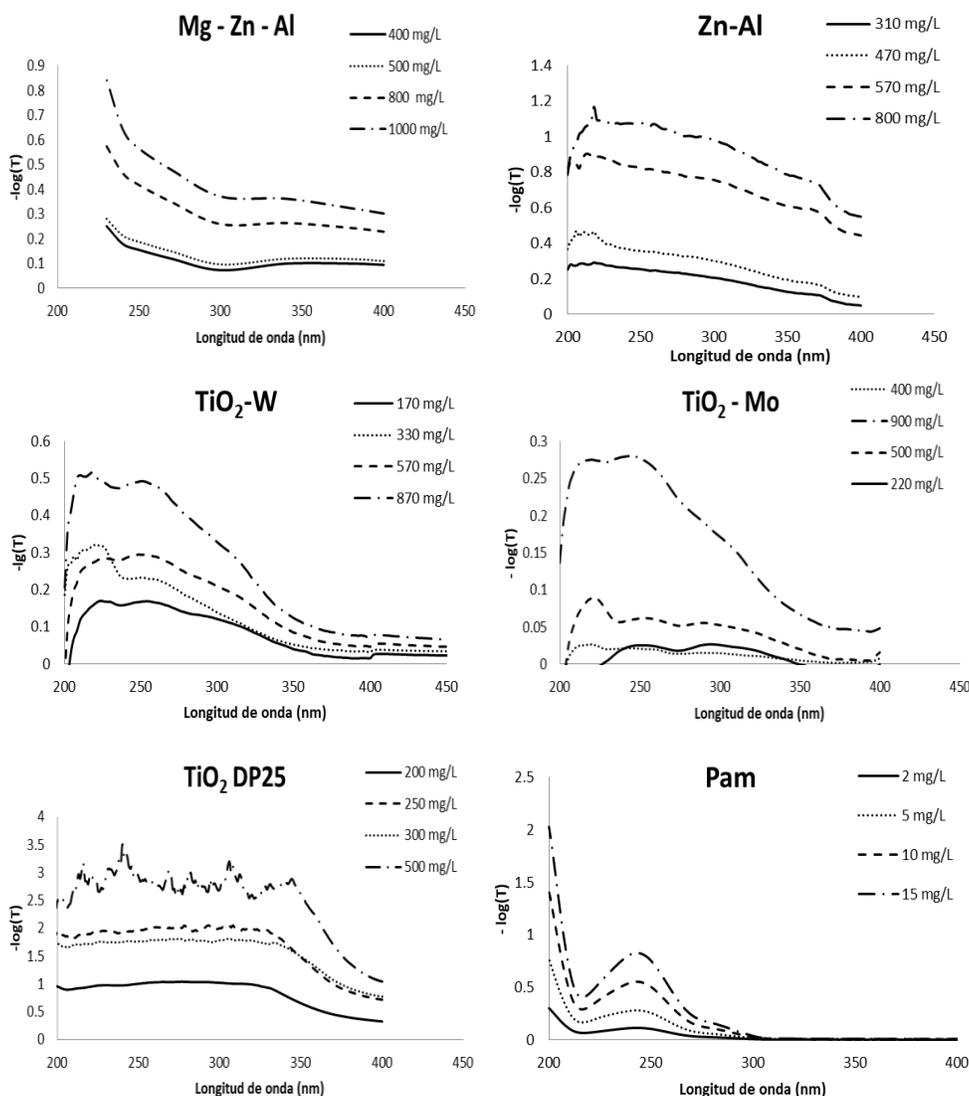


Figura 17. Perfiles de  $-\log(T)$  en función de la longitud de onda a diferentes concentraciones de catalizador para los catalizadores analizados

Con los perfiles de la Figura 17 se obtienen valores  $-\log(T)$  a 254 nm, que es la longitud de onda de trabajo de la lámpara empleada en esta investigación. Estos valores se relacionan con el coeficiente de extinción específico mediante la siguiente expresión:

$$-\log(T) = \beta \cdot C_i \cdot l \quad (46)$$

El coeficiente de extinción específico se obtuvo graficando el  $-\log(T)/l$  contra la concentración de catalizador, tal como se muestra en la Figura 18. En esta gráfica, la pendiente de cada recta representa el coeficiente de extinción específico de cada catalizador.

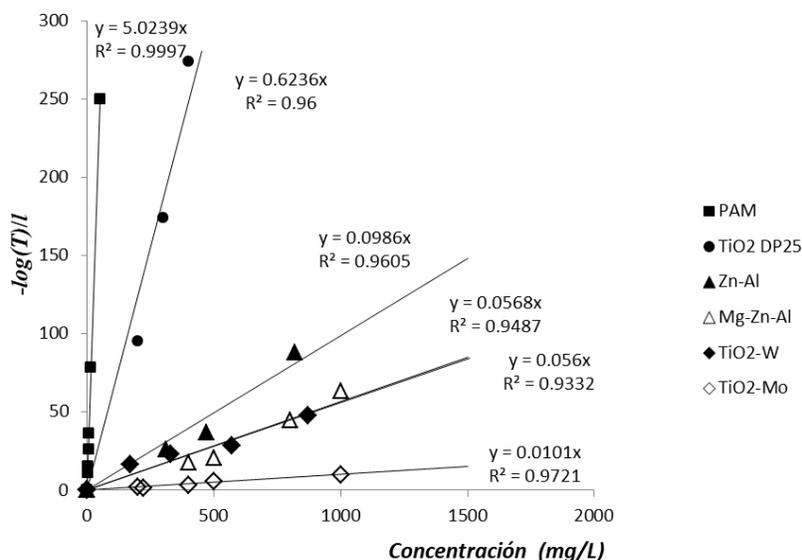


Figura 18. Gráfica de regresión lineal para cálculo de coeficiente de extinción específico de diferentes catalizadores y del Paracetamol

En la Figura 18 se observa que el TiO<sub>2</sub> - DP25 es el catalizador que presenta el mayor coeficiente de extinción específico. Se observa también que el paracetamol tiene un alto coeficiente de extinción, por lo cual su capacidad de absorber fotones es alta, lo que implica que sea susceptible de degradación por fotólisis y de modificar el campo de radiación dentro del reactor fotocatalítico. Por lo tanto este fenómeno se debe incluir en el modelo cinético.

### 3.2.2. Coeficientes de absorción, dispersión y factor asimétrico de la función de fase de HG

Para determinar los coeficientes específicos de absorción y dispersión de la radiación así como el factor asimétrico de la función de fase de HG, se emplearon mediciones radiométricas experimentales para obtener datos de intensidad de radiación transmitida mediante un radiómetro UVx equipado con un sensor calibrado a 250 nm. Los coeficientes ópticos fueron obtenidos por comparación de los datos de las mediciones experimentales contra datos calculados por el método de Montecarlo, empleando el método de Nelder – Mead para optimización de parámetros. En la Tabla 4 se muestran la comparación de los datos de Intensidad de radiación experimental contra los calculados, así como los valores de los coeficientes de absorción, dispersión y el factor asimétrico de la función de fase.

Tabla 4. Estimación de coeficientes  $\kappa$ ,  $\sigma$  y  $g$  por comparación de datos de  $I_{EXP}$  contra  $I_{CALC}$

Catalizador	$\beta$ (m <sup>2</sup> /g)	[Cat] (g/m <sup>3</sup> )	$I_{EXP}$ (W/m <sup>2</sup> )	$I_{CALC}$ (W/m <sup>2</sup> )	$P_{abs}$	$\kappa$ (m <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (m <sup>-1</sup> )	$G$	% error **
TiO <sub>2</sub> -DP25	0.6236	100.00	4.50	4.45	0.34	21.00	41.36	0.01	1.11
		300.00	0.70	0.69	0.25	46.00	141.08	0.01	0.86
		700.00	0.07	0.07	0.15	66.11	370.41	0.03	1.43
		1100.00	0.02	0.02	0.13	90.00	595.96	0.01	12.50
Mg - Zn - Al	0.0568	240.00	11.00	10.89	0.38	5.13	8.50	0.06	1.05
		440.00	8.50	8.43	0.38	9.49	15.50	0.01	0.82
		680.00	7.90	7.76	0.26	10.17	28.45	0.03	1.77
		1040.00	6.50	6.32	0.19	11.00	48.07	0.01	2.77
Zn - Al	0.0986	390.00	6.10	6.02	0.39	15.00	23.45	0.01	1.31
		660.00	3.50	3.48	0.44	28.47	36.61	-0.02	0.57
		940.00	1.80	1.77	0.52	48.17	44.51	0.03	1.67
		1560.00	0.70	0.68	0.51	78.00	75.82	-0.05	2.43
TiO <sub>2</sub> - Mo	0.0101	200.00	0.55	0.54	0.98	1.97	0.05	0.09	1.53
		490.00	0.13	0.13	0.99	4.91	0.04	-0.02	1.54
		800.00	0.08	0.08	1.00	8.05	0.04	0.03	10.67
		1400.00	0.06	0.06	0.92	13.00	1.14	-0.05	10.91
TiO <sub>2</sub> - W	0.056	460.00	0.23	0.26	0.94	43.50	2.73	-0.10	-13.04
		700.00	0.25	0.24	0.91	63.72	6.60	-0.11	3.04
		1030.00	0.05	0.05	0.96	99.47	4.04	-0.10	5.00
		1440.00	0.06	0.06	0.93	134.40	10.30	0.00	-1.67

\*\* Representa el error de  $I_{CALC}$  con respecto al valor de  $I_{EXP}$

En la Figura 19 se muestra la gráfica de los coeficientes de absorción y dispersión obtenidos en la Tabla 4 contra la concentración de catalizador. La pendiente de la recta obtenida representa el coeficiente específico, independiente de la carga de catalizador. En la Tabla 5 se muestra un resumen de las propiedades ópticas estimadas para cada catalizador.

Tabla 5. Propiedades ópticas estimadas por ajuste de parámetros para diferentes catalizadores

	$\beta$ (m <sup>2</sup> /g)	$\kappa$ (m <sup>2</sup> /g)	$\sigma$ (m <sup>2</sup> /g)	$\omega$	$g$
TiO <sub>2</sub> DP25	0.6236	0.0895	0.5341	0.856479	0.01
Mg-Zn-Al	0.0568	0.0132	0.0436	0.767606	0.02
Zn-Al	0.0986	0.0491	0.0495	0.502028	-0.02
TiO <sub>2</sub> -W	0.1005	0.094	0.0065	0.064677	-0.10
TiO <sub>2</sub> -Mo	0.0101	0.0095	0.0006	0.059406	-0.01

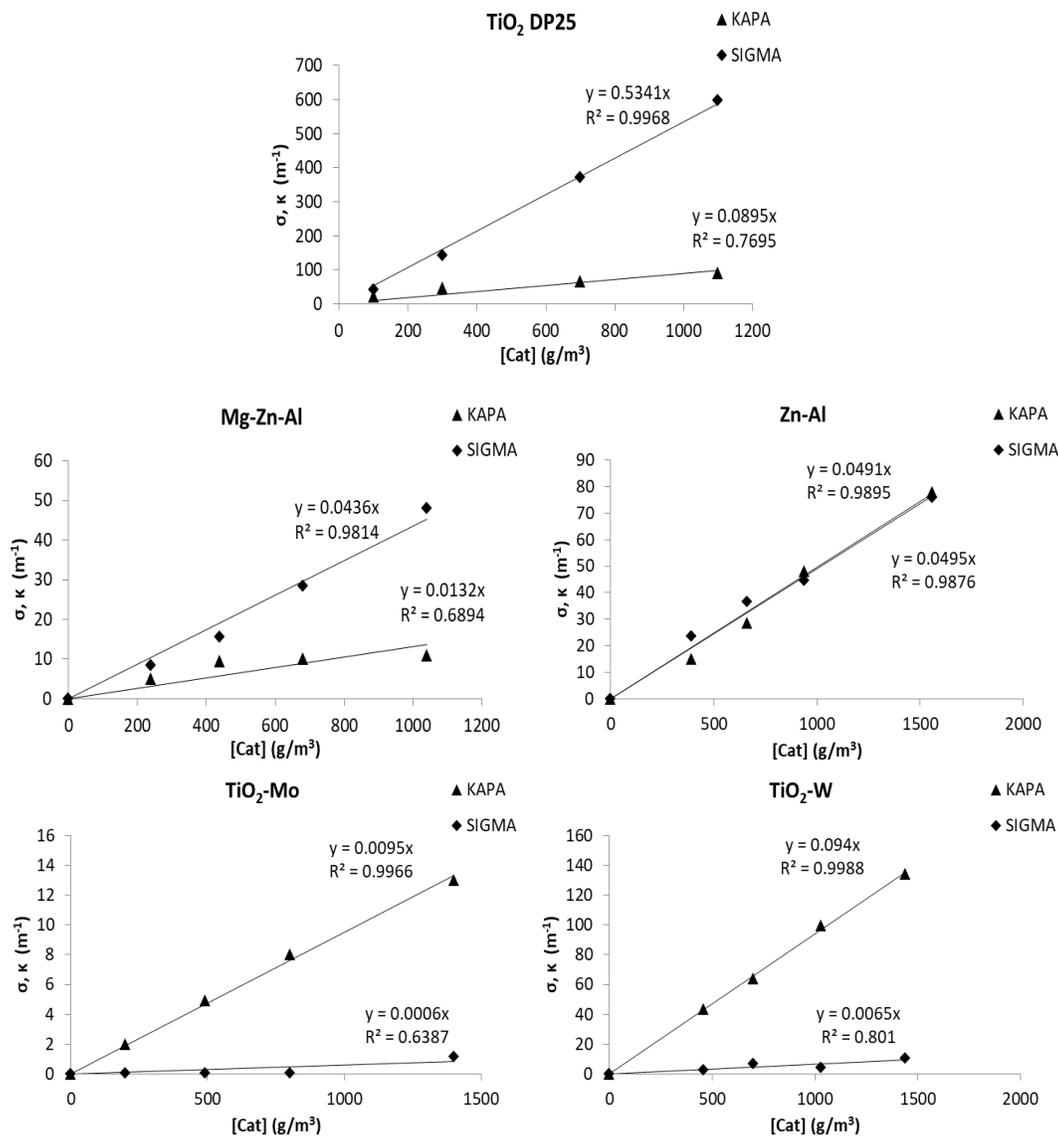


Figura 19. Estimación de los coeficientes de absorción y dispersión para diferentes catalizadores

### 3.2.3. Cálculo de energía de ancho de banda, E<sub>BG</sub>.

En este trabajo solo se determinó la E<sub>GB</sub> del catalizador de óxidos mixtos Mg-Zn-Al, ya que este dato ya se encuentra reportado en la literatura para todos los demás catalizadores trabajados en este estudio. Para obtener la energía de ancho de banda se emplearon mediciones de reflectancia difusa de polvos, mediante un espectrofotómetro UV/vis equipado con esfera de integración. En la Figura 20 se muestra el espectro de reflectancia difusa para el catalizador de óxidos mixtos de Mg-Zn-Al.

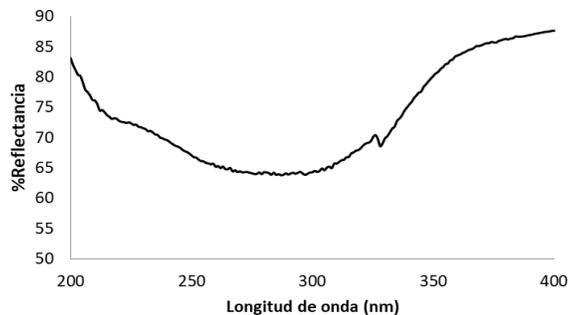


Figura 20. Espectro de reflectancia difusa para el catalizador de óxidos mixtos de Mg-Zn-Al

La energía de ancho de banda se determinó empleando la función de Kubelka – Munk,  $F(R)$  (Ec. 25). Una vez calculados los valores de  $F(R)$ , se debe calcular la energía asociada a cada longitud de onda,  $E_{BG}$  (Ec. 26). En la gráfica de  $(F(R)E_{BG})^2$  contra  $E_{BG}$ , la intersección de la zona de mayor pendiente con el eje x representa la energía de ancho de banda del catalizador. En la Figura 21 se muestra el gráfico del método de Kubelka – Munk para el catalizador de óxidos mixtos Mg-Zn-Al. Obteniendo la intersección de la recta con el eje x se determina un valor de  $E_{BG}$  de 5.1 eV. En la Tabla 6 se muestran las energías de ancho de banda para los catalizadores empleados.

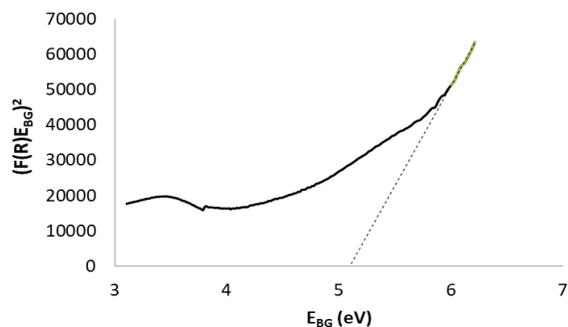


Figura 21. Gráfico de Kubelka – Munk para determinar energía de ancho de banda de catalizador de óxidos mixtos Mg – Zn – Al

Tabla 6. Energía de ancho de banda  $E_{BG}$  para distintos catalizadores

Catalizador	$E_{BG}$ (eV)	Composición	Referencia
Mg–Zn–Al	5.1	5% Zn	**
Zn–Al	3.8	5% Zn	**
TiO <sub>2</sub> – Mo	2.9	3% Mo	[44]
TiO <sub>2</sub> – W	3.1	3% W	[44]
TiO <sub>2</sub> DP25	3.2		[44]

\*\* Determinado experimentalmente en este estudio

### 3.3. Métodos analíticos para la determinación de la concentración de Paracetamol

La concentración de paracetamol fue determinada mediante espectrofotometría UV/vis y mediante cromatografía de líquidos de alta resolución.

#### 3.3.1. Espectrofotometría UV/vis

Para determinar la concentración mediante espectrofotometría, se empleó un espectrofotómetro Perkin–Elmer modelo Lambda 25 UV/vis. Para obtener la curva de calibración se obtuvieron los espectros de absorbancia a diferentes concentraciones de Paracetamol, los cuales se muestran en la Figura 22.

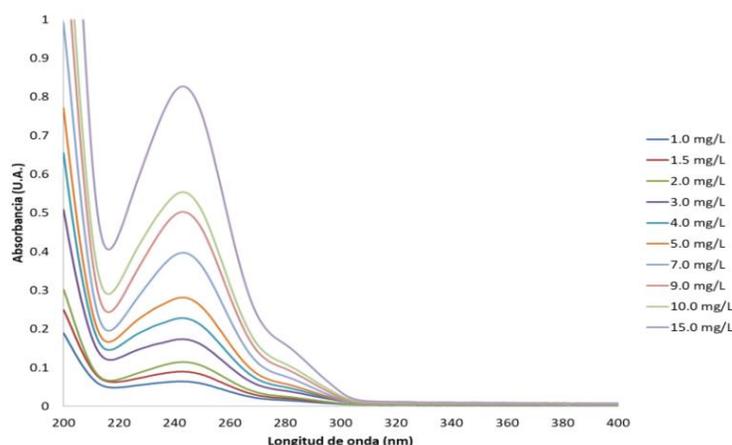


Figura 22. Espectros de absorbancia para obtener curva de calibración para espectrofotometría UV/vis del Paracetamol

El espectro de absorbancia del paracetamol presenta un pico de absorbancia máxima a los 243 nm. Para obtener la curva de calibración se graficaron los datos de Absorbancia contra concentración de paracetamol, (Figura 23). Aplicando la ley de Lambert – Beer:

$$A = \varepsilon \times l \times [Pam] \quad (47)$$

La pendiente de la recta representa el valor del coeficiente de absortividad molar multiplicado por el espesor de la celda. De acuerdo con la Figura 23,  $\varepsilon \times l = 0.0598 \frac{L}{mg}$ .

Ya que el espesor de la celda empleada es de 1 cm,  $\varepsilon = 0.0598 \frac{L}{mg \text{ cm}}$ .

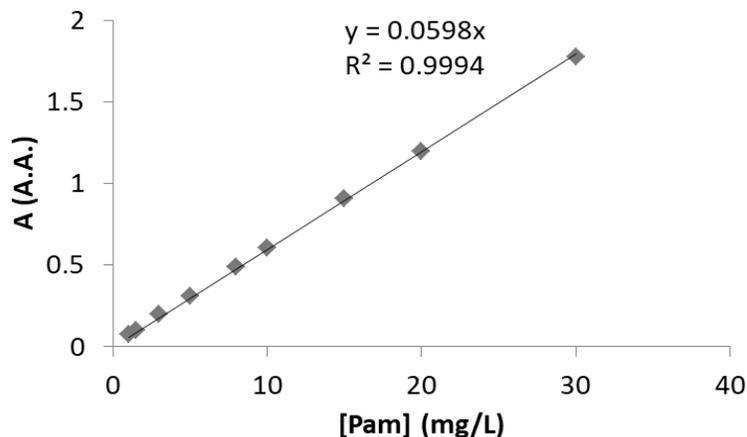


Figura 23. Curva de calibración para determinar concentración de Paracetamol por espectrofotometría UV/vis

Sin embargo, la espectrofotometría UV/vis no resultó ser una buena técnica analítica para el seguimiento de la reacción de degradación de paracetamol, debido a que conforme avanza la reacción, los espectros de UV/vis tienden a deformarse con el tiempo, tal como se muestra en la Figura 24. Esto se debe a que algunos de los productos de degradación del paracetamol absorben radiación a la misma longitud de onda. En la Figura 24 se observa que a partir de los 10 minutos, la concentración de paracetamol no puede ya ser determinada por UV/vis. Por este motivo, esta técnica solo se empleó para determinar concentraciones iniciales y el efecto de la adsorción.

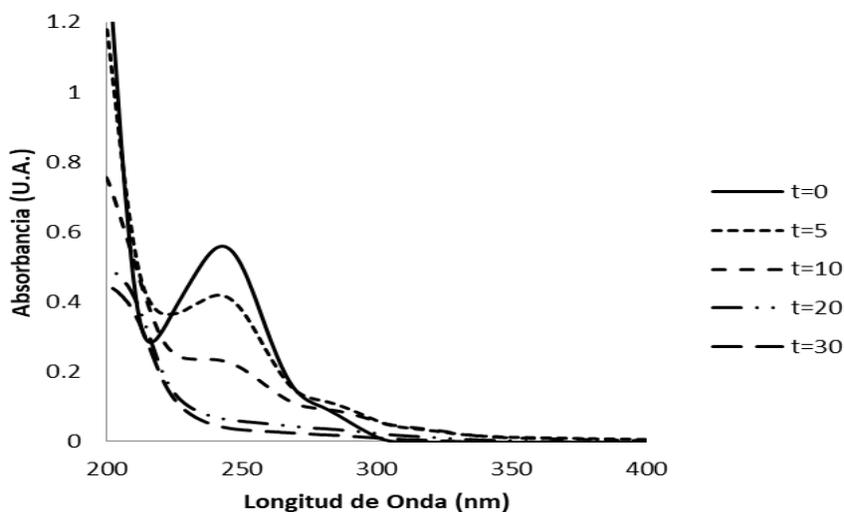


Figura 24. Espectros de absorbancia de la degradación de paracetamol

### 3.3.2. Cromatografía de líquidos de alta resolución

La concentración de paracetamol durante la reacción química se determinó mediante un cromatografo de líquidos de alta resolución Shimadzu, equipado con una columna C18, la fase móvil fue una solución metanol-agua en una relación 30:70 (v/v) con un flujo de fase móvil de 1 ml/min. Bajo estas condiciones se obtiene el pico de paracetamol en un tiempo de retención de aproximadamente 3.2 min, tal como se muestra en el cromatograma de la Figura 23.

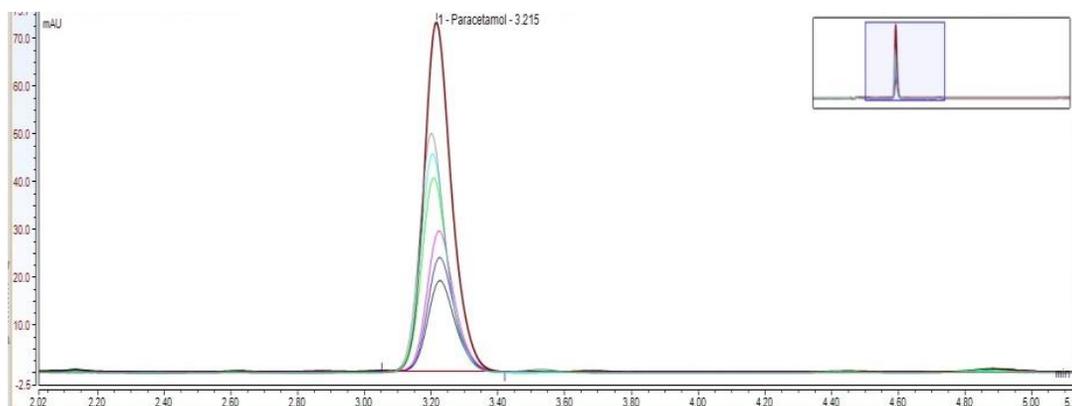


Figura 25. Cromatograma con diferentes concentraciones de paracetamol

La concentración de paracetamol es directamente proporcional al área bajo la curva del pico de paracetamol que se obtiene en el cromatograma. Para determinar la relación entre el área y la concentración de paracetamol se realizó una curva de calibración, graficando el área obtenida a diferentes concentraciones de paracetamol (Figura 24).

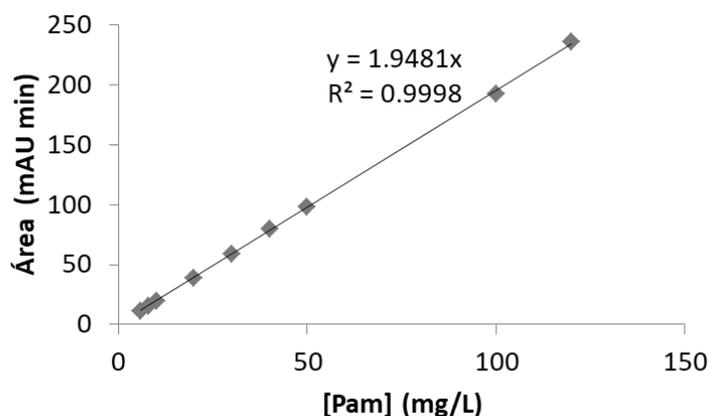


Figura 26. Curva de calibración para cromatografía de líquidos de alta resolución

### 3.4. Degradación fotocatalítica de paracetamol

La degradación fotocatalítica de paracetamol se analizó bajo diferentes condiciones. Las variables analizadas de manera experimental fueron:

- Concentración inicial de reactivo
- Tipo de catalizador
- Concentración de catalizador
- Presencia de oxígeno como agente oxidante

#### 3.4.1. Adsorción del paracetamol sobre la superficie de catalizador

Para analizar la capacidad de los catalizadores para adsorber a la molécula de paracetamol, se preparó una solución de paracetamol con una concentración inicial de 20 mg/L. Por separado, se añadió cada uno de los catalizadores empleados hasta obtener una concentración de 200 mg/L de catalizador. La solución de paracetamol con el catalizador se mantuvo en oscuridad bajo agitación continua durante 30 min. Por medio de espectrofotometría UV/vis se determinó la concentración de la solución sin añadir catalizador,  $[Pam]_0$  y la concentración de la solución después de mantenerla en contacto con el catalizador,  $[Pam]_{Fin}$ . El porcentaje de absorción se determinó como:

$$\%Adsorción = \frac{[Pam]_0 - [Pam]_{Fin}}{[Pam]_0} \times 100 \quad (48)$$

La Figura 26 muestra el porcentaje de adsorción de Paracetamol en los catalizadores empleados después de 30 min de contacto. De acuerdo con la Figura 27, el porcentaje de adsorción es siempre menor al 5% para todos los catalizadores, incluso para los óxidos mixtos que son los que presentan mayor adsorción. Debido a la baja adsorción del paracetamol en la superficie de los catalizadores, el cambio en la concentración de paracetamol por adsorción se consideró despreciable en el modelo propuesto para describir la cinética de la degradación fotocatalítica del paracetamol. Es importante resaltar que el hecho de que no exista adsorción de la molécula a degradar sobre la superficie de catalizador en oscuridad, no indica que tampoco exista dicha adsorción cuando la lámpara se encuentra encendida. Por este motivo si es factible emplear una ecuación de tipo LHHW ya que es probable que la superficie del catalizador se modifique cuando interacciona con la radiación.

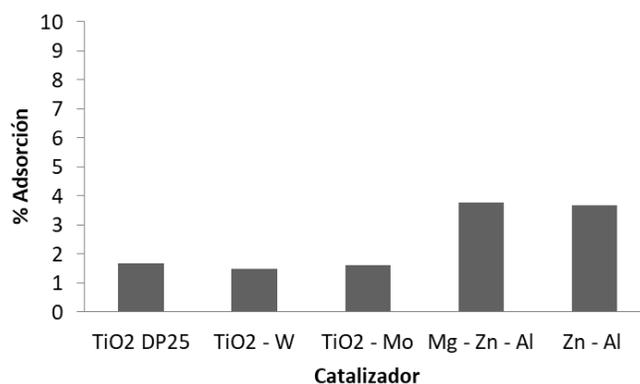


Figura 27. Porcentaje de adsorción de paracetamol en diferentes catalizadores después de 30 minutos

### 3.4.2. Efecto del agente oxidante

Para determinar la contribución del agente oxidante sobre la velocidad de degradación fotocatalítica del paracetamol se emplearon cuatro flujos de oxígeno (0, 20, 60 y 120 mL/min). La concentración inicial de Paracetamol empleada en estas pruebas fue  $[Pam]_0=20$  mg/L. Los resultados se muestran en la Figura 28, donde se observa que el flujo de oxígeno con el cual se obtuvo una mejor degradación es de 60 ml/min; sin embargo, la contribución del flujo oxidante no es superior al 5% en relación con la fotólisis (UV).

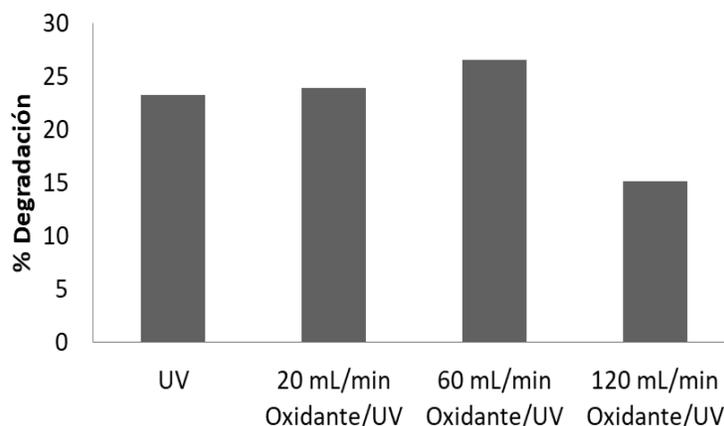


Figura 28. Efecto del agente oxidante sobre la degradación fotocatalítica de paracetamol

También se realizó la degradación fotocatalítica de paracetamol con los catalizadores TiO<sub>2</sub> DP25 y los óxidos mixtos Mg-Zn-Al para ver el efecto de la adición de oxígeno. En la Figura 29 se muestra la comparación de los resultados de la degradación de una solución de Paracetamol ( $[Pam]_0=20$  mg/L) con un flujo de oxígeno de 60 mL/min y en ausencia de

oxígeno para ambos catalizadores. Se observa que el catalizador que presenta la mayor degradación es el  $\text{TiO}_2$  DP25; sin embargo, la adición de oxígeno no incrementa significativamente la degradación de paracetamol. Por este motivo, se decidió continuar con el estudio de la degradación fotocatalítica de paracetamol sin adicionar el flujo de oxígeno.

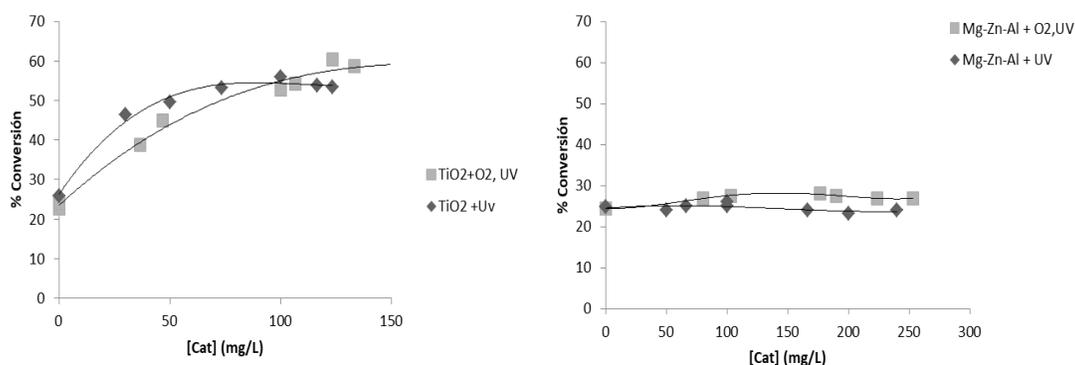


Figura 29. Efecto del agente oxidante sobre la degradación fotocatalítica de paracetamol

### 3.4.3. Ecuación cinética para la degradación por fotolisis

Al realizar la degradación de paracetamol por luz UV en ausencia de catalizador, se comprobó que el paracetamol es susceptible de degradarse por acción de la fotolisis. Al aplicar el método integral de análisis se observa que la velocidad de degradación por fotolisis del paracetamol se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden tal como se muestra en la Figura 30. Para cada concentración se obtiene una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente representa la constante aparente de primer orden de reacción,  $k_{\text{Fot}}$ . Además, se observa que la pendiente cambia con la concentración inicial de reactivo. La disminución de velocidad de reacción con la concentración inicial de reactivo ha sido ampliamente documentada en la literatura de reacciones fotocatalíticas, pero generalmente se atribuye a que el número de sitios activos de la superficie es fijo y al aumentar la concentración de reactivo se genera una competencia por la absorción en los sitios activos, lo cual genera la disminución de la velocidad de reacción[5,9,30,45]. Sin embargo, en el caso de las pruebas de fotolisis no se emplea catalizador por lo cual ésta suposición debe ser desechada.

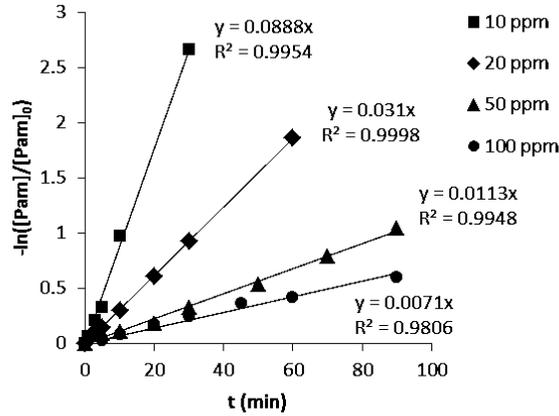


Figura 30. Prueba para una cinética de pseudo – primer orden para la degradación fotolítica del Paracetamol.

En este caso, el cambio en la velocidad de reacción observado al aumentar la concentración de reactivo se puede atribuir a los siguientes fenómenos: a) El espesor óptico aparente aumenta con la concentración inicial de reactivo, disminuyendo el área irradiada efectiva, reduciendo la velocidad de reacción; y b) la fotólisis indirecta ocurre cuando la radiación es absorbida por otras especies del medio de reacción, tales como oxígeno disuelto y carbonatos; por lo tanto, el aumento de la concentración inicial de reactivo promueve la competencia para la absorción de radiación entre estas especies y la molécula de paracetamol, disminuyendo la velocidad de reacción. El modelo desarrollado se explicó en la sección 2.4.1 y está formado por la ecuación (32)

$$r_{FOT} = -\frac{d[Pam]}{dt} = I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]l})[Pam] = k_{FOT}[Pam] \quad (32)$$

De la ecuación anterior se observa que

$$I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]_0 l}) = k_{FOT} \quad (49)$$

Las condiciones empleadas para la degradación de paracetamol por fotólisis, son:

- Intensidad de radiación emitida por la lámpara:  $I_0 = 166 \text{ W/m}^2$ ,
- Espesor del anulo de la zona de reacción,  $l = 0.01 \text{ m}$
- El coeficiente de extinción del paracetamol es  $\beta = 5.0239 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  (Figura 18)

Por lo tanto, la expresión que relaciona la constante aparente de pseudo primer orden con la concentración inicial de reactivo es:

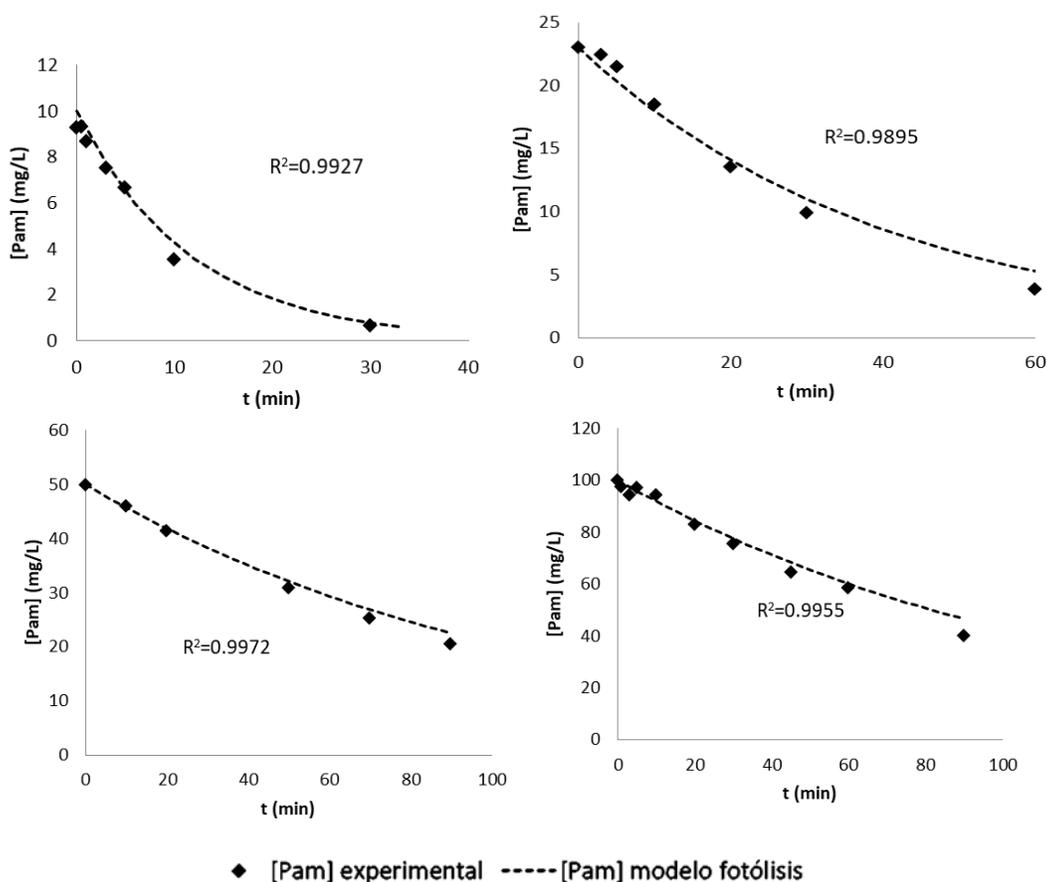
$$166 \times (\alpha_1 + \alpha_2 10^{-5.0239[Pam]_0 0.01}) = k_{FOT} \quad (50)$$

Tomando en cuenta cada valor de  $[Pam]_0$  de la Figura 30 y su correspondiente  $k_{Fot}$  se obtuvieron los coeficientes de la ecuación (50), realizando un ajuste no lineal, empleando el software Wolfram mathematica®. Los resultados se enlistan en la Tabla 7

*Tabla 7. Estimación de parámetros para modelo de fotólisis*

Parámetro	Estimación	Intervalos de confianza
$\alpha_1$	$4.8985 \times 10^{-05}$	$\pm 3.8360 \times 10^{-05}$
$\alpha_2$	$1.4175 \times 10^{-03}$	$\pm 0.2072 \times 10^{-03}$
$R^2$	0.9984	

La Figura 31 muestra la comparación de los datos experimentales de la degradación por fotólisis del paracetamol contra los resultados del modelo propuesto. Se observa que en todos los casos el coeficiente de correlación es alto, lo cual indica que existe una buena congruencia entre los datos.



*Figura 31. Comparación de los perfiles de degradación experimentales contra el modelo de fotólisis a diferentes concentraciones iniciales de reactivo*

En la Figura 32 se muestra el diagrama de paridad de los datos experimentales de la degradación de paracetamol por fotólisis contra los datos calculados con el modelo propuesto de fotólisis (Ecuación 32). Los puntos se ajustan adecuadamente a la recta  $[Pam]_{Calc}=[Pam]_{Exp}$ , lo cual indica que los datos calculados muestran una buena concordancia con los datos experimentales.

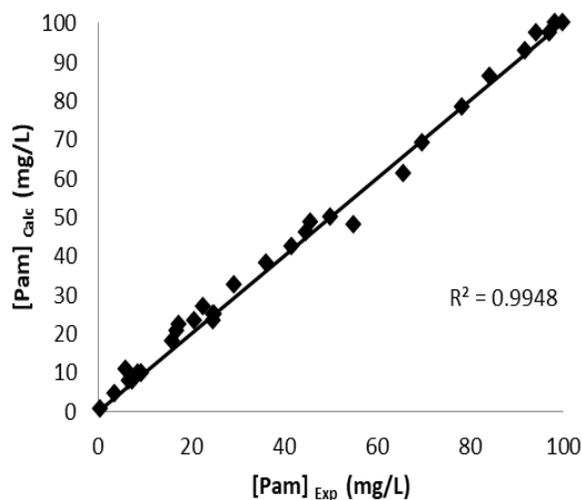


Figura 32. Diagrama de paridad del datos de concentración de paracetamol experimentales contra datos calculados

#### 3.4.4. Obtención de ecuación cinética para la degradación fotocatalítica de paracetamol

En la Figura 33 se muestra la prueba del método integral de análisis para la degradación fotocatalítica de paracetamol empleando TiO<sub>2</sub> DP25 como catalizador con una concentración inicial de reactivo  $[Pam]_0 = 20$  mg/L. Se observa que la velocidad de degradación por fotólisis del paracetamol se ajusta a una cinética de pseudo-primer orden. También se observa que al incrementar la concentración de catalizador aumenta la velocidad de reacción; sin embargo, a concentraciones altas de catalizador la pendiente tiende a mantenerse constante, lo que indica que después de cierta concentración de catalizador un incremento en la carga de catalizador ya no contribuye significativamente a aumentar la velocidad de reacción.

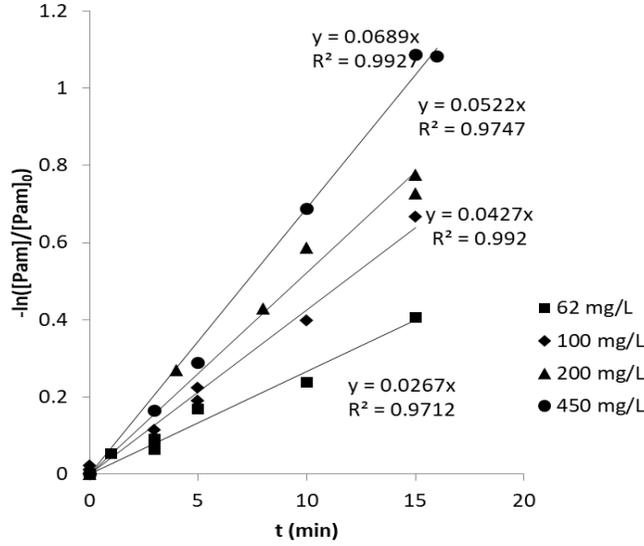


Figura 33. Efecto de la carga de catalizador en sobre la velocidad de reacción empleando  $TiO_2$  DP25 como catalizador

En la Figura 34 se observa el efecto de la concentración inicial de reactivo sobre la velocidad de degradación fotocatalítica. Se observa que el incremento en la concentración inicial de reactivo disminuye la velocidad de reacción. Como ya se mencionó anteriormente, en la literatura esto se atribuye que la cantidad de sitios activos en la superficie de catalizador a una carga de catalizador dada es constante y al aumentar la concentración de reactivo aumenta la competencia por la absorción en los sitios activos, provocando velocidades menores de reacción. Otra posible hipótesis es que debido a que el paracetamol absorbe radiación también, un incremento en la concentración de reactivo disminuye el espesor óptico aparente, lo cual disminuye la cantidad de catalizador irradiado efectivamente.

El modelo cinético desarrollado en la sección 2.4.2 está dado por la ecuación 45:

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( I_0 (\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta [Pam] t}) + \frac{\alpha_3 (-1 + \sqrt{\alpha_4 LVREA_{Cat} + 1})}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (45)$$

Dónde:

$$\left( I_0 (\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta [Pam]_0 t}) + \frac{\alpha_3 (-1 + \sqrt{\alpha_4 LVREA_{Cat} + 1})}{[Pam]_0} \right) = k_{Ap} \quad (51)$$

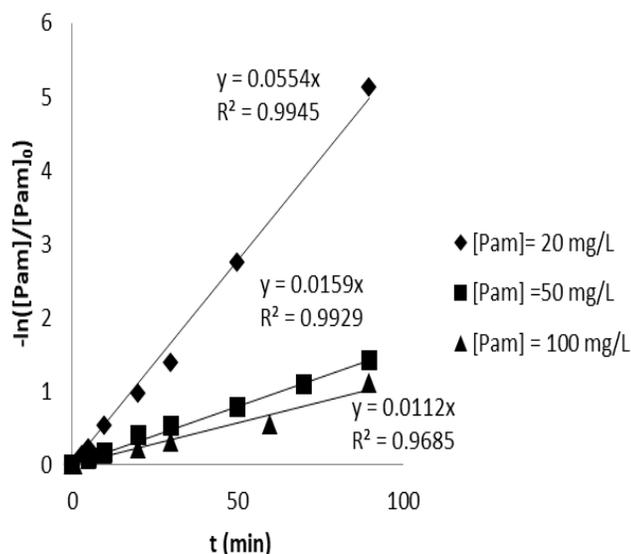


Figura 34. Efecto de la concentración inicial de reactivo sobre la velocidad de reacción empleando 100 mg/L de TiO<sub>2</sub> DP25 como catalizador

Con las consideraciones de la sección 3.4.3 se obtiene el siguiente modelo:

$$\left(166 \times (\alpha_1 + \alpha_2 10^{-5.0239[Pam]_0^{0.01}}) + \frac{\alpha_3(-1 + \sqrt{\alpha_4 LVREA_{Cat} + 1})}{[Pam]_0}\right) = k_{Ap} \quad (52)$$

Tomando en cuenta cada valor de  $[Pam]_0$  y  $[Cat]$  de las Figuras 30, 33 y 34 y su correspondientes  $k_{Ap}$  se obtuvieron los coeficientes de la ecuación (52), realizando un ajuste no lineal, empleando el software Wolfram Mathematica®. Para obtener los valores de  $LVREA_{Cat}$  se empleó el método de Montecarlo para cada concentración de catalizador empleando los coeficientes ópticos calculados en la sección 3.2.2. Un procedimiento similar se realizó para obtener los coeficientes del modelo cinético del resto de los catalizadores empleados en este trabajo de investigación.

Los parámetros obtenidos del modelo cinético de degradación fotocatalítica de paracetamol se enlistan en la Tabla 8. Se observa que el catalizador de TiO<sub>2</sub> DP25 es el que mejor se ajusta al modelo propuesto, ya que presenta el valor de  $R^2$  más alto, y los intervalos de confianza son razonablemente pequeños. Además, se observa que tanto los catalizadores de compuestos tipo Hidrotalcita y los de TiO<sub>2</sub> dopados, no se ajustan adecuadamente al modelo de fotocatalisis propuesto, ya que presentan valores bajos de  $R^2$  con valores de intervalos de confianza grandes. Esto se debe a que bajo las condiciones empleadas en este

estudio, esos catalizadores no presentan ningún efecto fotocatalítico sobre la degradación del paracetamol. Esto se observa en las Figuras 37, 38, 39 y 40 que corresponden a los datos de degradación de paracetamol empleando los catalizadores de Mg-Zn-Al, Zn-Al, TiO<sub>2</sub>-W y TiO<sub>2</sub>-Mo, respectivamente.

Tabla 8. Coeficientes cinéticos para la degradación fotocatalítica de paracetamol de diferentes catalizadores

Catalizador	R <sup>2</sup>	Parámetro	Valor Calculado	Intervalos de confianza
TiO <sub>2</sub> DP25	0.9303	$\alpha_3$	1249.22	$\pm 1.00 \times 10^{-19}$
		$\alpha_4$	$1.09801 \times 10^{-8}$	$\pm 1.01 \times 10^{-8}$
Mg-Zn-Al	0.7007	$\alpha_3$	12.7396	$\pm 1.00 \times 10^{-20}$
		$\alpha_4$	$4.88273 \times 10^{-9}$	$\pm 4.38 \times 10^{-6}$
Zn-Al	0.8303	$\alpha_3$	1.79374	$\pm 1.00 \times 10^{-19}$
		$\alpha_4$	$6.2213 \times 10^{-9}$	$\pm 8.638 \times 10^{-5}$
TiO <sub>2</sub> -W	0.6679	$\alpha_3$	0.856633	$7.7694 \times 10^{-21}$
		$\alpha_4$	$3.48793 \times 10^{-9}$	$\pm 9.715 \times 10^{-5}$
TiO <sub>2</sub> -Mo	0.5334	$\alpha_3$	0.679263	$\pm 1.00 \times 10^{-20}$
		$\alpha_4$	$2.2558 \times 10^{-9}$	$\pm 2.430 \times 10^{-3}$

### 3.4.5. Validación del modelo cinético para la fotocatalisis

- **Catalizador TiO<sub>2</sub> DP 25**

En la Figura 35 se muestra la comparación de los datos experimentales de la degradación de paracetamol empleando TiO<sub>2</sub> DP25 como catalizador, contra los resultados de los modelos cinéticos de fotolisis y de fotocatalisis para diferentes concentraciones iniciales de reactivo y cargas de catalizador. Se observa que los datos experimentales de la concentración de paracetamol, muestran una buena concordancia con los obtenidos por el modelo de fotocatalisis. En todos los casos, el perfil de la concentración debida a la degradación fotocatalítica de paracetamol (Ecuación 45) aparece por debajo del perfil de concentraciones debido a la fotolisis (Ecuación 32). Esto indica que el catalizador de TiO<sub>2</sub> DP25 siempre presenta una contribución adicional a la fotolisis en la degradación de paracetamol, en especial a concentraciones altas de reactivo.

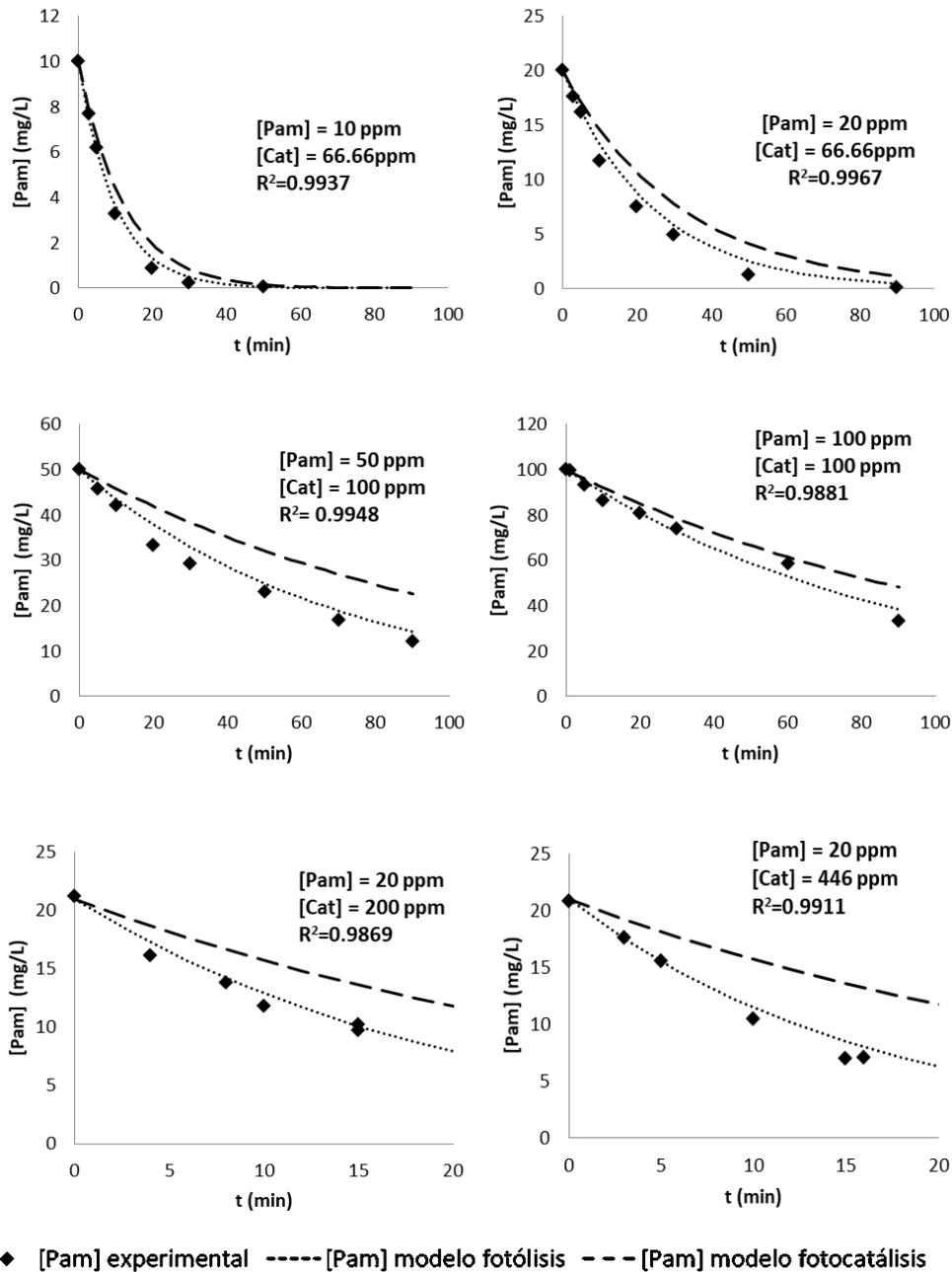
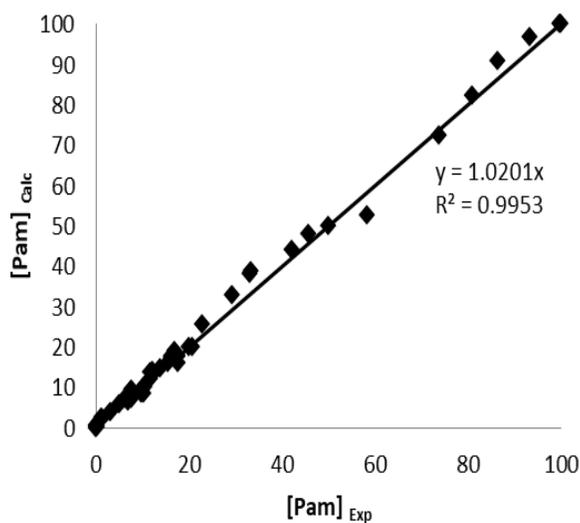


Figura 35. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelos de fotólisis y fotocatalísis empleando  $\text{TiO}_2$  DP25 como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador

En la Figura 36 se muestra un diagrama de paridad de los datos experimentales de la degradación fotocatalítica de paracetamol empleando el catalizador  $\text{TiO}_2$  DP25, contra los datos obtenidos por el modelo propuesto (Ecuación 45). Se observa que los datos se ajustan

correctamente a la recta  $[Pam]_{Calc}=[Pam]_{Exp}$ , lo cual indica que el modelo propuesto es adecuado para estimar la concentración de paracetamol en la degradación fotocatalítica empleando el catalizador  $TiO_2$  DP25.



*Figura 36. Diagrama de paridad de los datos experimentales de la degradación fotocatalítica de paracetamol empleando el catalizador  $TiO_2$  DP25*

- **Catalizadores de óxidos mixtos Mg-Zn-Al y Zn-Al**

En la Figura 37 se observa que el catalizador de óxidos mixtos Mg-Zn-Al, proporciona perfiles de concentración por arriba de los esperados por fotolisis. Es decir, no muestra un aporte a la degradación de paracetamol, e incluso provoca una disminución en la degradación por fotolisis.

En la Figura 38 se muestran los resultados para el catalizador de óxidos mixtos Zn-Al. Se observa que este catalizador tampoco presenta ninguna contribución a la degradación de paracetamol. Sin embargo, no provoca una disminución a la degradación por fotolisis como el catalizador de Mg-Zn-Al.

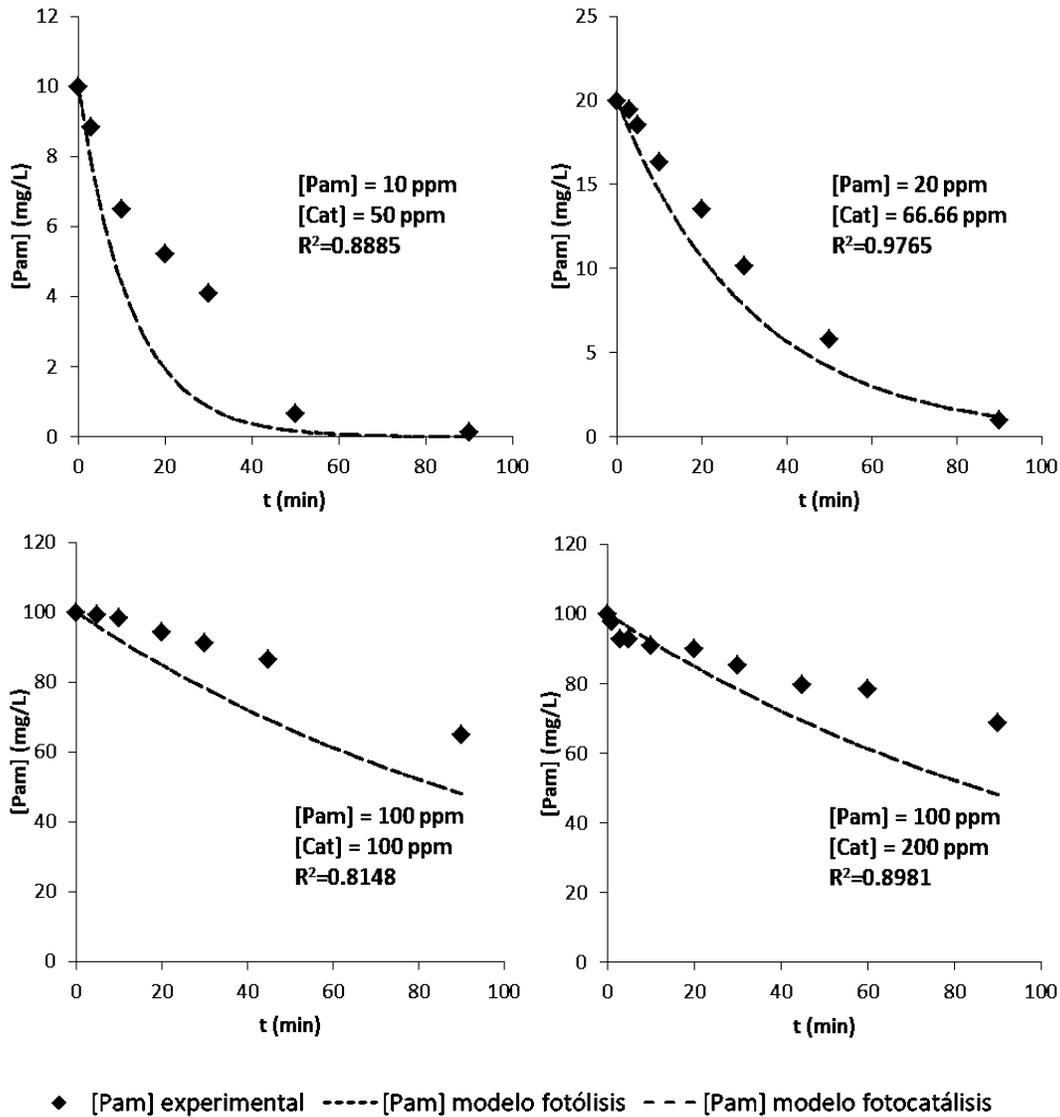
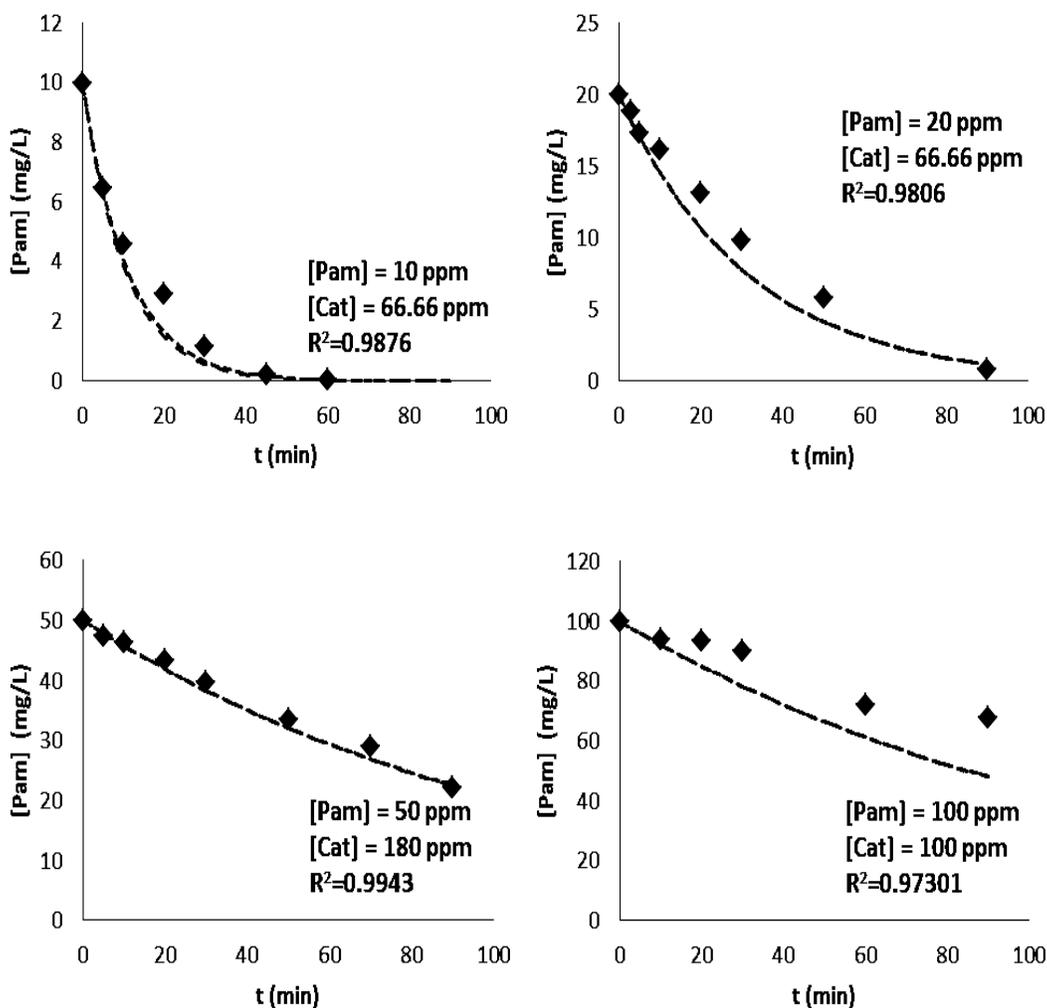


Figura 37. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelos de fotólisis y fotocatalísis, empleando óxidos mixtos Mg-Zn-Al como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador

La falta de actividad fotocatalítica de los catalizadores de óxidos mixtos Mg-Zn-Al y Zn-Al podría deberse a dos posibles razones:

- a. Las partículas de catalizador hacen más turbio el medio de reacción, disminuyendo la radiación transmitida y a su vez, disminuyendo la degradación por fotólisis indirecta.

- b. Se ha reportado que la degradación de paracetamol es favorecida bajo condiciones ácidas [45,46]. Y los catalizadores de óxidos mixtos provocan un pH básico, cercano a 9.
- c. La molécula de paracetamol es relativamente grande, lo cual podría provocar un impedimento estérico para que la molécula de paracetamol se pueda adsorber en la superficie de este tipo de catalizadores y reaccionar.



◆ [Pam] experimental    - - - - [Pam] modelo fotólisis    . . . [Pam] modelo fotocatalísis

d. *Figura 38. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelo de fotólisis y fotocatalísis, empleando óxidos mixtos Zn-Al como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador*

Es importante resaltar que los catalizadores de óxidos mixtos obtenidos por la calcinación de compuestos tipo hidrotalcita han sido empleados con éxito en la degradación fotocatalítica de moléculas con geometrías más simples que la del paracetamol, tales como el 4-clorofenol y el fenol [26,27,36].

- **Catalizadores de TiO<sub>2</sub> Dopados**

En las Figuras 39 y 40, se muestra la comparación de los resultados de degradación fotocatalítica de paracetamol empleando los catalizadores TiO<sub>2</sub> -W y TiO<sub>2</sub> - Mo, respectivamente.

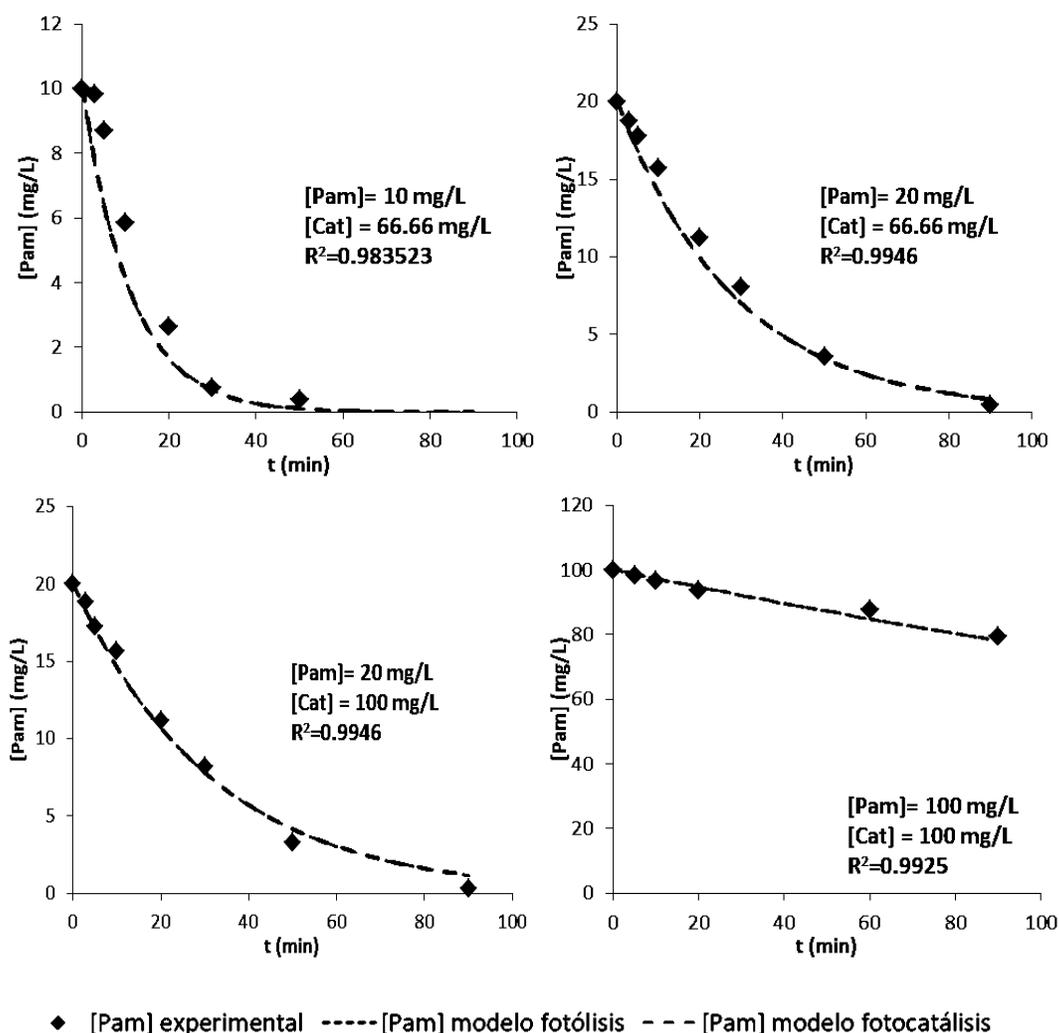


Figura 39. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelos de fotólisis y fotocátalisis, empleando óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-W como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador

El catalizador de  $\text{TiO}_2 - \text{W}$  (Figura 39), no muestra ninguna interacción con la radiación, por lo cual no modifica la degradación de paracetamol por fotólisis. En cuanto al catalizador  $\text{TiO}_2 - \text{Mo}$ , (Figura 40), se observa que a concentraciones bajas de reactivo (10 mg/L), tiende a retardar el proceso de degradación de paracetamol; a concentraciones altas de paracetamol no interviene en el proceso de degradación.

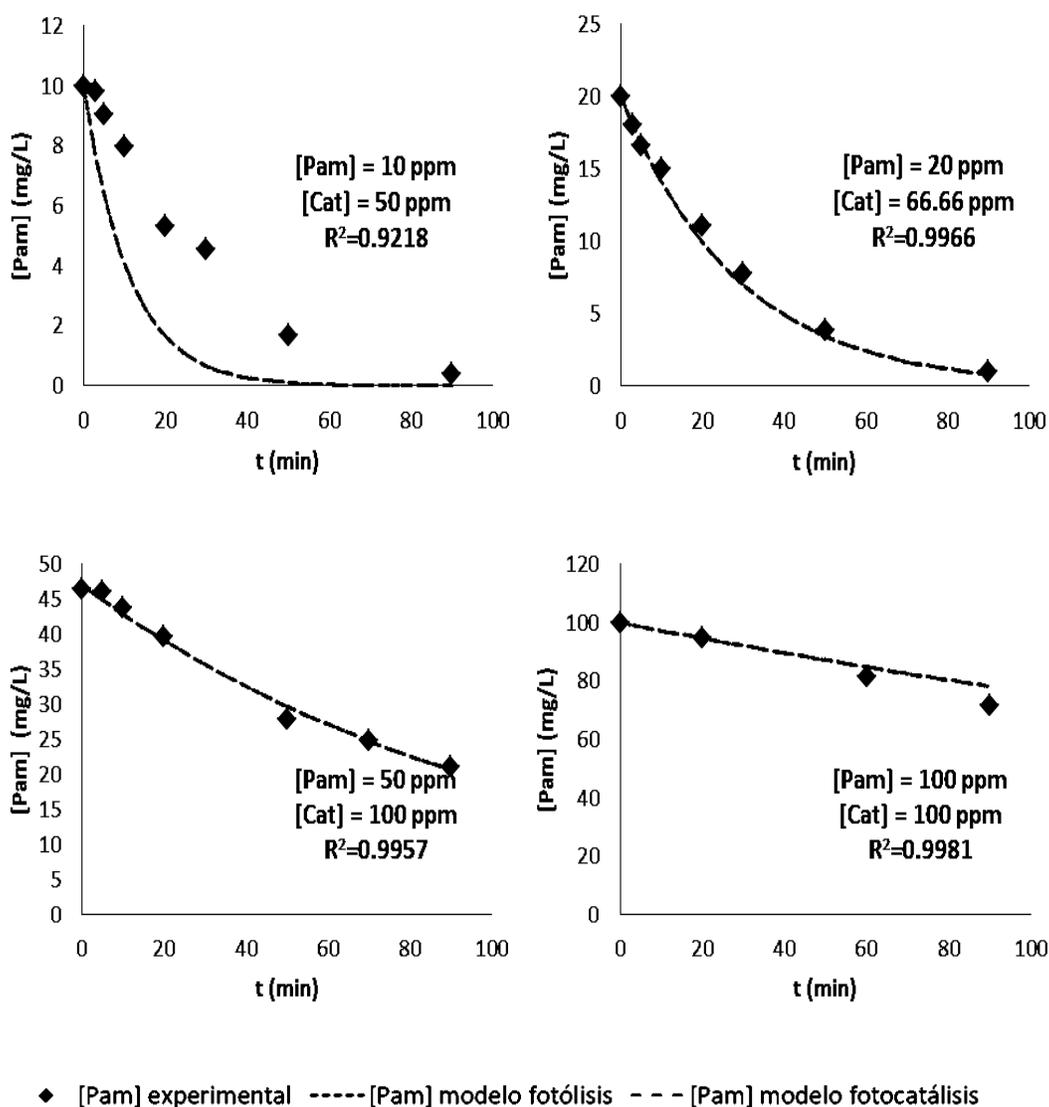


Figura 40. Comparación de perfiles de degradación experimentales contra los modelos de fotólisis y fotocatalísis, empleando óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Mo}$  como catalizador, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo y carga de catalizador

La falta de actividad fotocatalítica de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> dopados se puede atribuir a las siguientes razones:

- a. El catalizador TiO<sub>2</sub>-W presenta un tamaño de poro de 4.6 nm, el cual es menor al tamaño de poro del TiO<sub>2</sub> DP25 (6.1 nm), lo que podría provocar un impedimento estérico para que la molécula de paracetamol se pueda adsorber en la superficie y reaccionar.
- b. Los catalizadores dopados presentan mayor densidad que el TiO<sub>2</sub> DP25, por lo cual es más difícil mantener la concentración del catalizador homogénea en el volumen de reacción. Una posible opción para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores dopados es emplearlos de manera soportada sobre las paredes del reactor.

### **3.5. Simulación computacional de la degradación por fotólisis y fotocátalisis de paracetamol**

Debido a que solamente el catalizador TiO<sub>2</sub> DP25 presentó actividad fotocatalítica, bajo las condiciones empleadas, la simulación computacional del proceso de degradación fotocatalítica de paracetamol se basó específicamente en ese catalizador.

Los modelos de fotólisis (Ecuación (32)) y de fotocátalisis (Ecuación (45)), se resolvieron mediante subrutinas en lenguaje Fortran, donde se acopló el método de Montecarlo para describir el campo de radiación y obtener los valores de LVREA.

Las variables que se estudiaron mediante simulación computacional fueron las siguientes:

- Concentración inicial de paracetamol, [*Pam*]
- Concentración de catalizador, [*Cat*]
- Espesor del medio de reacción,  $\delta$
- Intensidad luminosa de la lámpara,  $I_0$

La variable de respuesta analizada fue el porcentaje de conversión alcanzado después de 90 minutos de reacción.

### 3.5.1. Estudio de los parámetros e interacciones entre parámetros que intervienen en la degradación por fotolisis

- **Efecto de la interacción de la Concentración inicial de reactivo y la Intensidad de radiación emitida:**

La Figura 41 muestra los perfiles de porcentaje de Conversión en función de la intensidad de radiación emitida, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo, el reactor tiene un espesor de  $\delta = 0.05$  m. El porcentaje de conversión disminuye cuando se aumenta la concentración inicial de reactivo. Por ejemplo, para  $[Pam]_0 = 10$  mg/L, una lámpara con una intensidad de radiación,  $I_0 = 100$  W/m<sup>2</sup>, produce una degradación superior al 90%. Sin embargo, si la concentración se aumenta a  $[Pam]_0 = 100$  mg/L, la misma lámpara, solo logra una degradación inferior al 30%. En la Figura 42 se presenta la superficie de respuesta que muestra las interacciones entre la concentración inicial de reactivo y la intensidad de radiación emitida. Se puede observar que el porcentaje de conversión disminuye con la concentración inicial, tal como lo reflejan los resultados experimentales, presentados en las secciones anteriores. De igual manera, al incrementar la intensidad de radiación transmitida, aumenta el porcentaje de conversión, sin embargo, para una concentración de paracetamol relativamente baja, es posible encontrar una intensidad de radiación óptima.

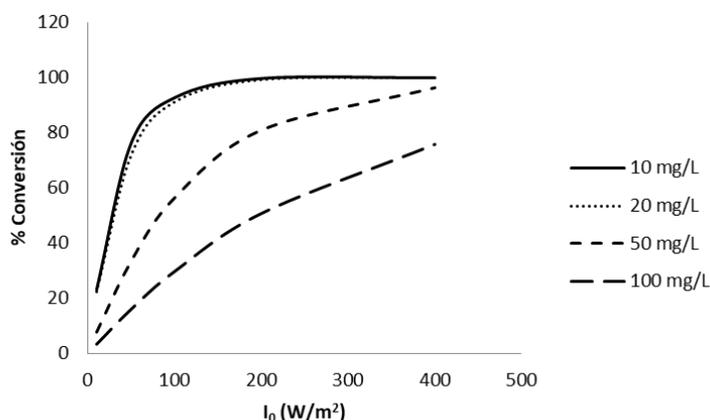


Figura 41. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la intensidad de radiación emitida, a diferentes concentraciones iniciales de reactivo.  $\delta = 0.05$  m.

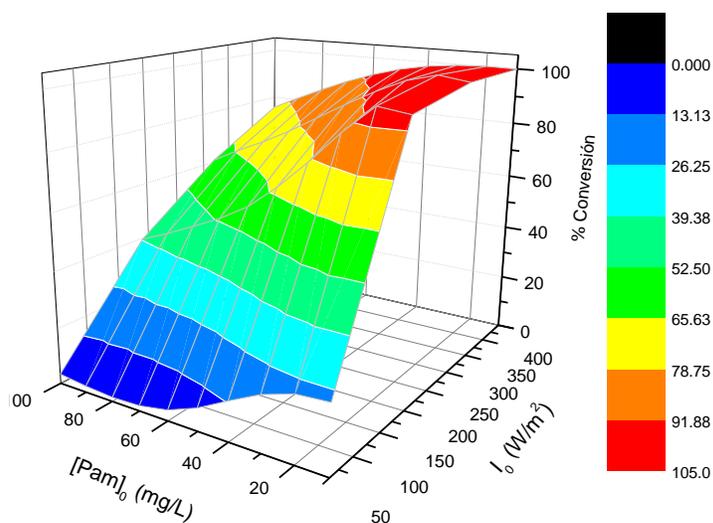


Figura 42. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones de la concentración inicial de reactivo y la intensidad de radiación emitida durante la fotólisis.

- **Efecto de la interacción de intensidad de radiación emitida y del espesor del espacio de reacción**

En la Figura 43 se analizan los resultados del modelo de fotólisis. Se puede observar el efecto de la Intensidad de radiación emitida de la lámpara,  $I_0$ , en función del espesor del espacio de reacción,  $\delta$ , con dos concentraciones iniciales de Paracetamol. De acuerdo con los resultados del modelo, se observa que aumentar  $I_0$ , manteniendo la concentración inicial de Paracetamol fija, provoca mayores porcentajes de conversión. Se aprecia que se obtienen porcentajes de conversión más altos conforme el espesor óptico es menor, especialmente a concentraciones de paracetamol bajas. Además, se observa que a concentraciones altas, para una  $I_0$  dada, aumentar el espesor óptico por arriba del 0.01m, no tiene efecto aparente sobre la conversión. Lo anterior se observa en la Figura 44, donde se muestra la superficie de respuesta 3D para visualizar la interacción del espesor del espacio de reacción y la intensidad de radiación emitida durante el proceso de fotólisis ( $[Cat] = 0$  mg/L), con dos concentraciones iniciales de paracetamol: a)  $[Pam]_0 = 10$  mg/L y b)  $[Pam]_0 = 100$  mg/L.

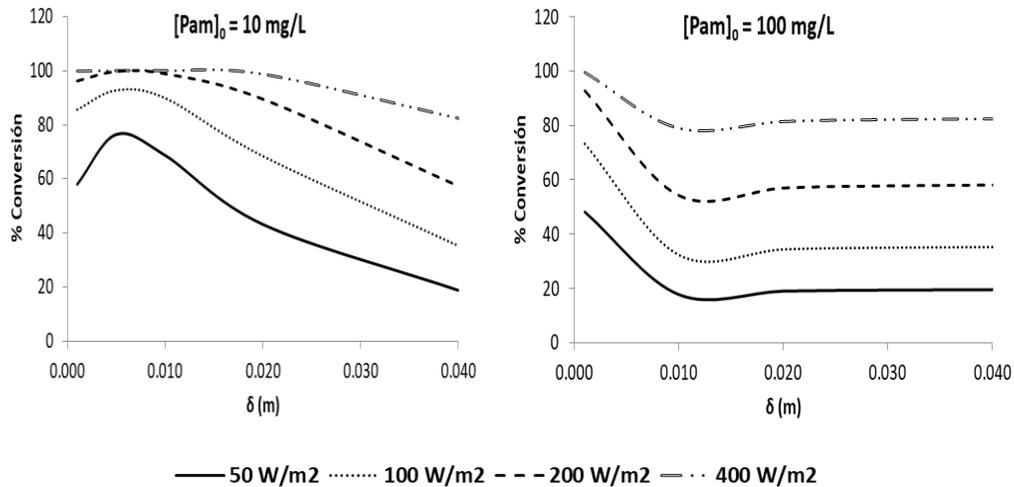


Figura 43. Perfiles del porcentaje de conversión por fotólisis en función del espesor del espacio de reacción a diferentes intensidades de radiación emitida para dos concentraciones iniciales de Paracetamol.

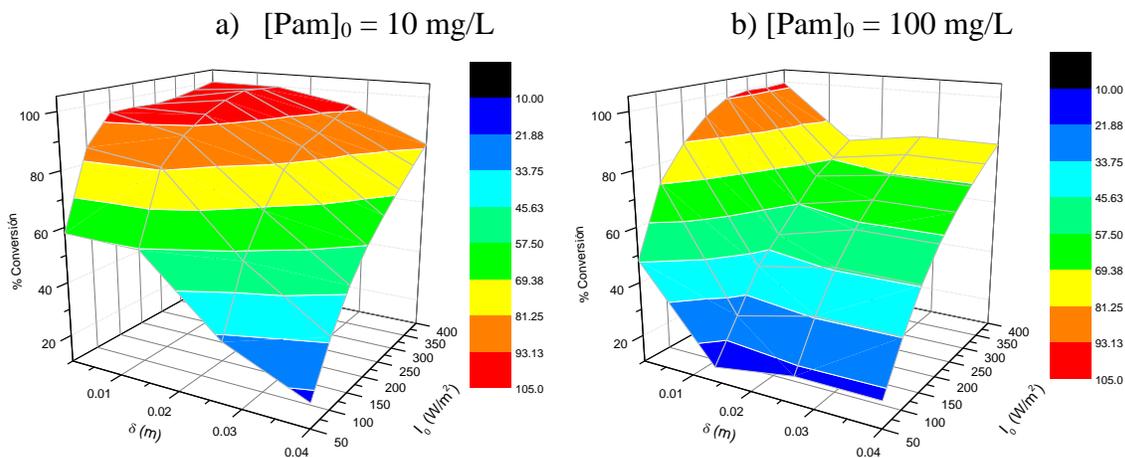


Figura 44. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones del espesor del espacio de reacción y la intensidad de radiación emitida con dos concentraciones iniciales de Paracetamol durante el proceso de fotólisis.

- **Efecto de la interacción de la concentración inicial de Paracetamol y el espesor del espacio de reacción sobre la fotólisis**

La Figura 45 muestra el porcentaje de conversión por fotólisis en función del espesor del espacio de reacción, a diferentes concentraciones iniciales de paracetamol, con una intensidad de radiación fija de 100 W/m<sup>2</sup>. Se observa que la conversión disminuye al aumentar la concentración inicial de reactivo, lo cual concuerda con los datos experimentales y lo reportado en la bibliografía. También se observa que al aumentar el

espesor del espacio de reacción, disminuye la conversión. Esto se debe a que las moléculas cercanas a la fuente de radiación absorben la misma, impidiendo que todo el volumen sea irradiado, generando un efecto pantalla, lo cual disminuye la conversión.

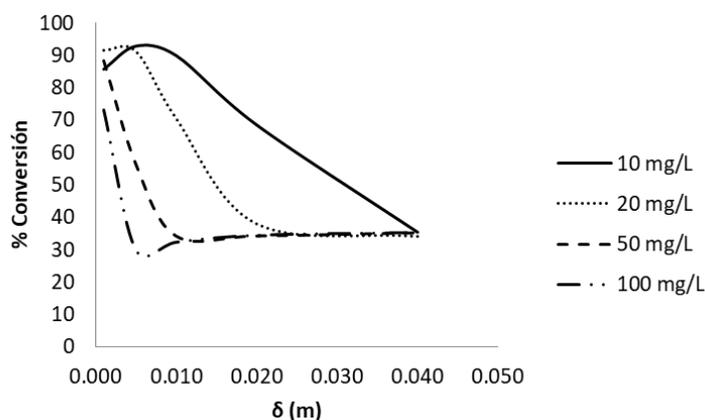


Figura 45. Perfiles del porcentaje de conversión por fotólisis en función del espesor del espacio de reacción, a diferentes concentraciones iniciales de paracetamol.  $I_0 = 100 \text{ W/m}^2$ .

La Figura 46, muestra las superficies de respuesta 3D donde se observan las interacciones entre la Intensidad de radiación y el espesor del diámetro en la degradación fotolítica de Paracetamol con a)  $[Pam]_0 = 10 \text{ mg/L}$  y b)  $[Pam]_0 = 100 \text{ mg/L}$ . Se aprecia que a altas concentraciones de paracetamol, espesores del espacio de reacción mayores a 0.01 m no promueven un beneficio mayor a la degradación.

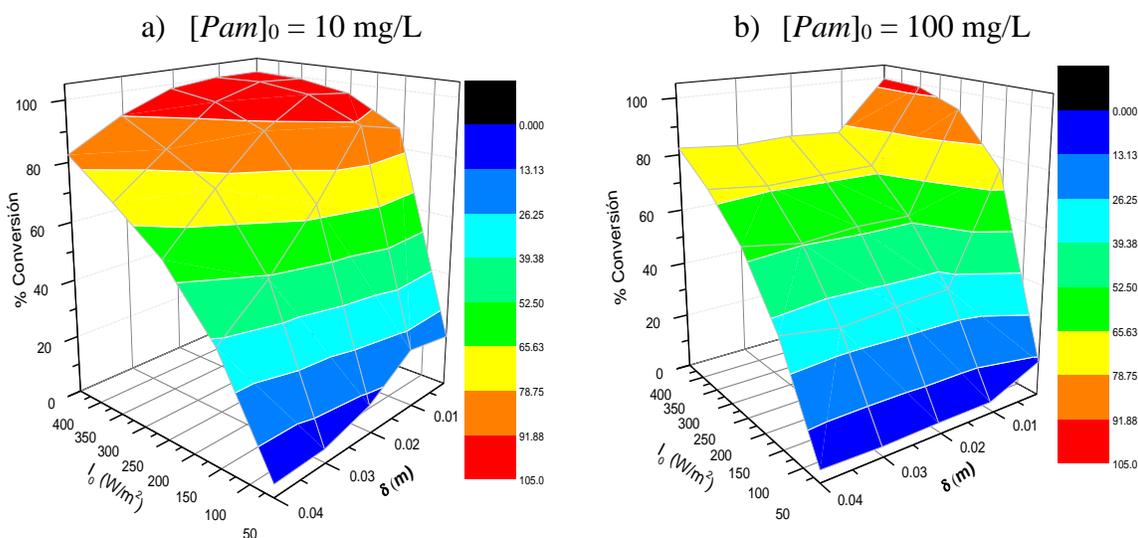


Figura 46. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre el espesor del espacio de reacción y la intensidad de radiación de la lámpara en el proceso de fotólisis.

### 3.5.2. Estudio de los parámetros e interacciones entre parámetros que intervienen en la degradación por fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> DP25

- **Efecto de la interacción de la concentración inicial de reactivo y la intensidad de radiación**

En la Figura 47 se muestra el efecto sobre la conversión de la intensidad de radiación en función de la concentración inicial de reactivo. Se observa que el aumentar la intensidad de radiación provoca porcentajes de conversión más altos y que el aumentar la concentración inicial de reactivo tiende a disminuir el porcentaje de conversión. Por otro lado, para una Intensidad de radiación fija, a concentraciones iniciales de reactivo altas, la concentración no tiene un efecto significativo sobre la conversión.

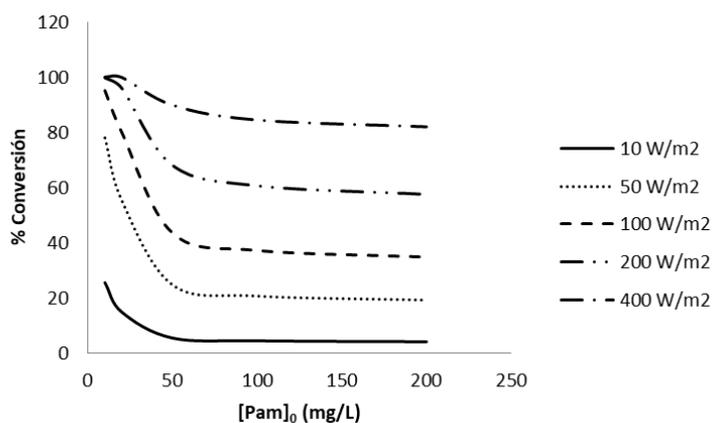


Figura 47. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la concentración inicial de reactivo a diferentes Intensidades de radiación. [Cat]=50 mg/L,  $\delta=0.01m$

En la Figura 48 se muestra el efecto sobre la conversión de la concentración inicial de reactivo en función de la intensidad de radiación. Se observa que el aumentar la intensidad de radiación aumenta la conversión; pero para una concentración inicial de reactivo fija, se alcanza un punto en el cual el incremento en la Intensidad de radiación ya no aporta un beneficio significativo a la conversión. Por lo tanto, para una concentración inicial de reactivo, es posible encontrar una intensidad de radiación óptima de la lámpara. Por ejemplo en la Figura 48, al analizar la curva de  $[Pam]_0=10$  mg/L, una lámpara que emita una intensidad de radiación de  $100 \text{ W/m}^2$  es suficiente, y proporciona una conversión cercana al 98%. Emplear una lámpara de mayor potencia, por ejemplo de  $200 \text{ W/m}^2$ , no

representa una ventaja, ya que la conversión alcanzada es del 99% y solo representaría un gasto adicional.

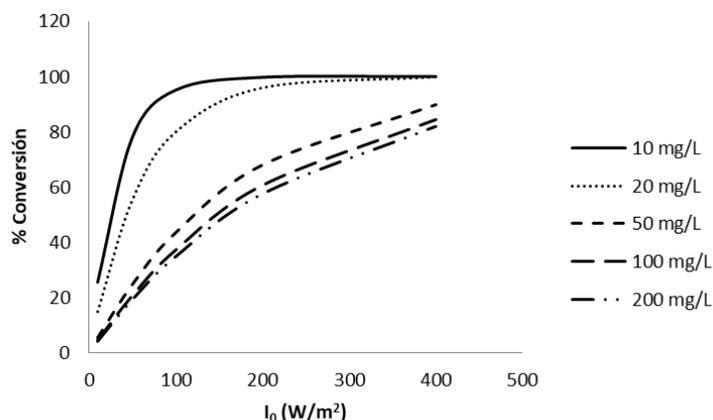


Figura 48. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la Intensidad de radiación a diferentes concentraciones iniciales de reactivo.  $[Cat] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\delta = 0.01 \text{ m}$

En la Figura 49 se presenta la superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la intensidad de radiación emitida y la concentración inicial de reactivo. De acuerdo con esta figura se concluye que a concentraciones bajas de reactivo se alcanzan el mayor porcentaje de conversión; sin embargo, las concentraciones altas de reactivo no tienen un impacto significativo sobre la conversión.

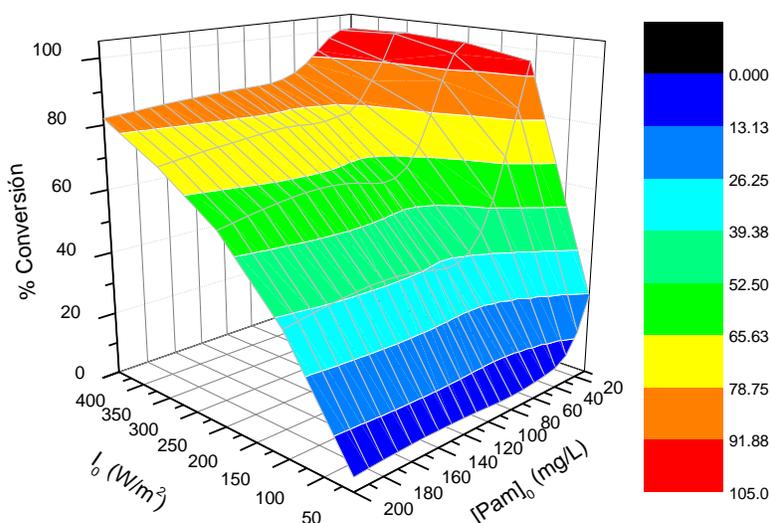


Figura 49. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la intensidad de radiación emitida y la concentración inicial de reactivo.  $[Cat] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $\delta = 0.01 \text{ m}$

- **Efecto de la interacción de la concentración inicial de reactivo y la carga de catalizador**

La Figura 50 muestra el efecto sobre la conversión de la carga de catalizador en función de la concentración inicial de reactivo. En la figura, la línea continua representa el porcentaje de conversión por fotólisis alcanzado después de 90 minutos de reacción, en función de la concentración inicial de reactivo. Se observa que al aumentar la concentración inicial de reactivo, disminuye la conversión alcanzada. Si se aumenta la carga de catalizador se obtienen curvas por arriba de la curva de fotólisis, lo cual indica que aumentar la concentración de catalizador aumenta el porcentaje de conversión. Pero, para una concentración inicial de paracetamol fija, se alcanza una concentración óptima de catalizador.

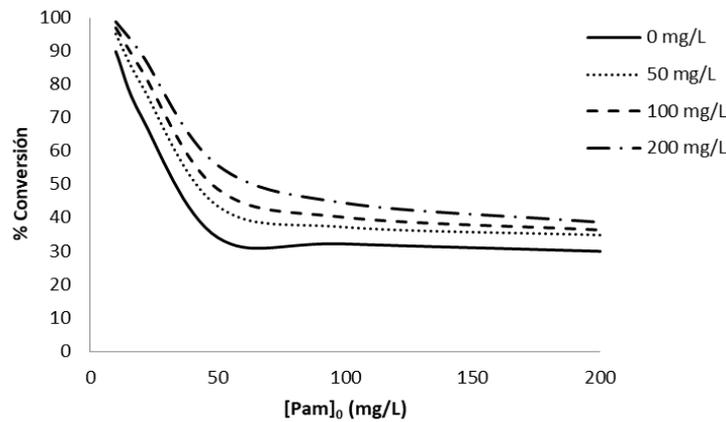


Figura 50. Perfiles del porcentaje de conversión en función de la concentración inicial de reactivo a diferentes cargas de catalizador.  $I_0=100 \text{ W/m}^2$ ,  $\delta = 0.01 \text{ m}$

En la Figura 51 se graficaron los perfiles de porcentaje de conversión en función de la carga de catalizador a diferentes concentraciones iniciales de reactivo. Se observa que para una concentración inicial de reactivo hay una concentración óptima de catalizador. Por ejemplo, en la curva de  $[Pam]_0 = 50 \text{ mg/L}$ , la concentración óptima de catalizador se alcanza cerca de los  $150 \text{ mg/L}$ , ya que una concentración de catalizador por arriba de este valor ya no incrementa el porcentaje de conversión alcanzado.

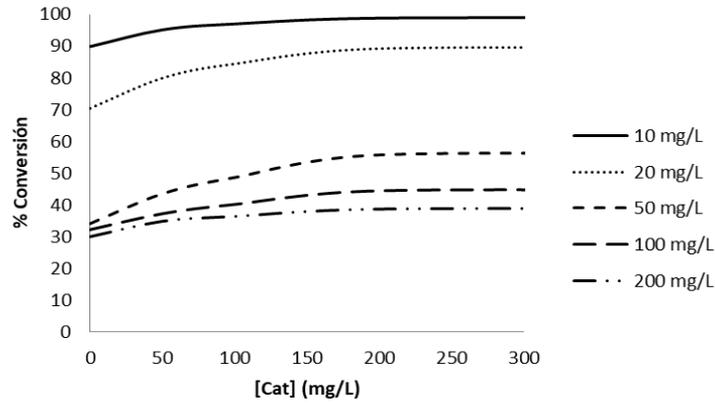


Figura 51. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la carga de catalizador a diferentes concentraciones iniciales de reactivo.  $I_0=100 \text{ W/m}^2$ ,  $\delta = 0.01 \text{ m}$

En la Figura 52 se graficó la superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones de la concentración inicial de reactivo y la carga de catalizador sobre la conversión por fotocatalisis. Se observa que el porcentaje de conversión disminuye al aumentar la concentración de reactivo pero aumenta con la concentración de catalizador.

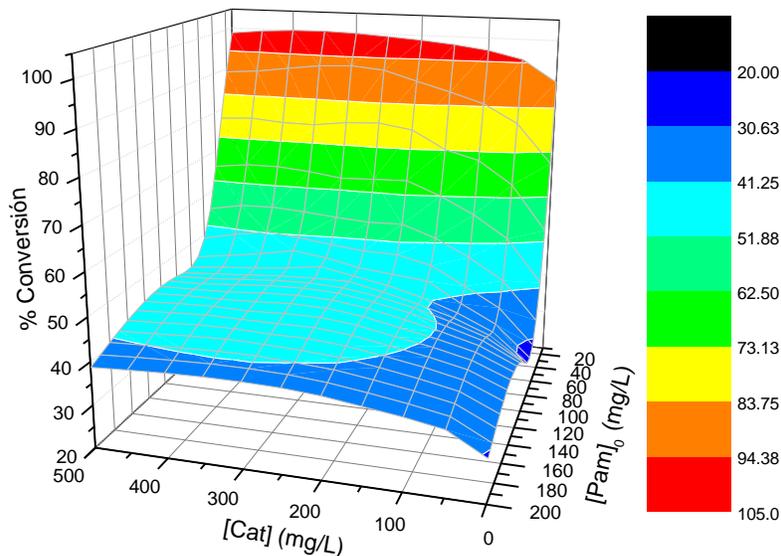


Figura 52. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la carga de catalizador y la concentración inicial de reactivo.  $I_0=100 \text{ W/m}^2$ ,  $\delta = 0.01 \text{ m}$  para la degradación por fotocatalisis.

- **Efecto de la interacción de la concentración inicial de reactivo y el espesor del espacio de reacción sobre la conversión por fotocatalisis**

En la Figura 53 se muestra los perfiles del porcentaje de conversión en función del espesor del espacio de reacción a diferentes concentraciones iniciales de reactivo, manteniendo constante la  $I_0$  y  $[Cat]$ . Se observa que para alcanzar porcentajes de conversión altos,  $\delta$  debe ser pequeño. Por ejemplo, en la Figura 53 se muestra que a una concentración inicial de paracetamol de 10 mg/L, el espesor del espacio de reacción que proporciona mejores resultados es de aproximadamente 0.005 m cuando  $I_0=100 \text{ W/m}^2$  y  $[Cat]=100 \text{ mg/L}$ . Se observa también que al aumentar la concentración inicial de reactivo se producen menores porcentajes de conversión. A concentraciones altas de reactivo, el decaimiento en el porcentaje de conversión es mayor cuando se aumenta el espesor del volumen de reacción. Es importante mencionar que el modelo cinético propuesto no considera la hidrodinámica del sistema y asume que la concentración de reactivo y de catalizador es homogénea en todo el espacio de reacción y que el reactor es de mezclado perfecto. Sin embargo, el disminuir el espesor del espacio de reacción, genera problemas de mezclado.

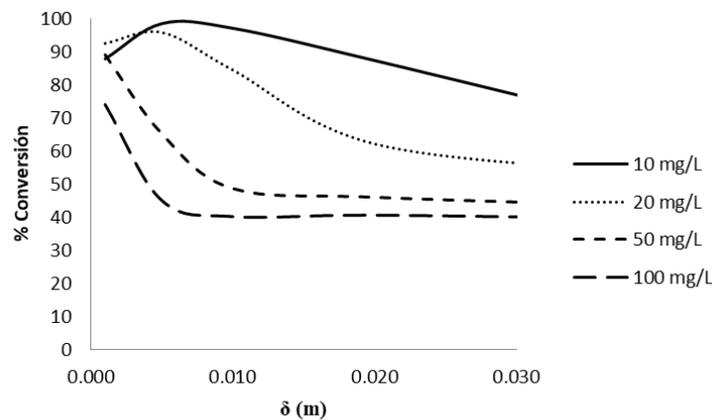


Figura 53. Perfiles de porcentaje de conversión en función del espesor del espacio de reacción a diferentes concentraciones iniciales de reactivo.  $I_0=100 \text{ W/m}^2$ ,  $[Cat]=100 \text{ mg/L}$

En la Figura 53 se presenta la superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la concentración inicial de reactivo y la carga de catalizador. De acuerdo con esta figura, se puede concluir que si se desea degradar soluciones con concentraciones altas, se debe mantener el espesor del espacio de reacción lo más estrecho posible.

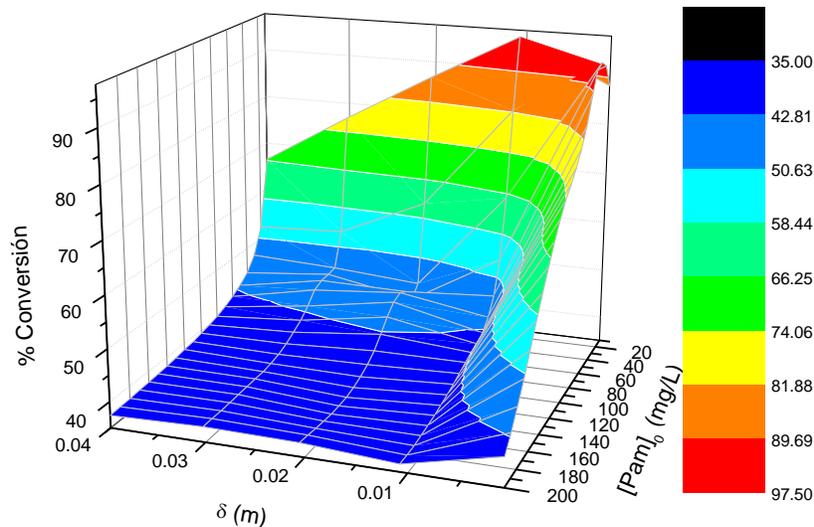


Figura 54. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la concentración inicial de reactivo y el espesor del espacio de reacción.  $I_0=100 \text{ W/m}^2$ ,  $[Cat]=100 \text{ mg/L}$

- **Efecto de la interacción de la Intensidad de radiación emitida y el espesor del espacio de reacción**

La Figura 55 contiene los perfiles del porcentaje de conversión en función del espesor del espacio de reacción, a diferentes intensidades de radiación emitida, con concentraciones iniciales de paracetamol,  $[Pam]_0 = 10$  y  $100 \text{ mg/L}$  y la carga de catalizador,  $[Cat] = 100 \text{ mg/L}$ . Cuando  $[Pam]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , se observa que se pueden alcanzar porcentajes de conversión mayores al 80%, incluso con lámparas de una intensidad de  $50 \text{ W/m}^2$ , si  $\delta$  es menor a  $0.01 \text{ m}$ . El incrementar la concentración inicial de paracetamol disminuye el porcentaje de conversión. Por ejemplo, cuando  $[Pam]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , los porcentajes de conversión son mucho menores si se mantiene la intensidad de radiación emitida fija.

En la Figura 56 se observan los perfiles de conversión en función de la intensidad de radiación emitida a diferentes espesores del espacio de reacción, con  $[Pam]_0 = 10$  y  $100 \text{ mg/L}$  y  $[Cat] = 100 \text{ mg/L}$ . En esta figura se observa que cuando  $[Pam]_0 = 10 \text{ mg/L}$ , el espesor del espacio de reacción con el que se alcanza la mayor conversión es el correspondiente a los  $0.005 \text{ m}$ , ya que se obtiene una conversión cercana al 100% con una intensidad de  $I_0 = 50 \text{ W/m}^2$ , sin necesidad de una lámpara de mayor potencia. Para el caso

de  $[Pam]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , se observa que la conversión aumenta conforme se disminuye el espesor del espacio de reacción y se aumenta la Intensidad de radiación emitida.

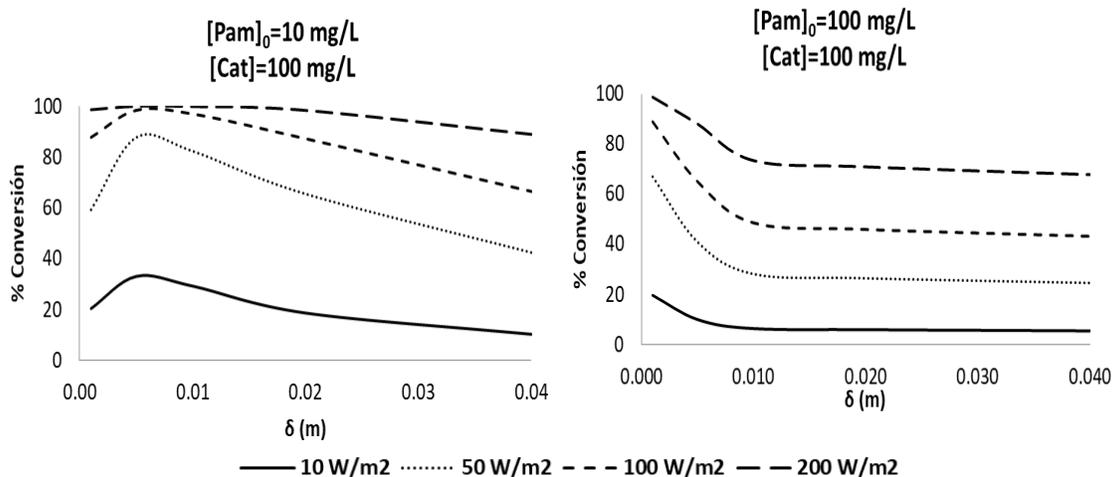


Figura 55. Perfiles de porcentaje de conversión en función del espesor del espacio de reacción a diferentes Intensidades de radiación emitida, para dos concentraciones iniciales de Paracetamol.  $[Cat] = 100 \text{ mg/L}$

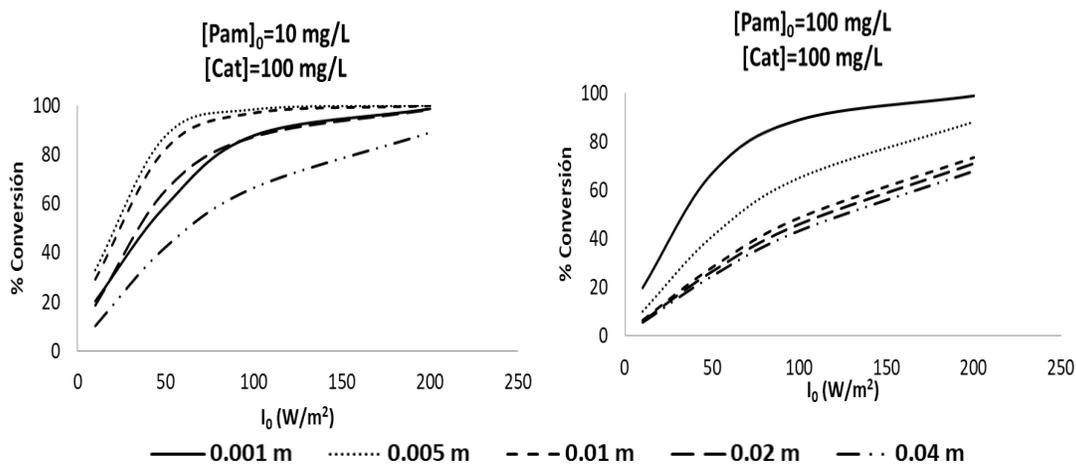


Figura 56. Perfiles de conversión en función del radio a diferentes espesores del espacio de reacción para dos concentraciones iniciales de Paracetamol.  $[Cat] = 100 \text{ mg/L}$

Las superficies de respuesta 3D de la Figura 57, corresponden a las interacciones entre la intensidad de radiación emitida y el espesor del anulo del espacio de reacción cuando se mantiene fija la concentración de catalizador. se analizan dos concentraciones iniciales de paracetamol: a)  $[Pam]_0=10$  mg/L y b)  $[Pam]_0=100$  mg/L, con una carga de catalizador  $[Cat] = 100$  mg/L. En ambas superficies se observa que con cuando la concentración inicial de paracetamol es baja, la Intensidad de radiación emitida tiene mayor impacto sobre la conversión que el espesor del anulo del espacio de reacción. Por otro lado, cuando la concentración inicial de paracetamol es alta, los mayores porcentajes de conversión se obtienen con valores de  $\delta$  pequeños.

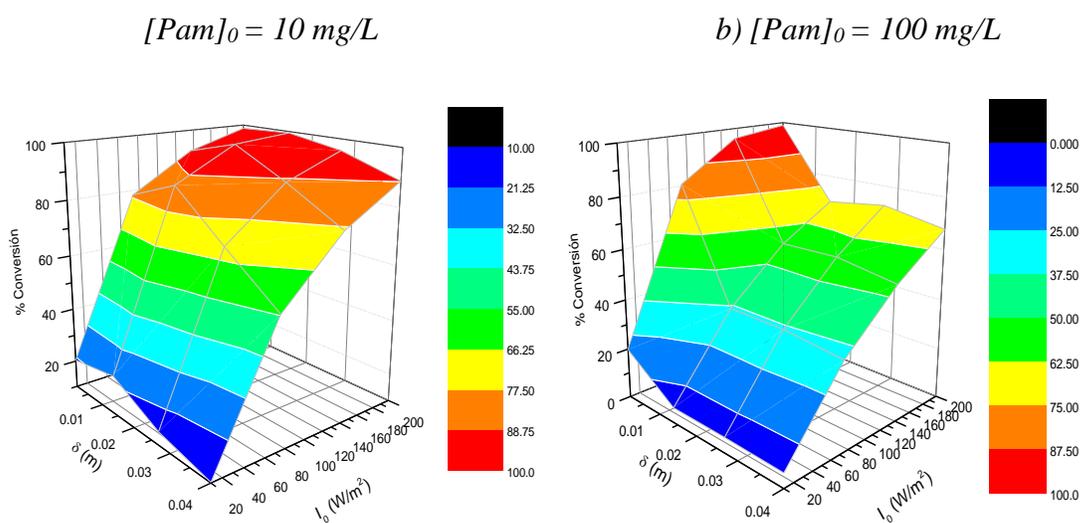
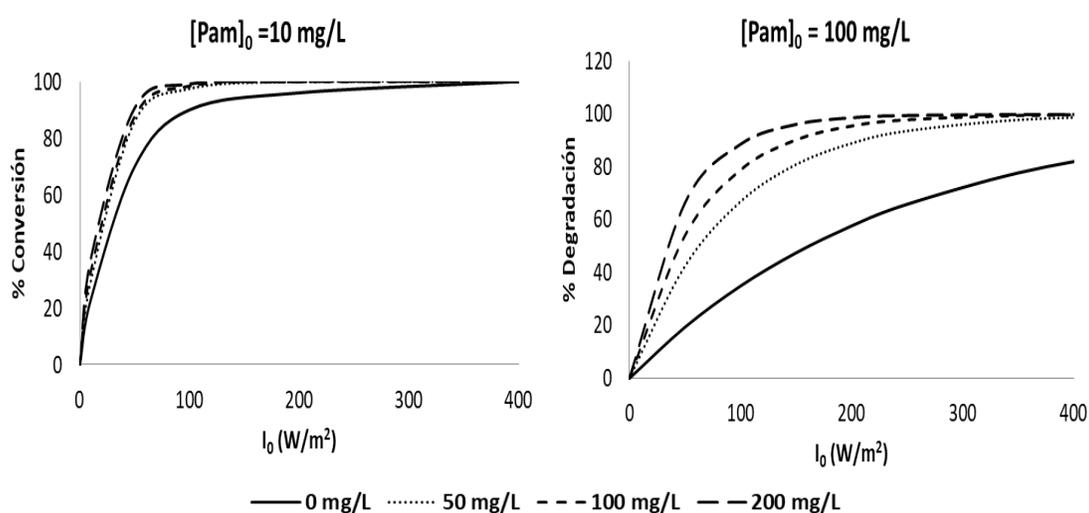


Figura 57. Superficies de respuesta 3D para mostrar las interacciones entre la intensidad de radiación emitida para dos concentraciones iniciales de reactivo.  $[Cat] = 100$  mg/L.

- **Efecto de la Interacción entre la Intensidad de radiación emitida y al carga de catalizador.**

Los perfiles del porcentaje de conversión en función de la Intensidad de radiación transmitida a diferentes cargas de catalizador de la Figura 58 se obtuvieron a dos diferentes concentraciones iniciales de paracetamol: a)  $[Pam]_0 = 10$  mg/L y b)  $[Pam]_0 = 100$  mg/L. Con una concentración baja de paracetamol la carga de catalizador no tiene mayor impacto sobre la degradación. Esto se deduce debido a que las curvas de diferentes cargas de

catalizador aparecen juntas, ya que producen porcentajes de conversión similares. Sin embargo, el efecto de catalizador es alto cuando la concentración de paracetamol es alta. Por ejemplo, en la Figura 58, cuando  $[Pam]_0 = 100 \text{ mg/L}$  y  $I_0 = 100 \text{ W/m}^2$ , se observa que la degradación sin catalizador (fotólisis) produce un porcentaje de conversión menor al 40%; pero, al incrementar la carga de catalizador a 50 mg/L se logra un porcentaje de conversión mayor al 60%. Si se continúa aumentando la concentración de paracetamol, se obtienen porcentajes de degradación más altos.



*Figura 58. Perfiles de porcentaje de conversión en función de la Intensidad de radiación transmitida a diferentes cargas de catalizador, para dos concentraciones iniciales de reactivo.*

En la Figura 59, se muestra la superficie de respuesta 3D para analizar las interacciones de la intensidad de radiación transmitida y la carga de catalizador, cuando se mantiene fijo el espesor del ánulo del espacio de reacción en  $\delta = 0.01 \text{ m}$ . En esta figura se analizaron dos concentraciones iniciales de paracetamol: a)  $[Pam]_0 = 10 \text{ mg/L}$  y b)  $[Pam]_0 = 100 \text{ mg/L}$ . De acuerdo con esta figura, se puede concluir que para cada Intensidad de radiación emitida, se puede alcanzar una carga óptima de catalizador.

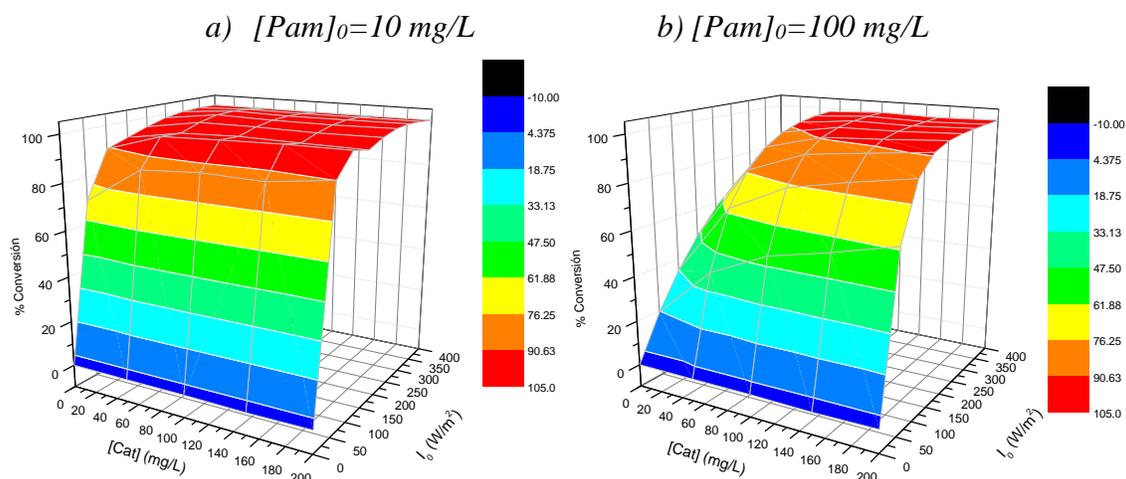


Figura 59. Superficie de respuesta 3D para mostrar las interacciones de la intensidad de radiación emitida y la carga de catalizador, para dos concentraciones iniciales de reactivo  $\delta=0.01\text{ m}$

### 3.5.3. Análisis estadístico multifactorial de la degradación fotocatalítica del paracetamol

Los datos del porcentaje de degradación fotocatalítica de paracetamol, obtenidos por modelado y simulación computacional, se emplearon para realizar un análisis estadístico y determinar cuáles parámetros que tienen impacto significativo sobre la conversión. En la Tabla 9 se enlistan los cuatro factores que se consideraron como los parámetros determinantes del proceso de fotocatalisis, con dos niveles por cada factor:

Tabla 9. Factores determinantes en la degradación fotocatalítica de Paracetamol

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
[Cat] (mg/L)	0	100
[Pam] <sub>0</sub> (mg/L)	10	100
I <sub>0</sub> (W/m <sup>2</sup> )	50	200
δ (m)	0.005	0.02

La variable de respuesta es el porcentaje de conversión. En la tabla 10 se muestra los resultados obtenidos por simulación del porcentaje de conversión en el reactor fotocatalítico. Con la ayuda del software estadístico comercial MINITAB®, se determinaron los efectos de cada factor sobre el porcentaje de conversión en el reactor fotocatalítico.

Tabla 10. Resultados obtenidos por simulación para el diseño de la matriz para el análisis factorial

Corrida	[Cat] (mg/L)	[Pam] <sub>0</sub> (mg/L)	$I_0$ (W/m <sup>2</sup> )	$\delta$ (m)	%Conversión
1	0	10	50	0.005	77.13456
2	0	10	50	0.020	40.74979
3	0	10	200	0.005	99.65595
4	0	10	200	0.020	87.98534
5	0	100	50	0.005	16.25182
6	0	100	50	0.020	18.98189
7	0	100	200	0.005	50.76046
8	0	100	200	0.020	56.91734
9	100	10	50	0.005	87.38343
10	100	10	50	0.020	64.47324
11	100	10	200	0.005	99.9796
12	100	10	200	0.020	98.35394
13	100	100	50	0.005	21.09138
14	100	100	50	0.020	22.91929
15	100	100	200	0.005	61.32351
16	100	100	200	0.020	64.6949

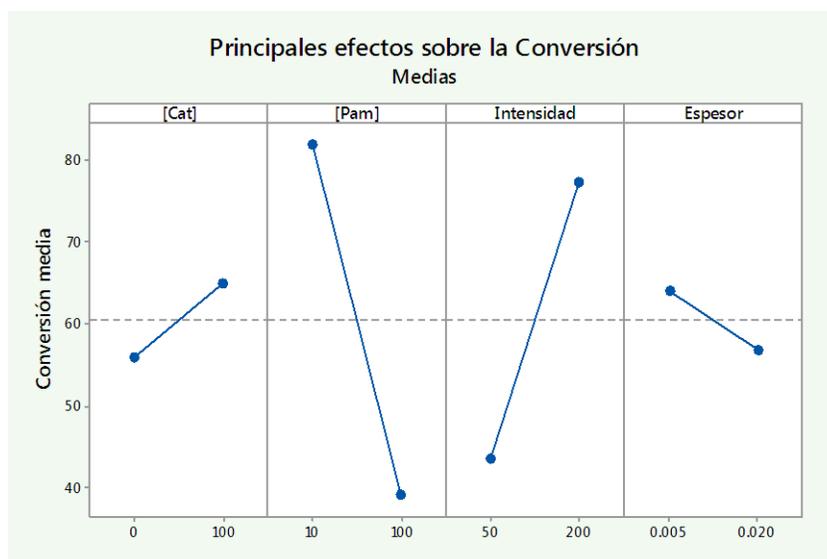


Figura 60. Principales efectos sobre la conversión de los parámetros estudiados

En la Figura 60 se presentan los efectos que tiene cada parámetro sobre la media de la conversión. Se observa que la carga de catalizador y la Intensidad de radiación emitida tienen efectos positivos sobre la conversión; es decir, se recomienda trabajar en niveles

altos de estos parámetros. Por el contrario, la concentración inicial de reactivo y el espesor del espacio de reacción tienen impactos negativos en el porcentaje de conversión, por lo cual lo recomendable es trabajar en niveles bajos de estos factores. Se observa también que la concentración inicial de paracetamol y la intensidad de radiación emitida son los parámetros que provocan los mayores efectos sobre la conversión. Esto confirma que la cinética de degradación fotocatalítica de paracetamol debe contemplar la absorción de fotones por parte de la molécula a degradar y no es adecuado considerarla como transparente a la radiación. En la Figura 61 se presenta el análisis de interacción entre parámetros. En este gráfico, las líneas que conectan la respuesta para cada nivel de factor A en nivel alto del factor de B será aproximadamente paralela a una línea que conecta la respuesta para cada nivel del factor A en el nivel bajo del factor B. Cuando las líneas no son paralelas sugiere la presencia de interacción entre parámetros. De acuerdo con este análisis, las mayores interacciones se dan entre la a)  $[Pam]$  y  $[Cat]$ ; b)  $[Cat]$  y  $\delta$ ; c)  $I_0$  y  $\delta$ .

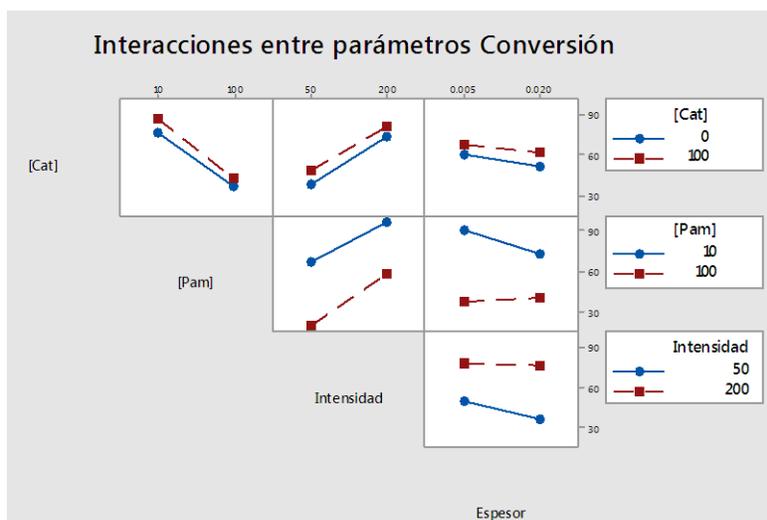


Figura 61. Interacción entre parámetros sobre el porcentaje de conversión.



## Capítulo 4

- Conclusiones y recomendaciones

## Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1. Conclusiones

En la presente investigación, se realizó experimentalmente la degradación fotocatalítica de paracetamol. Se estableció el modelado matemático del proceso para determinar la ecuación cinética intrínseca de la degradación fotocatalítica, la cual toma en cuenta el efecto de la fotólisis directa e indirecta y la debida a la fotocatalisis. Mediante la simulación computacional se analizó el impacto que tienen los diferentes parámetros en la conversión. Además, se estableció una metodología para determinar mediante simulación y mediciones radiométricas experimentales los coeficientes ópticos y el coeficiente de la función de fase HG, bajo las condiciones de trabajo del reactor fotocatalítico empleado.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. Al realizar experimentalmente la degradación de paracetamol por luz UV en ausencia de catalizador, se comprobó que el paracetamol es susceptible de degradarse por acción de la fotólisis.
2. La metodología propuesta en esta investigación para la evaluación de las propiedades ópticas del catalizador y la molécula de paracetamol permitió estimar los coeficientes de extinción, absorción, dispersión, de albedo y el coeficiente asimétrico de la función de fase de HG con un grado de error menor al 5%.
3. Se determinó que los mayores valores del coeficiente de extinción específico evaluados corresponden al catalizador  $\text{TiO}_2$  - DP25 y la molécula de paracetamol. Por lo que la capacidad de absorber fotones es alta, implicando que la molécula es susceptible a la degradación por fotólisis y de modificar el campo de radiación dentro del reactor fotocatalítico.
4. La determinación de los coeficientes de absorción, dispersión y factor asimétrico de la función de fase de HG calculados fueron comparados por el método de Montecarlo, empleando el método de Nelder – Mead para optimización de parámetros, encontrando que se ajustan adecuadamente con los modelos matemáticos propuestos.

5. La cinética de degradación por fotólisis y por fotocatalisis corresponden a una cinética de pseudo-primer orden.
6. Además, se observó que la constante aparente,  $k_{\text{For}}$ , cambia respecto a la concentración inicial de reactivo. Esta aseveración coincide con la literatura especializada en reacciones fotocatalíticas, donde este fenómeno se atribuye a que el número de sitios activos de la superficie de catalizador es fijo y al aumentar la concentración de reactivo se genera una competencia por la absorción en los sitios activos, lo cual genera la disminución de la velocidad de reacción. Sin embargo, las pruebas de fotólisis también muestran este cambio en la velocidad de reacción, lo cual se puede atribuir a los siguientes fenómenos: a) El espesor óptico aparente aumenta con la concentración inicial de reactivo, disminuyendo el área irradiada efectiva, reduciendo la velocidad de reacción; y b) la fotólisis indirecta ocurre cuando la radiación es absorbida por otras especies del medio de reacción, tales como oxígeno disuelto y carbonatos; por lo tanto, el aumento de la concentración inicial de reactivo promueve la competencia para la absorción de radiación entre estas especies y la molécula de paracetamol, disminuyendo la velocidad de reacción.
7. La degradación fotocatalítica de paracetamol se realizó experimentalmente empleando cinco catalizadores diferentes:  $\text{TiO}_2$  DP25 comercial,  $\text{TiO}_2$ -W,  $\text{TiO}_2$ -Mo, óxidos mixtos Mg-Zn-Al y Zn-Al. El catalizador  $\text{TiO}_2$  DP25 presenta mayor degradación que el resto de los catalizadores empleados en esta investigación, lo cual se puede atribuir a su alto coeficiente de extinción. Se demostró que los óxidos mixtos Mg-Zn-Al y Zn-Al y los catalizadores  $\text{TiO}_2$ -W y  $\text{TiO}_2$ -Mo no presentaron actividad catalítica bajo las condiciones empleadas.
8. La falta de actividad fotocatalítica de los catalizadores de óxidos mixtos Mg-Zn-Al y Zn-Al puede deberse a lo siguiente: a) las partículas de catalizador hacen más turbio el medio de reacción, disminuyendo la radiación transmitida y a su vez, disminuyendo la degradación por fotólisis indirecta; b) los catalizadores promueven un pH básico no favorece la degradación de paracetamol; c) La molécula de paracetamol es relativamente grande, lo cual podría provocar un impedimento estérico para que se pueda adsorber en la superficie y reaccionar. Los catalizadores

de óxidos mixtos o tipo hidrotalcita no son efectivos para este caso sino para moléculas con geometrías más simples como el 4-clorofenol y el fenol.

9. La falta de actividad fotocatalítica de los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  dopados se puede atribuir a las siguientes razones: a) el catalizador  $\text{TiO}_2\text{-W}$  presenta un tamaño de poro de 4.6 nm, el cual es menor al tamaño de poro del  $\text{TiO}_2$  DP25 (6.1 nm), lo que podría provocar un impedimento estérico para que la molécula de paracetamol se pueda adsorber en la superficie y reaccionar; b) los catalizadores dopados presentan mayor densidad que el  $\text{TiO}_2$  DP25, por lo cual es más difícil mantener la concentración del catalizador homogénea en el volumen de reacción.
10. Se demostró que la adición de oxígeno no incrementa significativamente la degradación de paracetamol por fotólisis o fotocátalisis. Además, se determinó que la adsorción del paracetamol sobre la superficie de catalizador se puede considerar despreciable.
11. Para la simulación y modelado del reactor fotocatalítico se tomó en cuenta: a) los fenómenos de emisión de fotones por parte de la lámpara; c) los eventos de dispersión y absorción de la radiación debida a las partículas de catalizador; d) las interacciones entre la radiación y la molécula a degradar.
12. El modelo cinético obtenido permite evaluar el efecto sobre la conversión de: a) carga de catalizador, b) concentración inicial de reactivo, c) la intensidad de la radiación emitida y d) grosor del anillo del espacio de reacción.
13. Los resultados de la simulación por computadora concuerdan bien con los datos experimentales, tanto para la degradación fotolítica como para la fotocatalítica utilizando el catalizador de  $\text{TiO}_2$  DP25.

De acuerdo con los resultados computacionales obtenidos, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

14. El catalizador de  $\text{TiO}_2$  DP25 siempre aporta una degradación de paracetamol adicional a la contribución de la fotólisis, especialmente a concentraciones altas de paracetamol.
15. La velocidad de reacción aumenta con la carga de catalizador; sin embargo, después de una cierta concentración de catalizador, en condiciones operativas específicas,

aumentar la carga de catalizador no contribuye significativamente a aumentar la velocidad de reacción. Por lo tanto, para cada combinación de condiciones de reacción, hay una carga de catalizador óptima.

16. El aumento de la concentración inicial de reactivo generalmente disminuye la velocidad de reacción, que puede atribuirse a las siguientes situaciones: a) El espesor óptico aparente aumenta con la concentración inicial de reactivo, por lo que el área irradiada efectiva disminuye, reduciendo la velocidad de reacción; y b) fotólisis indirecta que ocurre cuando la radiación es absorbida por otras especies del medio de reacción, tales como oxígeno disuelto y carbonatos; por lo tanto, el aumento de la concentración inicial de reactivo promueve la competencia para la absorción de radiación entre estas especies y la molécula de paracetamol, disminuyendo la velocidad de reacción.
17. Disminuir el grosor del espacio de reacción contribuye a aumentar la velocidad de degradación fotocatalítica; sin embargo, también se generan problemas de mezcla, que disminuyen la velocidad de reacción.
18. Se observa que la carga de catalizador y la Intensidad de radiación emitida tienen efectos positivos sobre la conversión; es decir, se recomienda trabajar en niveles altos de estos parámetros. Por el contrario, la concentración inicial de reactivo y el espesor del espacio de reacción tienen impactos negativos en el porcentaje de conversión, por lo cual lo recomendable es trabajar en niveles bajos de estos factores.
19. La concentración inicial de paracetamol y la intensidad de radiación emitida son los parámetros que provocan los mayores efectos sobre la conversión. Esto confirma que la cinética de degradación fotocatalítica de paracetamol debe contemplar la absorción de fotones por parte de la molécula a degradar y no es adecuado considerarla como transparente a la radiación.
20. Las mayores interacciones entre parámetros se presentan entre a)  $[Pam]$  y  $[Cat]$ ; b)  $[Cat]$  y  $\delta$ ; c)  $I_0$  y  $\delta$ .

En síntesis, los aportes de esta Tesis fueron los siguientes:

- Se estableció una metodología adecuada para la estimación computacional de los coeficientes ópticos de absorción y dispersión de la radiación; así como el factor asimétrico de la función de fase de HG
- Se estableció y validó un modelo cinético para la degradación fotolítica y fotocatalítica de paracetamol, el cual no considera a la molécula de paracetamol como transparente a la radiación.
- Se estudiaron mediante simulación el impacto que tiene sobre la conversión los siguientes factores: a) Dimensiones del reactor, b) Intensidad de radiación emitida por la lámpara, c) concentración inicial de paracetamol y d) concentración de catalizador.

#### **4.2. Recomendaciones y trabajo futuro**

El modelo cinético obtenido es una herramienta importante para el análisis de los reactores fotocatalíticos de geometría cilíndrica; sin embargo, este modelo puede ser perfeccionado y por este motivo se establecen las siguientes recomendaciones:

- Obtener datos experimentales de velocidad de reacción fotocatalítica a diferentes velocidades de agitación y dimensiones del reactor. Esto con el fin de obtener una expresión cinética más robusta, que permita comprender mejor la relación con la transferencia de masa y la velocidad global de la reacción para proponer mejoras en el diseño de los reactores fotocatalíticos.
- Analizar los productos de degradación obtenidos en la reacción fotocatalítica bajo diferentes condiciones de operación.
- Estudiar experimentalmente el efecto de los diferentes parámetros estudiados sobre la toxicidad del agua a tratar.

## Referencias bibliográficas

- [1] A. Cabrera Reina, L. Santos-Juanes, J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, M.I. Maldonado Rubio, G. Li Puma, J.A. Sánchez Pérez, Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA), *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 295–301. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.023.
- [2] A. Gora, B. Toepfer, V. Puddu, G. Li Puma, Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 1–10. doi:10.1016/j.apcatb.2005.12.009.
- [3] G. Li Puma, J.N. Khor, A. Brucato, Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3737–3745. doi:10.1021/es0301020.
- [4] J. Nishio, M. Tokumura, H.T. Znad, Y. Kawase, Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 106–115. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.039.
- [5] N. Qi, H. Zhang, B. Jin, K. Zhang, CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 84–95. doi:10.1016/j.cej.2011.05.068.
- [6] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815–2827. doi:10.1016/j.watres.2012.03.036.
- [7] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, D. Vogna, Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV system, *Water Res.* 37 (2003) 993–1004.
- [8] H.C. Arredondo Valdez, G. García Jiménez, S. Gutiérrez Granados, C. Ponce de León, Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO<sub>2</sub> and CuO/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chemosphere.* 89 (2012) 1195–1201. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.07.020.
- [9] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Water Res.* 42 (2008) 3480–3488. doi:10.1016/j.watres.2008.04.023.
- [10] S. Ghafouri, A. Mowla, R. Jahani, M. Mehrvar, P.K. Chan, Sonophotolytic degradation of synthetic pharmaceutical wastewater: Statistical experimental design and modeling, *J. Environ. Manage.* 150 (2015) 128–137. doi:10.1016/j.jenvman.2014.11.011.
- [11] J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. de Lasa, Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Slurry Reactor Using Monte Carlo Simulations and Macroscopic Balance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10524–10534. doi:10.1021/ie100374f.
- [12] J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. de Lasa, TiO<sub>2</sub> absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 5813–5821. doi:10.1016/j.ces.2011.07.040.
- [13] G. Li puma, Dimensionless Analysis of Photocatalytic Reactors Using Suspended Solid Photocatalysts, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 820–826. doi:10.1205/cherd.04336.

- [14] G. Li Puma, A. Brucato, Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models, *Catal. Today*. 122 (2007) 78–90. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.027.
- [15] A. Brucato, A.E. Cassano, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, G. Vella, Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model, *AIChE J.* 52 (2006) 3882–3890. doi:10.1002/aic.10984.
- [16] J. Kumar, A. Bansal, Photocatalytic degradation in annular reactor: Modelization and optimization using computational fluid dynamics (CFD) and response surface methodology (RSM), *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 398–405. doi:10.1016/j.jece.2013.06.002.
- [17] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Catal. Today*. 129 (2007) 110–117. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.056.
- [18] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 224–245. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003.
- [19] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 224–245. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003.
- [20] L. FRANCO ARIAS, Degradación del (2, 2'-estilbeno disulfonato, 4, 4'-bis ((4-anilino-6-morfolino-s-triazinil) amino)-, por fotocátalisis, *Scientia Et Technica*. XII (2006).
- [21] S.L. Orozco, C.A. Arancibia-Bulnes, R. Suárez-Parra, Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2173–2185. doi:10.1016/j.ces.2009.01.038.
- [22] M.L. Satuf, M.J. Pierrestegui, L. Rossini, R.J. Brandi, O.M. Alfano, Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation, *Catal. Today*. 161 (2011) 121–126. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.018.
- [23] V.A. Sakkas, A. Dimou, K. Pitarakis, G. Mantis, T. Albanis, TiO<sub>2</sub> photocatalyzed degradation of diazinon in an aqueous medium, *Environ. Chem. Lett.* 3 (2005) 57–61. doi:10.1007/s10311-004-0091-6.
- [24] G. Li Puma, J.N. Khor, A. Brucato, Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3737–3745. doi:10.1021/es0301020.
- [25] E. Moctezuma, H. Zamarripa, E. Leyva, Degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de paraquat, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 19 (2003) 117–125.
- [26] G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, C. García-Mendoza, R. López, V. De la Luz, S.-W. Lee, T.-H. Kim, L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation, *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 38–47. doi:10.1016/j.clay.2015.08.030.
- [27] E. Martín del Campo, J.S. Valente, T. Pavón, R. Romero, Á. Mantilla, R. Natividad, 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg–Al–Zn Layered Double

- Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11544–11552. doi:10.1021/ie200412p.
- [28] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez, Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 277 (2014) 82–89. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.12.014.
- [29] N. Hamdi El Najjar, A. Touffet, M. Deborde, R. Journal, N. Karpel Vel Leitner, Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 137–143. doi:10.1016/j.seppur.2014.09.004.
- [30] L.F. Garcés Giraldo, E.A. Mejía Franco, J.J. Santamaría Arango, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Rev. Lasallista Investig.* 1 (2004) 83–92.
- [31] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantilla, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi, A. Barrera, Hydroxylated sol-gel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light, *Catal. Today.* 220–222 (2014) 49–55. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.027.
- [32] H.I. De Lasa, B. Serrano, M. Salaices, Photocatalytic reaction engineering, Springer, 2005. <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/0-387-27591-6.pdf> (accessed April 11, 2016).
- [33] M. Ratova, G. West, P. Kelly, Optimization Studies of Photocatalytic Tungsten-Doped Titania Coatings Deposited by Reactive Magnetron Co-Sputtering, *Coatings.* 3 (2013) 194–207. doi:10.3390/coatings3040194.
- [34] X. Zhang, F. Wu, N. Deng, Degradation of paracetamol in self assembly  $\beta$ -cyclodextrin/TiO<sub>2</sub> suspension under visible irradiation, *Catal. Commun.* 11 (2010) 422–425. doi:10.1016/j.catcom.2009.11.013.
- [35] B. Lin, Z. Wang, H. Sun, Y. Zhu, Q. Ouyang, Evaluation and comparison of thermal comfort of convective and radiant heating terminals in office buildings, *Build. Environ.* 106 (2016) 91–102. doi:10.1016/j.buildenv.2016.06.015.
- [36] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gomez, Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 330–338. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.019.
- [37] G. Jácome-Acatitla, F. Tzompantzi, R. López-González, C. García-Mendoza, J.M. Alvaro, R. Gómez, Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 277 (2014) 82–89. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.12.014.
- [38] L. Zhang, W. Anderson, Z. Zhang, Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 121 (2006) 125–134. doi:10.1016/j.cej.2006.05.011.
- [39] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 130–138. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.010.

- [40] M. de los M. Ballari, R. Brandi, O. Alfano, A. Cassano, Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 242–255. doi:10.1016/j.cej.2007.03.031.
- [41] S.A. Cuevas, C.A. Arancibia-Bulnes, B. Serrano, Radiation field in an annular photocatalytic reactor by the P1 approximation, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2007). <http://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2007.5.1/ijcre.2007.5.1.1589/ijcre.2007.5.1.1589.xml> (accessed April 10, 2016).
- [42] G.E. Imoberdorf, A.E. Cassano, H.A. Irazoqui, O.M. Alfano, Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors, *Catal. Today.* 129 (2007) 118–126. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.057.
- [43] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649. doi:10.1021/ie050365y.
- [44] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J.L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, R. Natividad, W and Mo doped TiO<sub>2</sub> : Synthesis, characterization and photocatalytic activity, *Fuel.* 198 (2017) 31–41. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.005.
- [45] Y. Mameri, N. Debbache, M. el mehdi Benacherine, N. Seraghni, T. Sehili, Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 315 (2016) 129–137. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.09.019.
- [46] D.İ. Çifçi, T. Tunçal, A. Pala, O. Uslu, Determination of optimum extinction wavelength for paracetamol removal through energy efficient thin film reactor, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 322–323 (2016) 102–109. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.03.003.

*Research Article*

## Modelling and Simulation of the Radiant Field in an Annular Heterogeneous Photoreactor Using a Four-Flux Model

O. Alvarado-Rolon,<sup>1</sup> R. Natividad <sup>2</sup>, R. Romero <sup>2</sup>, L. Hurtado <sup>2</sup>  
and A. Ramírez-Serrano <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon esq. Paseo Tollocan s/n, 50120 Toluca, MEX, Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Atlaconulco, Km 14.5, Unidad San Cayetano, 50200 Toluca, MEX, Mexico

Correspondence should be addressed to R. Natividad; [reynanr@gmail.com](mailto:reynanr@gmail.com) and A. Ramírez-Serrano; [aramirez@uaemex.mx](mailto:aramirez@uaemex.mx)

Received 7 May 2017; Revised 22 July 2017; Accepted 26 July 2017; Published 28 January 2018

Academic Editor: Detlef W. Bahnemann

Copyright © 2018 O. Alvarado-Rolon et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

This work focuses on modeling and simulating the absorption and scattering of radiation in a photocatalytic annular reactor. To achieve so, a model based on four fluxes (FFM) of radiation in cylindrical coordinates to describe the radiant field is assessed. This model allows calculating the local volumetric rate energy absorption (LVREA) profiles when the reaction space of the reactor is not a thin film. The obtained results were compared to radiation experimental data from other authors and with the results obtained by discrete ordinate method (DOM) carried out with the Heat Transfer Module of Comsol Multiphysics® 4.4. The FFM showed a good agreement with the results of Monte Carlo method (MC) and the six-flux model (SFM). Through this model, the LVREA is obtained, which is an important parameter to establish the reaction rate equation. In this study, the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde was carried out, and the kinetic equation for this process was obtained. To perform the simulation, the commercial software COMSOL Multiphysics v. 4.4 was employed.

### 1. Introduction

In the last decades, photocatalytic processes have been the subject of different studies such as wastewater treatment [1–6], air purification in polluted environments with volatile organic compounds [7–9], and synthesis of fine organic compounds such as benzaldehyde [10, 11]. According to literature [1, 3–6, 11–16], the following different variables are crucial in a photocatalytic process efficiency: (a) catalyst type and concentration, (b) reagent type and concentration, (c) geometry and type of reactor, and (d) characteristics of the radiation inside the photoreactor. Because of the number of variables and the interaction among them, the modeling of this type of processes is expected to be rather useful not only for reactor design but also to achieve a better insight and understanding of the process.

The mathematical modeling and simulation of a photocatalytic reactor imply a great challenge due to the numerous

involved variables; however, the computational analysis of these variables aids to accomplish such a task. Furthermore, the computational analysis allows evaluating hydrodynamic effects and kinetics without employing physical prototypes. The full modeling of photocatalytic reactors requires to include several submodels to simulate the physical phenomena occurring inside the reactor. Some of these necessary submodels are (a) radiation emission and incidence, (b) radiation absorption and scattering, (c) photoconversion kinetics, and (d) hydrodynamics [5, 13–15, 17, 18]. These are the result of mass, energy, and momentum balances, as well as radiation distribution and optical characterization of reaction space [6, 16, 19, 20]. These submodels are strongly interlinked. For example, the kinetics is a function of radiation absorption, which is in turn a function of catalyst characteristics and hydrodynamics. The conversion and performance of a photocatalytic reaction are a function of the local volumetric rate energy absorption (LVREA), which is

defined as the energy due to photons absorbed per time and volume inside the photoreactor [21]. To evaluate the LVREA is necessary to solve the radiation transfer equation (RTE) [22–25].

$$\frac{dI_\lambda(x, \Omega)}{dx} = -\beta_\lambda I_\lambda(x, \Omega) + \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{4\pi} I_\lambda(x, \Omega') p(\Omega \rightarrow \Omega') d\Omega', \quad (1)$$

where  $I_\lambda(x, \Omega)$  is the spectral radiation intensity,  $\lambda$  represents the wavelength,  $\beta_\lambda$  is the extinction coefficient, which is the sum of the absorption coefficient,  $\kappa_\lambda$ , and  $\sigma_\lambda$  is the scattering coefficient. The ratio  $\omega = \sigma_\lambda/\beta_\lambda$  is the scattering albedo coefficient which is inherent to each photocatalyst since it represents its photon absorption capacity.  $\Omega$  is the solid angle, and  $p(\Omega \rightarrow \Omega')$  is the phase function representing the redistribution of radiation after the scattering event. According to the first term in the right side of (1), the intensity is diminished by the effect of mainly two phenomena, scattering and absorption. This decrease is characterized by the extinction coefficient. There is also an increase in the intensity due to the scattering from other directions, and it is represented by the second term in the right-hand side of (1) [24, 26, 27].

The analytical solution of the RTE is a rather complex task, unless it is limited to simple reactor geometries with specific assumptions. Even when using specialized software, the radiation field simulation is a task that requires a high computational effort. Comsol Multiphysics v. 4.4 contains the physics of radiation in participating media (rpm), in the Heat Transfer Module, which is designed to solve 3D radiation transfer problems, taking into account the phenomena of emission, dispersion, and absorption of radiation. The Comsol Multiphysics v. 4.4 Heat Transfer Module employs the discrete ordinate method (DOM). This method consists the transformation of the integral-differential RTE into a system of algebraic equations to describe the transport of photons in such way that can be solved following the direction of propagation, starting from the values provided by the boundary conditions. However, RTE is solved by discretizing the solid angle at every discrete position in the 3D domain, which is computationally very demanding and may result in unrealistic results when the discretization of the solid angle is not refined enough.

A viable alternative is to employ numerical computational methods as the statistical method Monte Carlo (MC), which is known as highly accurate but requires a great computational effort [21, 28, 29]. Also, it is possible to employ analytical simplified methods like the two-flux model (TFM) and the six-flux model (SFM). These models consist of several algebraic equations developed for flat slab geometries [15–17, 30], which were obtained by solving a system of differential equations with specific boundary conditions, for example, the outer wall of the reactor is opaque. SFM is very accurate for cylindrical geometries [14] in which the space where the reaction occurs,  $\delta$ , is much smaller than the radius of the reactor,  $R_R$ .

$$\begin{aligned} \delta &\ll R_R, \\ \frac{R_R}{R_R + \delta} &\sim 1. \end{aligned} \quad (2)$$

However, in this investigation, a reactor in which the lamp is immersed in the reaction medium was used, so (2) is not satisfied. The geometry used in this work is shown in Figure 1. This paper aims to evaluate the effectiveness of a modified model based on four flux of radiation (FFM), whose equations are based on a cylindrical geometry, to mathematically represent the radiation field in a stirred annular photoreactor. This model is coupled to a reaction rate model representing the benzyl alcohol oxidation. The FFM evaluates the incident radiation in each point of the reaction space. This model considers that the incident radiation is the sum of radiation fluxes traveling from the light source towards this point and the fluxes due from both axial and radial scattering. As this model is developed from cylindrical geometries, its solution is expected to better represent the radiant field inside an annular photocatalytic reactor than the models developed from slab plane geometries where the reaction space is only a thin film.

The main objective of this work was to validate the proposed four-flux model, which is specifically designed for annular photocatalytic reactors with a relationship, that is, the reactor is not thin-walled. FFM is tested against the results with experimental data of the photocatalytic and selective oxidation of benzyl alcohol towards benzaldehyde. Moreover, the radiation profiles were compared to those calculated by MC, DOM, and SFM. The FFM and DOM were carried out with commercial software Comsol Multiphysics 4.4, which is a powerful differential equation solver.

## 2. Methodology

The main objective of this work was to test a proposed FFM to efficiently represent the radiant field inside an annular reactor when the reaction space is not a thin film. In order to validate the proposed model, the profiles obtained with FFM were compared to those previously reported in the literature. Also, the FFM was applied to describe the radiant field in a batch annular photoreactor employed to experimentally obtain benzyl alcohol oxidation data. Then, the kinetics of this reaction was established as function of LVREA.

### 2.1. Source Data

**2.1.1. System 1.** The profiles obtained in a thin-film slurry reactor of inner wall (TFSIW) reported by Li Puma et al. [5, 14, 17] and obtained by the six flow model were replicated for comparison purposes. In this case, the relation  $R_R/(R_R + \delta) = 0.76$ . The characteristics of the system are summarized in Table 1.

**2.1.2. System 2.** This photoreactor was previously reported [28, 29] and was named Photo-CREC Water II and employs  $\text{TiO}_2$  (anatase) as a catalyst. In such a reaction system, the lamp is annulus centered. The relationship

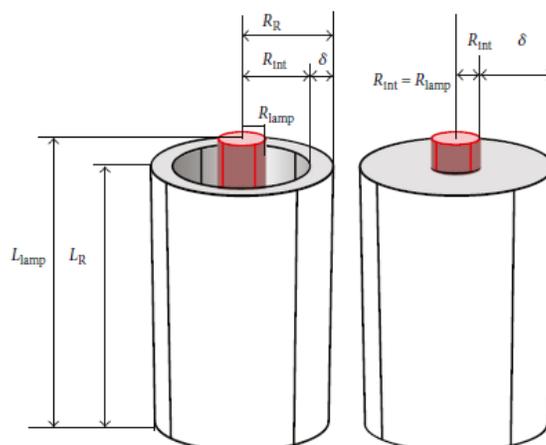


FIGURE 1: Schematic representation of the geometry of the assessed annular photocatalytic reactor.

TABLE 1: Characteristics of systems.

	Catalyst	Lamp characteristics	Reactor characteristics
System 1 Li Puma [14]	TiO <sub>2</sub> DP 25 (i) $\sigma_\lambda = 1.02 C_{cat}$ (1/m) (ii) $\kappa_\lambda = 0.338 C_{cat}$ (1/m)	Power: 4 W Wavelength: 300 nm Radius: 0.00775 m Length: 0.213 m	Length: 0.225 m Ext. radius: 0.019 m Int. radius: 0.013 m $R_R/(R_R + \delta) = 0.76$
System 2 Moreira et al. [28, 29]	TiO <sub>2</sub> anatase (i) $\sigma_\lambda = 3.1149 C_{cat}$ (1/m) (ii) $\kappa_\lambda = 0.3957 C_{cat}$ (1/m)	Power: 8 W Wavelength: 250 nm Radius: 0.0133 m Length: 0.413 m	Length: 0.445 m Ext. radius: 0.0444 m Int. radius: 0.01755 m $R_R/(R_R + \delta) = 0.62315$
System 3	LiVMoO <sub>6</sub> (i) $\sigma_\lambda = 0.24128 C_{cat}$ (1/m) (ii) $\kappa_\lambda = 0.03092 C_{cat}$ (1/m)	Power: 8 W Wavelength: 254 nm Radius: 0.005 m Length: 0.23 m	Length: 0.25 m Ext. radius: 0.025 m Int. radius: none $R_R/(R_R + \delta) = 0.5555$

$R_R/(R_R + \delta) = 0.62315$ . The characteristics of the system are also summarized in Table 1.

2.1.3. *System 3.* Once the radiation model was validated with data reported in systems 1 and 2, this model was applied to simulate the radiation field in system 3 during benzyl alcohol selective oxidation towards benzaldehyde. Experimental data of benzyl alcohol oxidation were obtained in an annular cylindrical photocatalytic reactor. It is worth pointing out that in this reaction system, the lamp was placed at the center of the reactor without any additional physical protection (e.g., quartz sleeve). For this reason, the relationship  $R_R/(R_R + \delta) = 0.5555$ .

The employed catalyst was LiVMoO<sub>6</sub>, and a detailed characterization has been previously reported [31]. The characteristics of the system are shown in Table 1. The FFM was used to describe the radiant field in this reactor and to obtain the kinetics of benzyl alcohol oxidation as a function of LVREA.

2.2. *Mathematical Modeling of Radiation Emission.* The emission of radiation from the cylindrical lamp is modeled using the linear source spherical emission (LSSE). This model considers that the lamp is a linear source, and each point on the line emits radiation isotropically and in every direction. It is assumed that the radiation emitted by each point of the lamp is constant along the axial length of the lamp [5]. According to the literature, the intensity of the incident radiation entering the inner wall of the annulus can be calculated as

$$I_{R_{int},z} = \frac{S_1}{4\pi R_{int}} \left[ a \tan \left( \frac{2z - L_R + L_{lamp}}{2R_{int}} \right) - a \tan \left( \frac{2z - L_R - L_{lamp}}{2R_{int}} \right) \right], \quad (3)$$

where

$$S_1 = 2\pi R_{lamp} I_w. \quad (4)$$

The experimental emitted radiation was measured by a UVX radiometer equipped with a sensor of 254 nm placed at the lamp wall and 0.01 m from the lamp.

**2.3. Mathematical Modeling of Absorption and Scattering Radiation.** To establish the mathematical FFM, the following assumptions were made: (a) reactor with slurry catalyst, (b) heterogeneous model, (c) isothermal process, (d) perfect mixing and therefore the catalyst concentration is homogeneous at all reaction space, (e) photons are absorbed only by catalyst particles, (f) the flux of photons occurs only in four directions, two radial, and two axial directions, (g) the emission of photons by the lamp is isocratic, (h) oxygen bubbles do not affect the radiation fluxes, and (i) the scattering of photons by the catalyst is isotropic.

FFM was employed to evaluate the incident radiation on a given point inside the reaction space. In this model, the total radiation flux is taken as the sum of the flux of photons traveling from the light source towards that point and flux of photons from scattering in both two axial directions and two both radial directions. In concordance, a photon balance was performed in a differential volume element shell shaped in cylindrical coordinates (Figure 2).

The flux of incident radiation ( $g_i$ ), the flux entering the differential element due to backscattering ( $g_b$ ), and the fluxes entering from bottom and upper walls ( $g_a$  and  $g_c$ ) are the four fluxes that this model accounts for. The parameters  $p_p$ ,  $p_b$ ,  $p_a$ , and  $p_c$  represent the probabilities of occurring backscattering in the corresponding directions. These parameters were calculated by MC method employing an isotropic phase function, and their values are  $p_i = 0.405$ ,  $p_b = 0.303$ ,  $p_a = 0.146$ , and  $p_c = 0.146$  for  $\text{LiVMoO}_6$  and  $p_i = 0.357$ ,  $p_b = 0.351$ ,  $p_a = 0.146$ , and  $p_c = 0.146$  for  $\text{TiO}_2$ . The number and external area of the catalytic particles are  $n_p$  and  $a_p$ , respectively, so in order to establish that the FFM is necessary to perform a balance of incident radiation ( $g_i$ ), in the four considered directions. For example, the following radiation balance in the radial direction can be written as

$$\{\text{Input photons}\} - \{\text{output photons}\} = \{\text{absorbed photons}\}. \quad (5)$$

So the balance is

$$\begin{aligned} & g_i(2\pi r \Delta z)|_r - g_i(2\pi r \Delta z)|_{r+\Delta r} + g_b \omega(2\pi r \Delta r \Delta z)(n_p a_p p_b) \\ & + g_a \omega(2\pi r \Delta r \Delta z)(n_p a_p p_a) + g_c \omega(2\pi r \Delta r \Delta z) \\ & \cdot (n_p a_p p_c) - g_i(n_p a_p (\omega p_a + \omega p_b + \omega p_c)) \\ & \cdot (2\pi r \Delta r \Delta z) \\ & = g_i(1 - \omega)(n_p a_p)(2\pi r \Delta r \Delta z). \end{aligned} \quad (6)$$

By reordering and applying  $\lim_{\Delta r \rightarrow 0}$ ,

$$\frac{d(r g_i)}{dr} = \left( \frac{r}{\beta \cdot C_{\text{cat}}} \right) (\omega(g_b p_b + g_a p_a + g_c p_c) - g_i(1 - \omega p_i)), \quad (7)$$

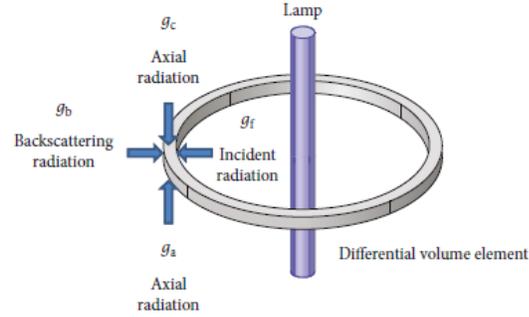


FIGURE 2: Directions of the fluxes of photons in the four-flux model.

where

$$\omega p_b + \omega p_a + \omega p_c + \omega p_i + (1 - \omega) = 1, \quad (8)$$

$$\left( \frac{1}{1/n_p a_p} \right) = \left( \frac{1}{\beta C_{\text{cat}}} \right). \quad (9)$$

The term  $(1/(1/n_p a_p))$  is the extinction characteristic length. It has been suggested [5] that the extinction characteristic length can be replaced by the inverse of the extinction volumetric coefficient  $(1/\beta C_{\text{cat}})$ . Physically, this represents the mean free path of the photons in the slurry. Doing a similar balance in the backscattering directions, the following equations are obtained:

$$\frac{d(r g_b)}{dr} = \left( \frac{r}{\beta \cdot C_{\text{cat}}} \right) (\omega(g_i p_b + g_a p_c + g_c p_a) - g_b(1 - \omega p_i)), \quad (10)$$

$$\frac{d(r g_a)}{dz} = \left( \frac{r}{\beta C_{\text{cat}}} \right) (\omega(g_i p_c + g_b p_a + g_c p_b) - g_a(1 - \omega p_i)), \quad (11)$$

$$\frac{d(r g_c)}{dz} = \left( \frac{r}{\beta \cdot C_{\text{cat}}} \right) (\omega(g_i p_a + g_a p_b + g_b p_c) - g_c(1 - \omega p_i)). \quad (12)$$

Equations (7), (10), (11), and (12) are simultaneously solved by applying the following boundary conditions.

(1) BC 1: at wall lamp or inner wall:

$$\begin{aligned} g_i(r = R_{\text{lamp}}) &= I_{r,z} A_{\text{lamp}} p_i \\ g_b(r = R_{\text{lamp}}) &= (g_i + g_a + g_c) p_b \\ g_a(r = R_{\text{lamp}}) &= (g_i + g_b + g_c) p_a \\ g_c(r = R_{\text{lamp}}) &= (g_i + g_a + g_b) p_c. \end{aligned} \quad (13a)$$

(2) BC 2: at external reactor wall (opaque wall):

$$\begin{aligned}
g_f(r=R_R) &= (I_{r,d} p_f) \exp(-\beta\delta) \\
g_b(r=R_R) &= 0 \\
g_a(r=R_R) &= (g_f + g_b + g_c) p_a \\
g_c(r=R_{\text{lamp}}) &= (g_f + g_a + g_b) p_c.
\end{aligned} \tag{13b}$$

(3) BC 3: at upper and bottom wall:

$$g_a(z=L_R) = g_c(z=0) = 0. \tag{13c}$$

These boundary conditions are shown in Figure 3. Furthermore, considering an infinitely long reactor, the following condition can be established, along the axial axis:

$$\frac{\partial g_a}{\partial z} = \frac{\partial g_c}{\partial z} = 0. \tag{14}$$

The LVREA using the four-flux model can be calculated by the following expression:

$$\text{LVREA} = \frac{g_{\text{total}} K_\lambda}{V} \left( \frac{R_{\text{lamp}} \delta}{4r^2} \right). \tag{15}$$

**2.4. Simulation of Radiant Field.** The software COMSOL Multiphysics version 4.4 and subroutines performed in Matlab® were employed to solve the FFM and kinetic models, respectively. To carry out the simulation, the geometric domain of both, reaction space and lamp, was established. The model is two-dimensional and symmetric with respect to the axial axis. A nonuniform mesh was used, with a size of element calibrated to plasma, giving major emphasis on the inner wall of the annulus, using a fine mesh at this boundary and coarser in the outer wall of the reactor to accurately assess each border (Figure 4(a)). As a result, color maps are obtained, which represent the distribution of LVREA within the photocatalytic reactor. The red zone represents the highest values, and the colors are decreasing towards blue which represents low values of LVREA. The modeling instructions for FFM can be found in the complementary content (Appendix A).

The results obtained by FFM were compared with the following.

- (A) Discrete ordinate method (DOM) carried out with the physics of radiation in participating media of the Heat Transfer Module of Comsol Multiphysics 4.4. To do so, the geometric domain of reaction space was established as 3D model. Several preliminary simulations were run using this method. In these trials, the mesh in all domains was refined incrementally until the physical ram limit of the workstation (8 Gb) was reached. Geometry and mesh employed are shown in Figure 4(b). The modeling instructions for DOM can be found in the complementary content (Appendix B).
- (B) Six-flux model (SFM) was implemented in programming language Matlab according to the methodology reported by Li Puma [14, 17].
- (C) Monte Carlo Method (MC) was also implemented in programming language Matlab based on Moreira

et al. [28, 29]. In this case, the number of used photons was  $1 \times 10^7$ . In addition, subroutines were programmed to generate random numbers.

The codes to solve the applied models, SFM and MC, are rather lengthy. However, they can be provided upon request.

**2.5. Kinetic Model.** To determine the radiation effect on reaction rate, a kinetic expression as function of LVREA can be obtained.

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_r f(C_{AB}) g(\text{LVREA}), \tag{16}$$

where  $f(C_{AB})$  is a function of reagent concentration (benzyl alcohol) and the dependence of reaction rate with LVREA is given by  $g(\text{LVREA})$ . To describe  $f(C_{AB})$  is possible to employ a power law model. This is accepted when the reagent absorption on the catalytic surface is negligible and therefore the LHHW model becomes a pseudo first-order equation. Although this kind of equation does not include the effect of reactive intermediaries, it still provides reasonable results [6, 11]. Several authors have studied the kinetics of photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to corresponding aldehydes, and they claim a first-order kinetics regarding alcohol concentration [10, 11].

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = K_{Ap} C_{AB}, \tag{17}$$

where  $K_{Ap}$  is the apparent kinetic coefficient that includes the effect of catalyst concentration, temperature, oxidant concentration, and so forth. Furthermore, since there is reaction due to photolysis only (without catalyst), this can be considered within the reaction rate expression.

$$\left( \frac{-dC_{AB}}{dt} \right)_{\text{Total}} = \left( \frac{-dC_{AB}}{dt} \right)_{\text{Without catalyst}} + \left( \frac{-dC_{AB}}{dt} \right)_{\text{With catalyst}}, \tag{18}$$

$$\left( \frac{-dC_{AB}}{dt} \right)_{\text{Total}} = k_{r1} C_{AB} + k_{r2} C_{AB} = (k_{r1} + k_{r2}) C_{AB} = K_{Ap} C_{AB}, \tag{19}$$

where  $k_{r1}$  is the intrinsic constant of reaction rate without catalyst and  $k_{r2}$  is the reaction rate constant with catalyst, which is a function of LVREA. Therefore,  $K_{Ap}$  can be expressed as

$$K_{Ap} = k_{r1} + k_{r2} = k_{r3} (\text{LVREA})^m, \tag{20}$$

by linear regression, both the order of LVREA and  $k_{r3}$  were calculated. Employing the FFM method, the values of averaged LVREA corresponding to each catalyst concentration were calculated. The contribution due to photolysis is negligible; for this reason, the LVREA due to the reactive species was not added in the photolysis term. It is worth noticing that in other cases, when the reactant molecule has a strong absorption of photons, this contribution must also be taken into account. This also applies for intermediaries. In the present case, however, the reaction kinetics was established with

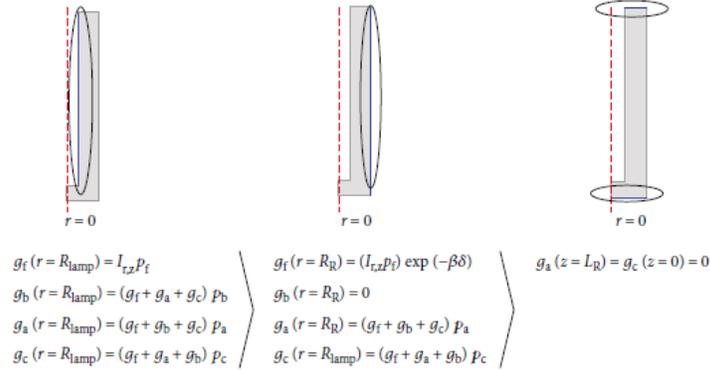


FIGURE 3: Boundary conditions used in the four-flux model.

very low conversion data and therefore the presence of intermediaries was considered rather low as to contribute to LVREA.

### 3. Results

**3.1. Emission Model.** Figure 5 shows the emitted radiation profiles calculated by both, MC and LSSE methods. In addition, the radiation values experimentally measured by a UVx radiometer equipped with a detector 254 nm were plotted. Figure 5(a) shows the values of the emitted radiation,  $I_{(R_{\text{lamp}}, z)}$  on the wall of the lamp, and Figure 5(b) shows the values of  $I_{(R_{\text{lamp}}+0.01m, z)}$  at 0.01 m from the wall of the lamp. It can be seen that both methods are in good agreement with experimentally obtained data, which justifies the use of both Monte Carlo method and LSSE model in this research.

**3.2. Absorption of Radiation Model.** The results of the proposed model ((7), (8), (9), (10), (11), (12), (13a), (13b), (13c), (14), and (15)) were compared with those obtained by MC, SFM, and DOM. It was assumed that MC is the method that best represents the radiant field in the photocatalytic reactor. Even though the DOM is robust, it requires a very refined mesh to give congruent results.

**3.2.1. System 1: TFSIW.** The first analyzed photocatalytic reactor was a TFSIW reported by Li Puma et al. [5, 14, 17]. This reactor has a radius ratio  $R_R/(R_R + \delta) = 0.76$ . Figure 6 shows the radial profiles of LVREA at  $z = L_R/2$  for this system, calculated by the four methods and parity diagram. It can be seen that SFM and DOM represent LVREA profiles better than the FFM with regard MC, especially when the catalyst concentration is low. However, FFM results can be considered to be adequate also if a rapid estimation of LVREA is required. Both the FFM and the SFM have small deviations in the inner wall when the catalyst loading is large. With the mesh used for the DOM, the computing time was approximately 40 minutes. Using a finer mesh could increase the computing time by several hours. The solving time for

FFM was about 2 minutes regardless the elements number in the mesh.

**3.2.2. System 2 (Photo-CREC II).** The results obtained by FFM method are in agreement with the data previously reported by Moreira et al., which were obtained from MC for Photo-CREC water II [28, 29]. Figure 7 shows the radial profiles for the LVREA at different photocatalyst concentrations for TiO<sub>2</sub> anatase and parity diagram obtained by SFM, DOM, and FFM versus MC. In this case, it is observed that the results obtained by FFM and DOM are quite congruent although they tend to deviate slightly from those obtained by MC. This reactor has a ratio of radius  $R_R/(R_R + \delta) = 0.6231$ . The mesh used in DOM for this relationship can be considered as semicoarse and give good results in about 1 hour of computing time.

**3.2.3. System 3.** This system was theoretically and experimentally studied. Figure 8 shows the comparison of the LVREA profiles obtained from the three methods for the catalyst LiVMoO<sub>6</sub>. It is worth noticing that the catalyst with the highest extinction coefficient values ( $\beta = \sigma + \kappa$ ) (TiO<sub>2</sub> DP 25) produces higher values of LVREA at the same catalyst concentration. The values of LVREA obtained by LiVMoO<sub>6</sub> catalyst are smaller than the values obtained by TiO<sub>2</sub> catalyst; however, the special interest on LiVMoO<sub>6</sub> catalyst resides on that it presents catalytic activity even in the visible spectrum [31].

In Figure 8, it can be observed that near the lamp wall (dimensionless radius=0.4), LVREA is maximum and rapidly decreases as dimensionless radius increases. This effect is considered by both, MC and FFM; however, the SFM does not account for it. This can be attributed to SFM being explicitly developed for thin-walled annular reactors and presents significant deviations when  $R_R/(R_R + \delta) \ll 1$ . Also, DOM presents a great deviation with respect to MC. This is because the meshing is not fine enough. However, using a more refined mesh causes the available RAM to be exceeded.

Table 2 shows a comparison of correlation coefficients for SFM, FFM, and DOM considering that MC is the most

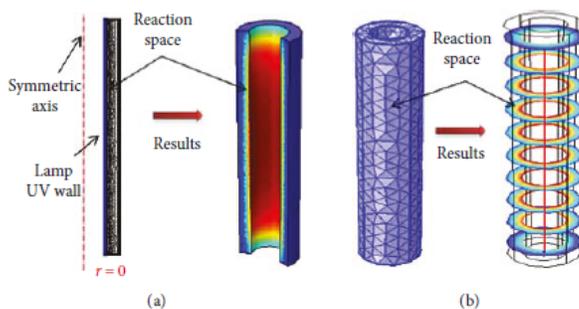


FIGURE 4: Graphical representation of photocatalytic reactor and geometry employed to solve (a) four-flux model and (b) discrete ordinate method, in COMSOL Multiphysics.

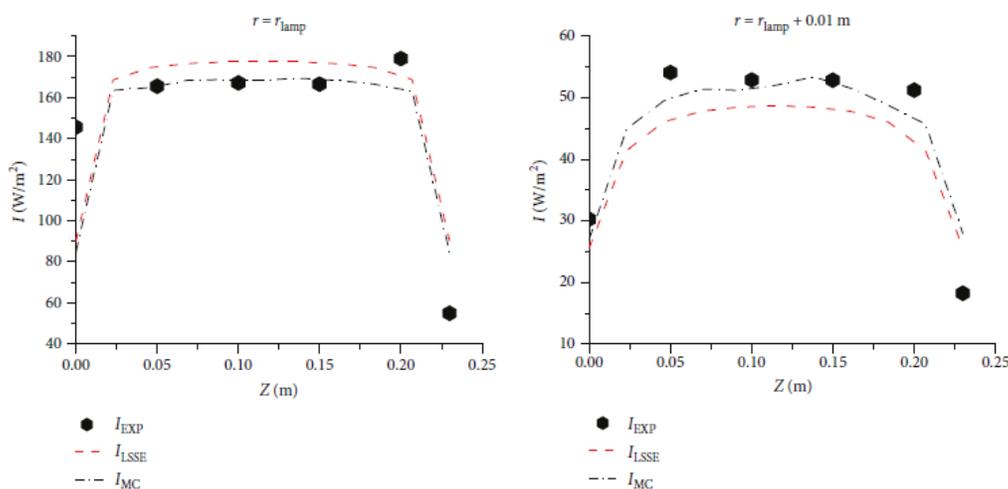


FIGURE 5: Emission model results. Calculated and experimental incident radiation profiles.

accurate one. The percentage of the area under the curve of the radiation profiles obtained by the different methods in relation to the area under the Monte Carlo method curve is also shown. It can be seen that the FFM better predicts the profiles of LVREA when  $R_R/(R_R + \delta) \ll 1$  and the catalyst loading is relatively low, for example in system 3.

Through Figures 6, 7, and 8, it can be seen that near the inner wall of the reaction space, LVREA is maximum and rapidly decreases as dimensionless radius increases. This can be ascribed to an obstruction effect produced by catalyst particles. One can also notice that in cases where the photocatalyst concentration is relatively high, the particles closer to the inner radius absorb most of the radiation entering the reactor. According to the results, it may be seen that low values of LVREA are obtained at low catalyst concentrations; however, the effectively irradiated zone is greater. At high catalyst concentrations, high values of LVREA are

achieved near the wall of the lamp; however, the effectively irradiated zone is drastically diminished in the radial direction. It is important to note this effect since it is desirable to obtain high values of LVREA, but at the same time maximize the irradiated zone. In dark zones, absorption of photons does not occur, which provokes the effective volume of the reaction being smaller, that is, the reactor volume is being subutilized. This effect is shown in Figure 9. A sufficiently high photocatalyst concentration produces zones with dark areas towards the external radius. Therefore, there is an optimal catalyst concentration that provides an optimal irradiated reactor space. Photocatalyst concentrations above this maximum show an essentially negligible effect on LVREA. This optimal concentration can be seen in Figure 10, and it is in agreement with those reported [28, 29] for  $\text{TiO}_2$  catalyst (system 1 and system 2). For system 3, the optimal concentration is achieved at  $1 \text{ kg/m}^3$ .

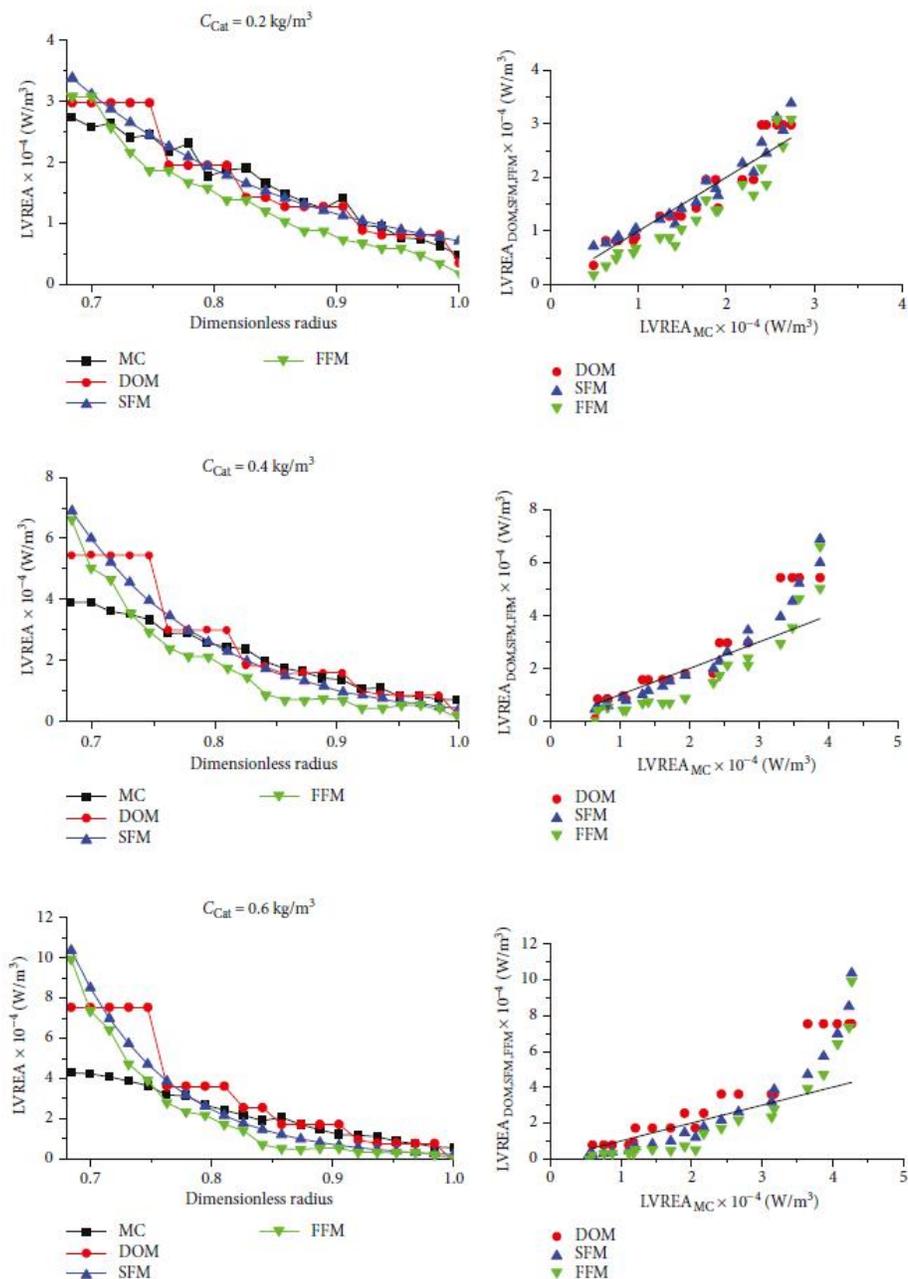


FIGURE 6: Radial profiles of local volumetric rate energy absorption (LVREA) obtained with four-flux model at different concentrations of catalyst for system 1 and its comparison with the other models.

3.3. *Kinetic Model.* To obtain a kinetic expression for photocatalytic oxidation of benzyl alcohol, the integral method was employed. An adjust by least squares was performed

for different models, including the LHHW model, and it was found that the better adjustment is at pseudo first order in respect of concentration of benzyl alcohol. This

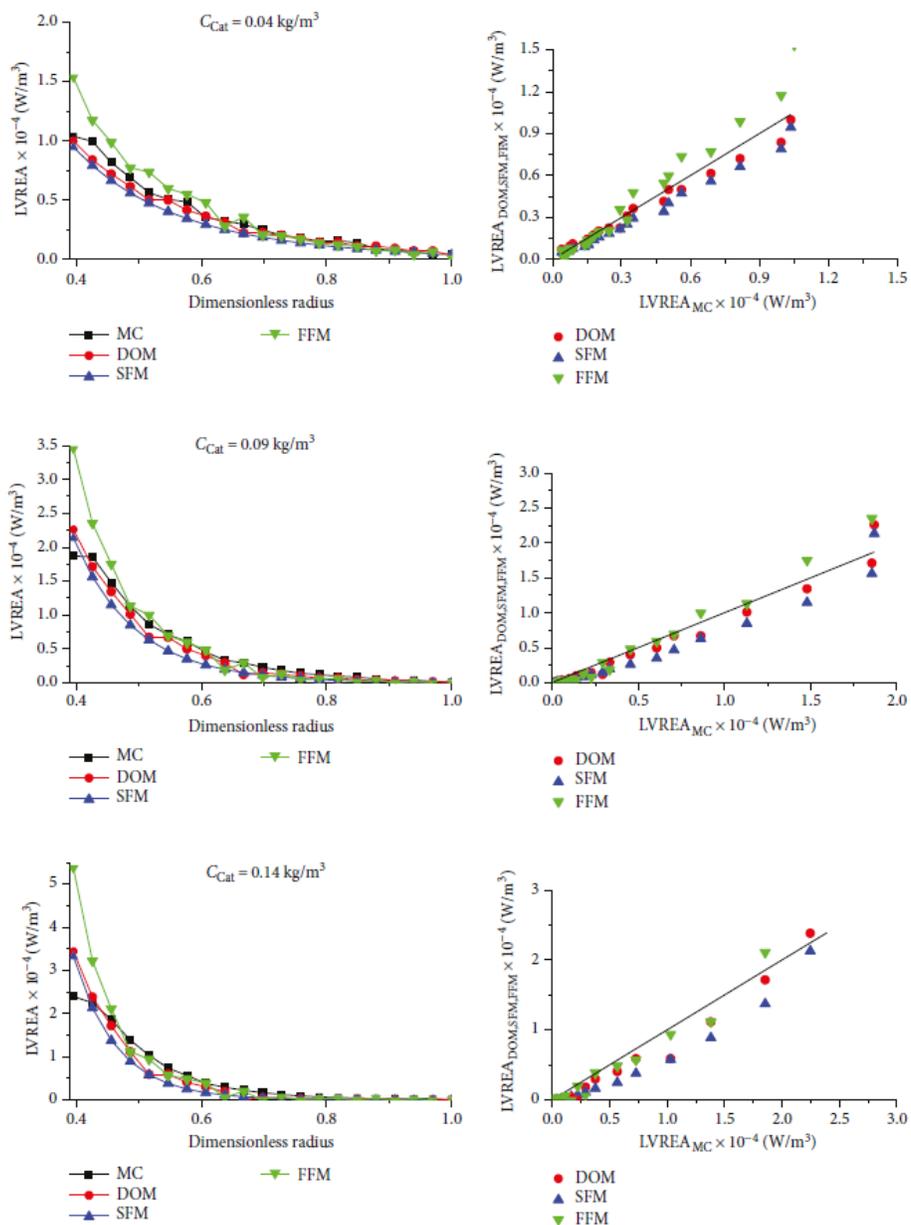


FIGURE 7: Radial profiles of local volumetric rate energy absorption (LVREA) obtained with four-flux model at different catalyst concentration for system 2 and its comparison with the other models.

result is in agreement with the results reported by [10, 11], albeit with other catalysts. Figure 11 shows the comparison of the results for the adjustment by least squares according to experimental data of benzyl alcohol oxidation, at

different catalyst loading, employing a pseudo first-order power model.

Taking into account the data of concentration—time obtained at each catalyst loading, an adjustment by least

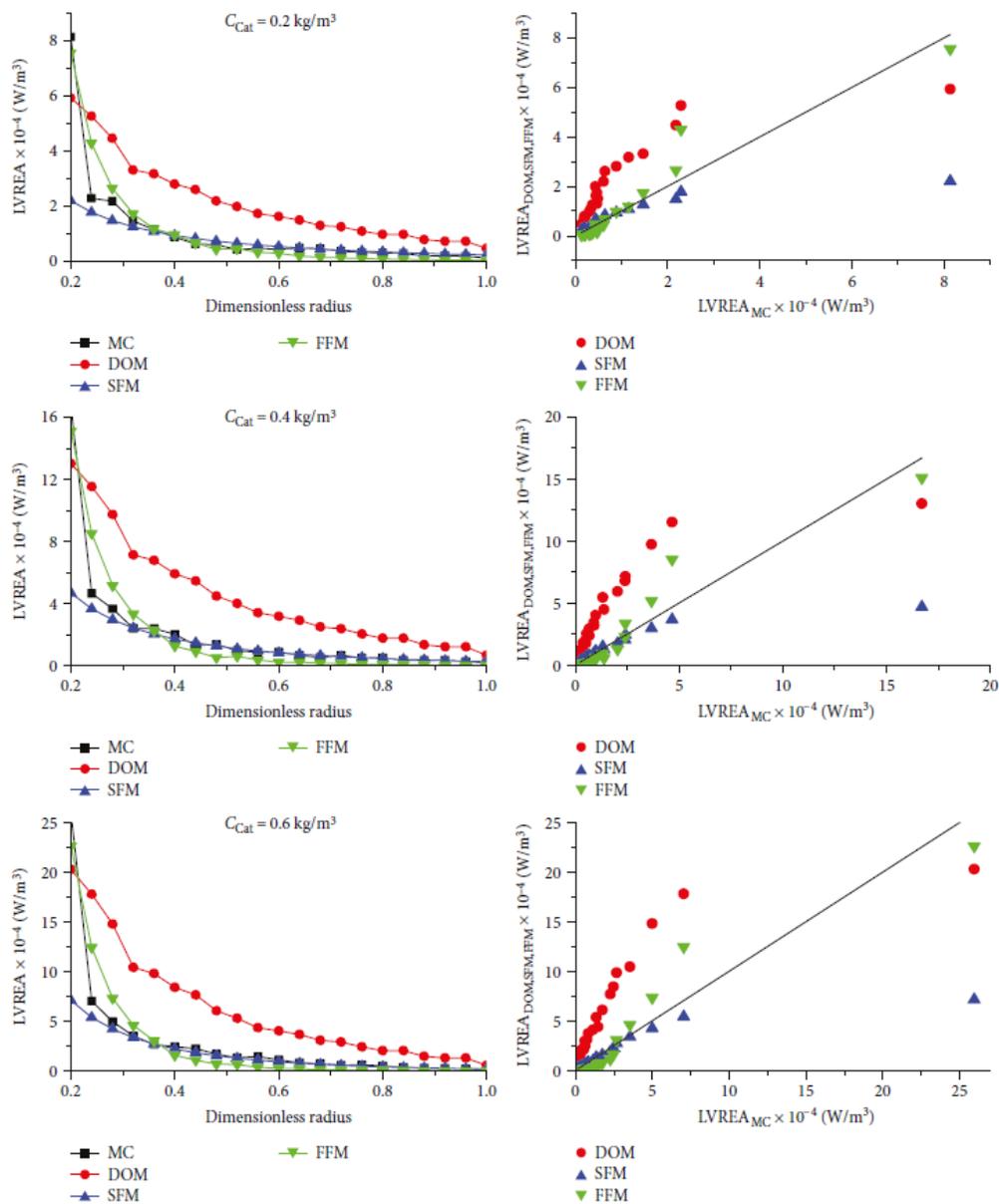


FIGURE 8: Radial profiles of local volumetric rate energy absorption (LVREA) obtained by four-flux model at different concentration of catalyst ( $\text{LiVMoO}_6$ ) for system 2 and its comparison with the other models.

squares was performed to obtain the dependence of rate constants with the LVREA (Table 3).

Figure 12 shows the plot of  $\ln(K_{Ap} - k_{r1})$  as a function of  $\ln(\text{LVREA})$ . The slope of the line represents the order of the reaction with respect to the LVREA, and the intercept provides

the  $\ln(k_{r3})$ . Hence  $k_{r1} = 0.0101 \text{ h}^{-1}$ , intrinsic reaction constant without catalyst;  $k_{r3} = 0.01887 \text{ h}^{-1} (\text{W/m}^3)^{-0.1464}$ ; and  $m = 0.1467$  is the power of LVREA. This fractional exponent of LVREA was expected. It has even been reported that the exponent is equal to 0.5 in the presence of  $\text{TiO}_2$  for system 1 [18]. It

TABLE 2: Comparison of correlation coefficients of different radiation absorption models for studied systems.

System	Catalyst	$C_{CAT}$ (mg/L)	DOM		SFM		FFM	
			$R^2$	% $A_{MC}$	$R^2$	% $A_{MC}$	$R^2$	% $A_{MC}$
1 $R_R/(R_R + \delta) = 0.76$	TiO <sub>2</sub>	0.20	0.9530	101.69	0.9611	103.21	0.9458	80.78
		0.40	0.9602	120.54	0.9583	110.80	0.9167	84.22
		0.60	0.9595	143.91	0.9242	116.33	0.8906	94.20
2 $R_R/(R_R + \delta) = 0.62315$	TiO <sub>2</sub> anatase	0.04	0.9943	91.83	0.9945	80.09	0.9868	114.16
		0.09	0.9833	88.33	0.9744	73.70	0.9642	110.29
		0.14	0.9629	87.47	0.9421	73.52	0.9285	113.02
3 $R_R/(R_R + \delta) = 0.5555$	LiVMoO <sub>6</sub>	0.20	0.8089	237.11	0.8468	81.79	0.9605	100.88
		0.40	0.8004	257.06	0.8518	76.16	0.9553	95.18
		0.60	0.7984	258.14	0.8571	70.79	0.9564	95.73

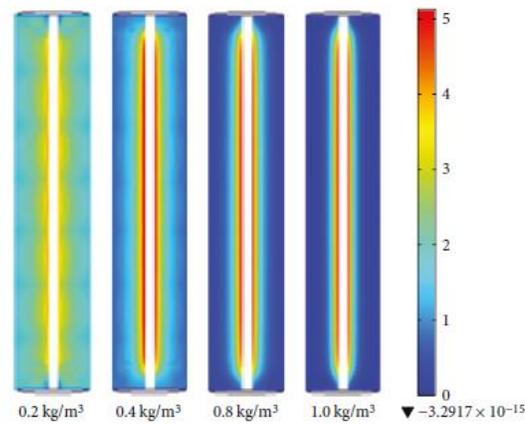


FIGURE 9: Effect of catalyst concentration on the reactor radial section where photon absorption occurs (LVREA map) in system 3.

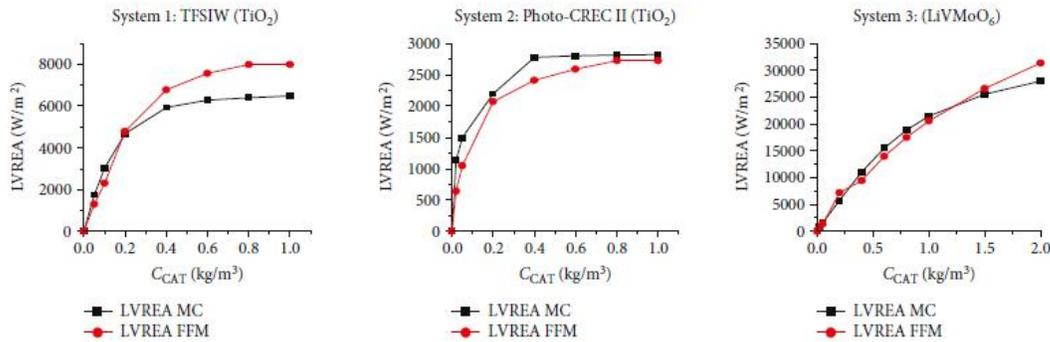


FIGURE 10: Simulated results of incident radiation as function catalyst loading.

should be noted that the value of  $m$  is relatively independent on the type of substrate. Instead, it should be dependent on the radiation intensity level over the catalyst. A fractional order

dependence of photocatalytic reaction rate from the LVRPA is obtained when the rate of electron-hole recombination in the catalyst particles becomes predominant [18].

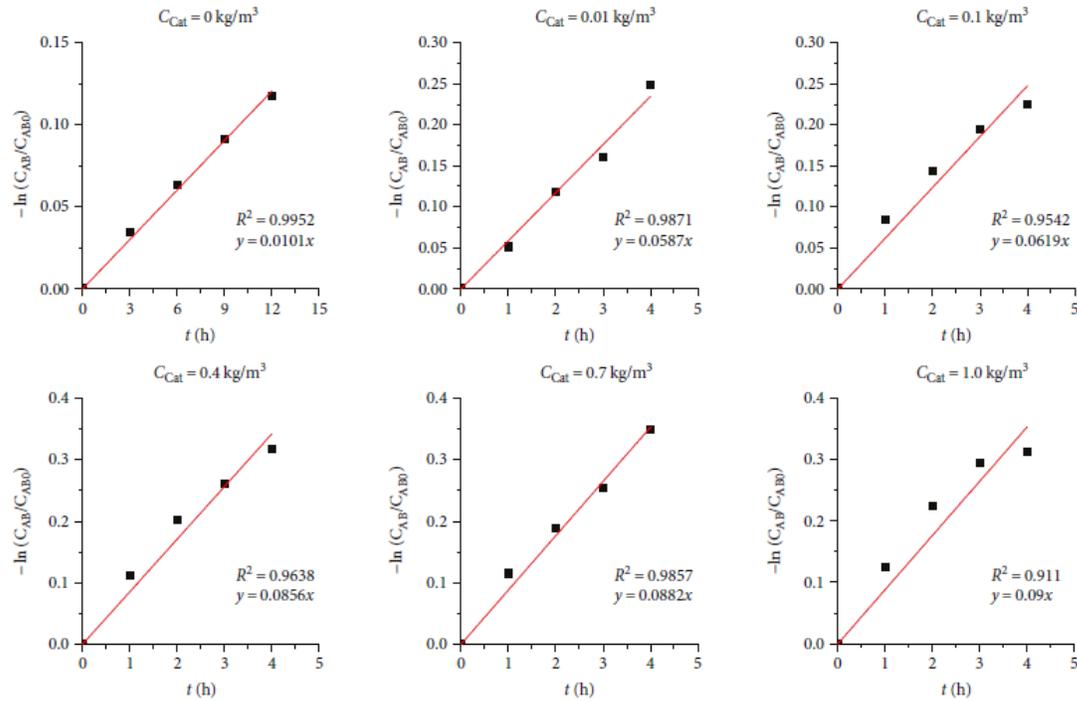


FIGURE 11: Test for a pseudo first-order kinetics as a function of concentration.

TABLE 3: First-order kinetic constants and values of LVREA at different catalyst loadings.

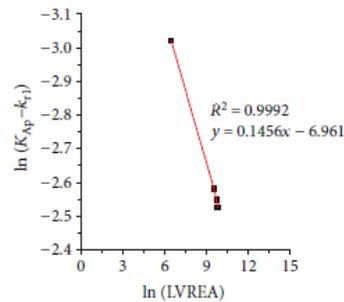
C <sub>cat</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	K <sub>Ap</sub> (h <sup>-1</sup> )	LVREA (W/m <sup>3</sup> )
0.00	0.0101	0.00
0.01	0.0587	630.00
0.10	0.0750	5300.00
0.40	0.0856	13600.00
0.70	0.0882	16700.00
1.00	0.0900	18000.00

Therefore, the kinetic equation that describes the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde is

$$-\frac{dC_{AB}}{dt} = \left( 0.0101 \text{ h}^{-1} + 0.01887 \text{ h}^{-1} \left( \frac{\text{W}}{\text{m}^3} \right)^{-0.1464} (\text{LVREA})^{0.1464} \right) C_{AB} \quad (21)$$

Equation (20) shows that the reaction rate depends on the LVREA values and the amount of irradiated catalyst. Figure 13 shows the concordance of the proposed mathematical model with experimental data of benzyl alcohol oxidation at different catalyst loadings.

In Figure 13, a linear decrease of benzyl alcohol concentration is observed. This is in agreement with that previously

FIGURE 12: Adjustment for dependence of  $K_{Ap}$  with the LVREA.

reported [10, 11]. On the other hand, the conversion increases with the catalyst loading up to a point where a further increase on catalyst loading does not produce a significant improvement on conversion, due to LVREA reaches a maximum at this point, establishing that the optimal catalyst loading is 1.0 kg/m<sup>3</sup> for LiVMoO<sub>6</sub>.

#### 4. Conclusions

The proposed mathematical model (FFM) describes the radiant field in a photocatalytic annular reactor. Its

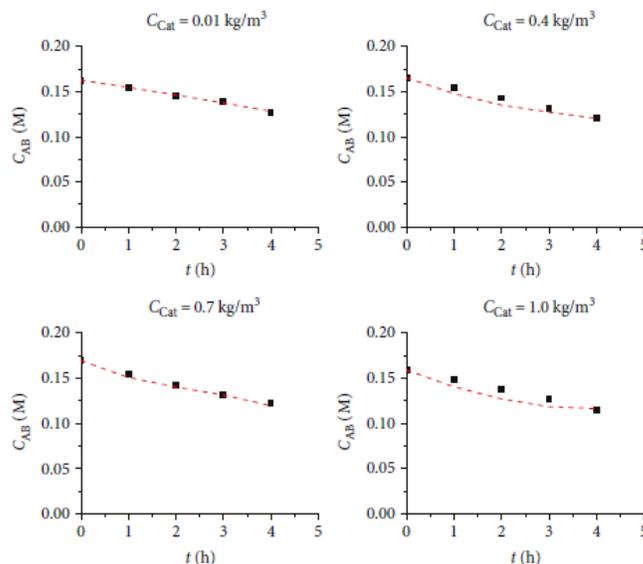


FIGURE 13: Comparison of experimental concentration profiles (dots) with those obtained by the proposed model.

numerical solution corresponds appropriately with experimental and numerical data, and it requires a minor computational effort than the other models, such as DOM, which is very robust and accurate but requires a high RAM capacity. The FFM was specifically designed for cylindrical geometries with the lamp located at the axial axis of the reactor submerged in reaction medium. The FFM predicts the LVREA profiles better than the other models when  $R_R/(R_R + \delta) \ll 1$ , and the catalyst loading is low.

The obtained kinetic equation describes the reaction rate in the photocatalytic reactor for selective oxidation of benzyl alcohol as function of the LVREA. The FFM allows the evaluation of LVREA at different catalyst loadings, power lamp, or reactor dimensions. Therefore, it allows the calculation of reaction rates at different experimental setups.

Within the range of studied variables, the reaction rate of the selective oxidation of benzyl alcohol adequately fits a first-order kinetics, where the kinetic coefficient is a function of LVREA, and this depends on catalyst loading, power lamp, and annulus width.

## Appendix

### A. Simulation of Radiant Field Employing the Four-Flux Model (FFM) in Comsol Multiphysics v. 4.4

- (1) Model 2D: from the File menu, choose New. In the New window, click Model Wizard and select a 2D axisymmetric model.
- (2) Interface for ordinary differential equations, ODE: in the Select Physics tree, select Mathematics > ODEs

Interface > ODEs in general form (g). Click Add. The Study is Stationary.

- (3) Parameters: go to Global definitions section and insert Parameters. In the Settings window for Parameters, locate the Parameters section and add the necessary parameters, such as reactor dimensions (reactor length, internal radius, and external radius), dispersion probabilities ( $p_p$ ,  $p_b$ ,  $p_a$ , and  $p_c$ ), characteristics of the lamp (power, dimensions, and wavelength), catalyst charge, and optical properties of catalyst (absorption,  $\kappa_s$ ; dispersion,  $\sigma_s$ ; and extinction coefficients,  $\beta_s$ ), from Table 1.
- (4) Global variable: go to Global definitions section and insert Variables. In the Settings windows for Variable, write the expression for radiation intensity ( $I_{rz}$ ), according to (3) and (4).
- (5) Geometry: set reactor geometry as rectangular section that represents the 2D axial section of the reactor. It can be drawn as a simple rectangle.
- (6) Model definitions: in model definitions, insert section for variables. In the Settings windows for Variable, insert the LVREA expression. It can be introduced with (15).
- (7) Set of differential equations: in the ODE interfaces, select all domains. Go to the ODE general form window settings and introduce the differential equations system defined for (7), (10), (11), and (12).

- (8) Incident intensity boundary: in ODE interfaces, insert a Dirichlet boundary condition. In this setting section, select the internal boundary (inner radius of reaction section). Locate boundary condition field and introduce (13a).
  - (9) External wall boundary condition: in ODE interfaces, insert a Dirichlet boundary condition. In this setting section, select the external boundary (external radius of reaction section). Locate boundary condition field and introduce (13b).
  - (10) Upper and bottom wall boundary condition: in ODE interfaces, insert a Dirichlet boundary condition. In this setting section, select the upper and bottom boundary. Locate boundary condition field and introduce (13c).
  - (11) Weak form of ODE: in ODE interfaces, insert a Weak Form for ODE condition. In this setting section, select all domains. In Weak expression field, introduce the following expressions:  

$$\text{WEAK} = 0; 0; -\text{test}(\text{gaz})^* \text{gaz} + \text{test}(\text{ga}); -\text{test}(\text{gcz})^* \text{gcz} + \text{test}(\text{gc}).$$
  - (12) Mesh: in the mesh section, introduce a mesh using the option of free quadratic mesh. You can try different mesh sizes. In free quadratic mesh, add distribution, select inner wall and locate the input section, and introduce 500 in number of elements.
  - (13) Go to the study section and Run model.
- (5) Geometry: set reactor geometry as annular section. It can be drawn as a Boolean difference from two cylinders.
  - (6) Model definitions: in model definitions, insert section for variables. In the Setting windows for Variable, insert the LVREA expression. It can be introduced as  $\text{LVREA} = \text{rpm} \cdot G^* \cdot \text{kappa}$ .
  - (7) Radiation in participating media (rpm): in the physics for radiation in participating media go to Radiation with participating media window settings and introduce dispersion and absorption coefficients in the model input sections.
  - (8) In radiation in participating media, insert Incident intensity section. In this setting section, select the internal boundaries. Locate the incident intensity field and introduce Irz variable.
  - (9) Opaque surface: in radiation in participating media, insert opaque surface. In the setting section, select external boundaries of contours of the domain. In wall adjust, select Black Wall.
  - (10) Mesh: in the mesh section, introduce a mesh using the option of free tetrahedral mesh. You can try different mesh sizes. A too fine mesh can cause the available RAM to be exceeded.
  - (11) Go to the study section and Run model.

## B. Simulation of Radiant Field Employing the Discrete Ordinate Method (DOM) in Comsol Multiphysics v. 4.4

- (1) Model 3D: from the File menu, choose New. In the New window, click Model Wizard and select a 3D model.
- (2) Radiation in participating media: in the Select Physics tree, select Heat Transfer > Radiation > Radiation in Participating Media (rpm). Click Add. The Study is Stationary.
- (3) Parameters: go to Global definitions section and insert Parameters. In the Settings window for Parameters, locate the Parameters section and add the necessary parameters, such as reactor dimensions (reactor length, internal radius, and external radius), characteristics of the lamp (power, dimensions, and wavelength), catalyst charge, and optical properties of catalyst (absorption,  $\text{kappa}_s$ ; dispersion,  $\text{sigma}_s$ ; and extinction coefficients,  $\text{beta}_s$ )
- (4) Global variable: go to Global definitions section and insert variables. In the Settings windows for Variable, write the expression for radiation intensity (Irz), according to (3) and (4).

## Nomenclature

$a_{\text{lamp}}$ :	Area of lamp ( $\text{m}^2$ )
$a_p$ :	Catalytic particle area ( $\text{m}^2$ )
$C_{\text{AB}}$ :	Benzyllic acid concentration ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
$C_{\text{cat}}$ :	Catalyst concentration ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$g_f$ :	Flux incident radiation ( $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$g_a$ :	Upwards flux scattering radiation ( $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$g_b$ :	Flux backscattering radiation ( $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$g_c$ :	Downwards flux scattering radiation ( $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$I_\lambda$ :	Spectral radiation intensity ( $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$ )
$K_{\text{Ap}}$ :	Apparent reaction constant ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_{r1}$ :	Intrinsic reaction constant without catalyst ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_{r2}$ :	Reaction constant with catalyst ( $\text{s}^{-1}$ )
$k_{r3}$ :	Intrinsic reaction constant with catalyst ( $\text{Watts}^{(-m)} \cdot \text{m}^{(3m)}$ )
$L$ :	Length (m)
$L_{\text{lamp}}$ :	Length of lamp (m)
$L_{\text{Reac}}$ :	Length of the reactor (m)
LVREA:	Local volumetric rate of absorption of energy ( $\text{Watts} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$m$ :	Reaction order with respect to LVREA
$n_p$ :	Number of catalyst particles ( $\text{m}^{-3}$ )
$p_a$ :	Probabilities of scattering toward up
$p_b$ :	Probabilities of backscattering
$p_f$ :	Probabilities of forward scattering
$p(\Omega \rightarrow \Omega')$ :	Phase function

$r$ :	Radial coordinate (m)
$R_{\text{int}}$ :	Inner radius of the annulus (m)
$R_{\text{lamp}}$ :	Radius of lamp (m)
$R_{\text{R}}$ :	Radius of reactor (m)
$t$ :	Time (h)
$V$ :	Volume (m <sup>3</sup> )
$X$ :	Conversion
$z$ :	Coordinate axial (m).

#### Greek Letters

$\beta_{\lambda}$ :	Extinction coefficient (m <sup>-1</sup> )
$\Delta$ :	Thickness of the annulus (m)
$\kappa_{\lambda}$ :	Absorption coefficient (m <sup>-1</sup> )
$\lambda$ :	Wavelength
$\sigma_{\lambda}$ :	Scattering coefficient (m <sup>-1</sup> )
$\omega$ :	Albedo coefficient
$\Omega$ :	Solid angle (sr).

#### Acronyms

DOM:	Discrete ordinate method
FFM:	Four-flux model
LVREA:	Local volumetric rate of energy absorption
LHHW:	Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson kinetic model
MC:	Monte Carlo model
RTE:	Radiation transfer equation
SFM:	Six-flux model
TFM:	Two-flux model
TFSIW:	Thin-film slurry reactor of inner wall.

#### Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

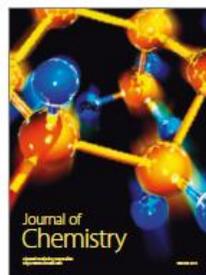
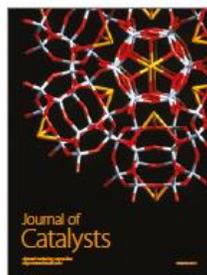
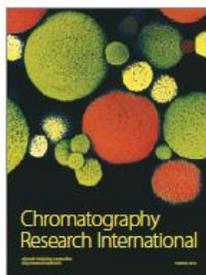
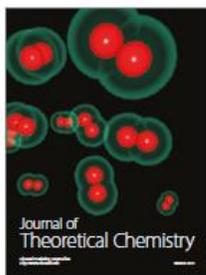
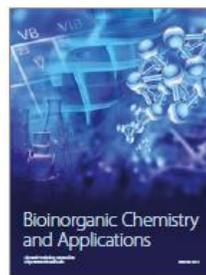
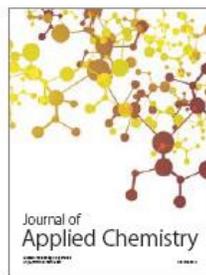
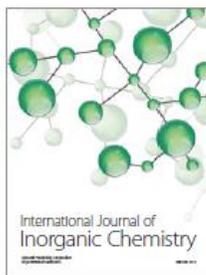
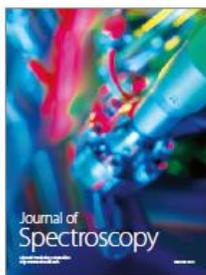
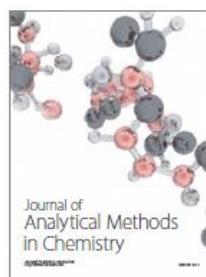
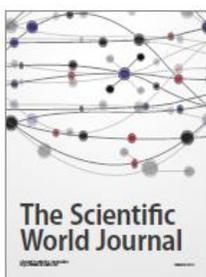
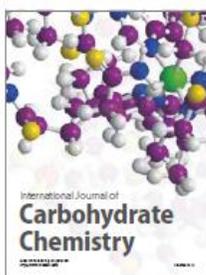
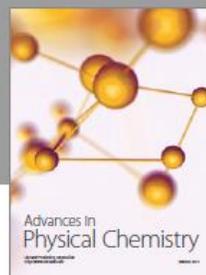
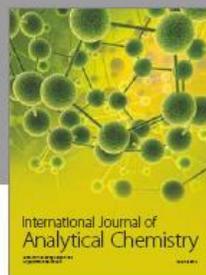
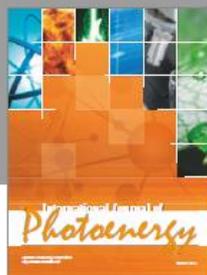
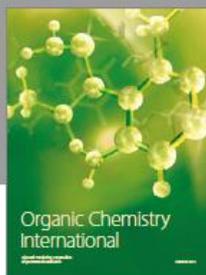
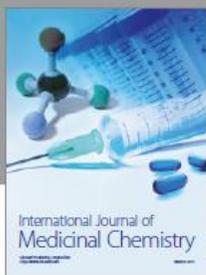
#### Acknowledgments

The authors are grateful to PRODEP for the financial support through Project 103.5/13/5257 and CONACYT through Project 269093. Mr. O. Alvarado-Rolon is grateful to CONACYT for the financial support (Scholarship 401273) to conduct postgraduate studies. Citlalit Martínez Soto is acknowledged for the technical support.

#### References

- [1] H. I. De Lasa, B. Serrano, and M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer, 2005, April 2016 <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/0-387-27591-6.pdf>.
- [2] L. F. Garcés Giraldo, E. A. Mejía Franco, and J. J. Santamaría Arango, "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Revista Lasallista de investigación*, vol. 1, pp. 83–92, 2004.
- [3] G. Li Puma and P. L. Yue, "A novel fountain photocatalytic reactor for water treatment and purification: modeling and design," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 23, pp. 5162–5169, 2001.
- [4] L. Zhang, W. Anderson, and Z. Zhang, "Development and modeling of a rotating disc photocatalytic reactor for wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 121, no. 2-3, pp. 125–134, 2006.
- [5] G. Li Puma, J. N. Khor, and A. Brucato, "Modeling of an annular photocatalytic reactor for water purification: oxidation of pesticides," *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 13, pp. 3737–3745, 2004.
- [6] G. Li Puma and P. L. Yue, "Modelling and design of thin-film slurry photocatalytic reactors for water purification," *Chemical Engineering Science*, vol. 58, no. 11, pp. 2269–2281, 2003.
- [7] G. E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H. A. Irazoqui, and O. M. Alfano, "Simulation of a multi-annular photocatalytic reactor for degradation of perchloroethylene in air: parametric analysis of radiative energy efficiencies," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 4, pp. 1138–1154, 2007.
- [8] F. Shiraiishi, T. Nomura, S. Yamaguchi, and Y. Ohbuchi, "Rapid removal of trace HCHO from indoor air by an air purifier consisting of a continuous concentrator and photocatalytic reactor and its computer simulation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 127, no. 1–3, pp. 157–165, 2007.
- [9] S. Romero-Vargas Castrillón and H. I. de Lasa, "Performance evaluation of photocatalytic reactors for air purification using computational fluid dynamics (CFD)," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 18, pp. 5867–5880, 2007.
- [10] V. Augugliaro, H. Kisch, V. Loddò et al., "Photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in aqueous suspension of home prepared titanium dioxide," *Applied Catalysis A: General*, vol. 349, no. 1–2, pp. 189–197, 2008.
- [11] S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida et al., "Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation," *Journal of Catalysis*, vol. 266, no. 2, pp. 279–285, 2009.
- [12] N. Qi, H. Zhang, B. Jin, and K. Zhang, "CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, pp. 84–95, 2011.
- [13] A. Gora, B. Toepfer, V. Puddu, and G. Li Puma, "Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multi-component systems: reaction kinetics analysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 65, no. 1–2, pp. 1–10, 2006.
- [14] G. Li Puma, "Modeling of thin-film slurry photocatalytic reactors affected by radiation scattering," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 24, pp. 5783–5791, 2003.
- [15] G. Li puma, "Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 83, no. 7, pp. 820–826, 2005.
- [16] A. Brucato, A. E. Cassano, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, and G. Vella, "Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model," *AIChE Journal*, vol. 52, no. 11, pp. 3882–3890, 2006.
- [17] G. Li Puma and A. Brucato, "Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models," *Catalysis Today*, vol. 122, no. 1–2, pp. 78–90, 2007.
- [18] G. Li Puma, V. Puddu, H. K. Tsang, A. Gora, and B. Toepfer, "Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2), 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC

- radiation: photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, no. 3-4, pp. 388-397, 2010.
- [19] G. E. Imoberdorf, A. E. Cassano, H. A. Irazoqui, and O. M. Alfano, "Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors," *Catalysis Today*, vol. 129, no. 1-2, pp. 118-126, 2007.
- [20] V. K. Pareek and A. A. Adesina, "Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume," *AIChE Journal*, vol. 50, no. 6, pp. 1273-1288, 2004.
- [21] M. e. M. Zekri and C. Colbeau-Justin, "A mathematical model to describe the photocatalytic reality: what is the probability that a photon does its job?," *Chemical Engineering Journal*, vol. 225, pp. 547-557, 2013.
- [22] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, and O. M. Alfano, "Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol," *Catalysis Today*, vol. 129, no. 1-2, pp. 110-117, 2007.
- [23] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, and O. M. Alfano, "Modeling of a flat plate, slurry reactor for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, no. 1, 2007.
- [24] S. L. Orozco, C. A. Arancibia-Bulnes, and R. Suárez-Parra, "Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor," *Chemical Engineering Science*, vol. 64, no. 9, pp. 2173-2185, 2009.
- [25] Y. Boyjoo, M. Ang, and V. Pareek, "Light intensity distribution in multi-lamp photocatalytic reactors," *Chemical Engineering Science*, vol. 93, pp. 11-21, 2013.
- [26] M. L. Satuf, R. J. Brandi, A. E. Cassano, and O. M. Alfano, "Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 17, pp. 6643-6649, 2005.
- [27] G. Sagawe, M. L. Satuf, R. J. Brandi et al., "Analysis of photocatalytic reactors employing the photonic efficiency and the removal efficiency parameters: degradation of radiation absorbing and nonabsorbing pollutants," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 15, pp. 6898-6908, 2010.
- [28] J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, and H. de Lasa, "Evaluation of photon absorption in an aqueous TiO<sub>2</sub> slurry reactor using Monte Carlo simulations and macroscopic balance," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 21, pp. 10524-10534, 2010.
- [29] J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, and H. de Lasa, "TiO<sub>2</sub> absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit," *Chemical Engineering Science*, vol. 66, no. 23, pp. 5813-5821, 2011.
- [30] G. L. Puma and P. L. Yue, "A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I—model development," *Chemical Engineering Science*, vol. 53, no. 16, pp. 2993-3006, 1998.
- [31] L. Hurtado, R. Natividad, E. Torres-García, J. Farias, and G. Li Puma, "Correlating the photocatalytic activity and the optical properties of LiVMoO<sub>6</sub> photocatalyst under the UV and the visible region of the solar radiation spectrum," *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 1284-1291, 2015.



## Anexo II

### Artículo de Investigación

#### Modelling and computational simulation of a photocatalytic reactor for Paracetamol degradation

O. Alvarado - Rolon<sup>1</sup>, R. Natividad<sup>\*2</sup>, J. Ramírez - García<sup>1</sup>, J. Orozco - Velazco<sup>3</sup>, A. Ramírez Serrano<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón esq. Paseo Tolloca S/N, C.P. 50120 Toluca, Edo. de Méx. México.

<sup>2</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEMéx-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México Km. 14.5 Carr. Toluca-Atlacomulco, San Cayetano, C.P. 50200 Toluca, Edo. de Méx. México.

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México. Campus El Cerrillo, Piedras Blancas, Carretera Toluca - Ixtlahuaca Kilómetro 15.5, C.P. 50200 Toluca, Edo. de Méx. México.

(\*) corresponding author: [aramirezs75@hotmail.com](mailto:aramirezs75@hotmail.com), [reynanr@gmail.com](mailto:reynanr@gmail.com)

---

Keywords: Photocatalysis, Photocatalytic degradation, Paracetamol, Modelling, Simulation.

---

#### Abstract

Photocatalysis is an adequate technology for water treatments due it allows the elimination of bio-resistant toxic organic compounds until achieve its complete mineralization; however, its industrial implementation has been hindered due to lack of clarity in its design and scaling; in addition to the difficulty to estimate the optical coefficients and parameters that participate in the radiation absorption processes. Based on the above, it is important to develop calculation methods and computational tools to simulate the behavior of photocatalytic reactors, facilitate their study and select the most appropriate operating parameters that allow the process to be more efficient. In this research, the photocatalytic degradation of Paracetamol was experimentally carried out, as well as the modeling and computational simulation of the process to determine the intrinsic kinetics of photocatalytic degradation and the impact that different parameters have on the conversion. Under the conditions used in this work, it was necessary to adjust the kinetic models proposed in the literature to be able to take into account the effect of direct and indirect photolysis and that due to photocatalysis. The proposed kinetic model allows evaluate the effect on the conversion of the catalyst loading, the initial concentration of reactant, the intensity of the radiation emitted and the thickness of the annulus of the reaction space. The results of the proposed kinetic model show a good concordance with the experimental data, both for the kinetics of degradation by photolysis and by photocatalysis using the TiO<sub>2</sub> DP25 catalyst.

## 1. Introduction

Efficient treatments of contaminated water effluents have become a very important issue throughout the world due to population growth and decreased availability of these resources due to contamination produced by several organic compounds such as medicines, herbicides, pesticides, dyes among others [1–6], many of which are recalcitrant contaminants that cannot be completely eliminated by conventional biological treatments. For this reason, the methods that promote the complete mineralization of all the present species are necessary, avoiding the permanence of persistent toxic compounds, which cannot be removed by conventional treatments. [2,5]. Photocatalysis is a process of advanced oxidation that has emerged as an appropriate technology for wastewater treatment, promoting the elimination of bio-resistant toxic organic compounds to allow its complete mineralization [7,8].

Paracetamol (Pam) or Acetaminophen, is a drug widely used as an analgesic and antipyretic. Its molecular formula is  $C_8H_9NO_2$ . Paracetamol is metabolized by the body (above 90%) and only between 3-5% is excreted as the original compound. However, due to its high demand, its presence has been reported in wastewater, surface and underground water, and even in water for human consumption [9]. Photocatalysis has been extensively studied in recent decades; However, industrial implementation of these technologies has been hampered due to the lack of clarity in its design and scaling [10]; in addition to the difficulty of to estimate the optical coefficients and parameters involved in the process of radiation absorption. Based on the above, it is important to develop calculation methods and computational tools to simulate the behavior of photocatalytic reactors and select the most appropriate operating parameters that allow the process to be more efficient [10–12]. The performance of a photocatalytic reactor depends on numerous factors such as the lamp radiation intensity, the type and catalyst loading, the initial reagent concentration, reactor dimensions and the stirring rate, among other factors, therefore that its analysis is complicated. The computational simulation together with several statistical tools allow to adequately evaluate the radiation field and the estimation of kinetic parameters to establish the interactions between factors and select the most appropriate parameters of the process [5]. In this research, photocatalytic degradation was experimentally carried out, using

Paracetamol as a model molecule, to perform the computational simulation of the process, determine the intrinsic kinetics of photocatalytic degradation and study the impact of the different parameters on the conversion.

**The photocatalytic process:** Photocatalysis is a process that is based on the direct or indirect absorption of visible or ultraviolet radiant energy by a solid photocatalyst, usually a semiconductor. When the photocatalyst is irradiated with light that has an energy greater than the energy of the band-gap of the photocatalyst ( $E_{bg}$ ), the semiconductor absorbs photons, which promote valence band electrons (generating holes,  $h_{VB}^+$ ) toward the conduction band,  $e_{CB}^-$ . The pairs  $h_{VB}^+/e_{CB}^-$  produce hydroxyl radicals (OH·) which are responsible for the oxidation of organic matter [8,12,13]. In the case of TiO<sub>2</sub> it can only be excited with light energy greater than 3.2 eV; that is, it can only be excited with light with a wavelength equal or less than 380nm.

Numerous investigations have worked photocatalytic degradation of various organic compounds under conditions in which organic matter to be degraded is transparent to radiation; therefore, the degradation by photolysis has no significant impact on the degradation process. However, under the conditions employed in this work, photolysis cannot be considered negligible so it is necessary to adjust the kinetic models proposed in the literature to take into account the effect of photolysis.

**Modelling radiation transport:** For the photocatalytic process starts, it is necessary that a photon with a suitable wavelength, impacts at a catalyst particle to excite it. For this reason it is essential to quantify the local volumetric rate of energy absorption (LVREA), an important parameter in the establishment of the photocatalytic reaction rate expression [1,11,14]. The determination of LVREA values requires two additional tasks: a) the optical characterization of the reaction space through calculating their optical parameters: extinction coefficients, absorption and scattering of the radiation, the scattering albedo, phase function, etc. b) formulation and development of the absorption and dispersion of photons balances from the radiation transfer equation (RTE), which can be expressed as:

$$\frac{dI_{\lambda}(r,\hat{S})}{dS} = -\beta_{\lambda}I_{\lambda}(r,\hat{S}) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_{4\pi} I_{\lambda}(r,\hat{S}')\Phi_{\lambda}(\hat{S} \rightarrow \hat{S}') d\Omega' \quad (1)$$

Solving this equation gives  $I_\lambda$ , which is the intensity of the spectral radiation at a point  $r$  when it travels a distance  $dS$  in the direction  $\hat{S}$  and  $\Omega$  is the solid angle. The parameter  $\lambda$  represents the wavelength,  $\beta_\lambda$  is the volumetric extinction coefficient, which describes the attenuation of the radiation intensity in the direction  $\hat{S}$ , which is defined as the sum of the scattering volumetric coefficient,  $\sigma_\lambda$ , and the absorption coefficient,  $\kappa_\lambda$ , that is:

$$\beta = \sigma + \kappa \quad (2)$$

The albedo scattering coefficient,  $\omega$ , radiation fraction dispersed in the reaction medium, is defined as [11]:

$$\omega = \sigma / \beta \quad (3)$$

$\Phi_\lambda(\hat{S} \rightarrow \hat{S}')$  is the phase function with which can be modeled the redistribution of radiation after scattering phenomenon [15,16]. In the present research the equation of the phase function proposed by Henyey and Greenstein (HG) was used:

$$\Phi(\theta_0) = \left(\frac{1}{4\pi}\right) (1 - g^2) / (1 + g^2 - 2g\cos\theta)^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

Where  $g$  is the asymmetric factor of the distribution of radiation scattering and is in a interval of  $-1 < g < +1$ , considering in this way the interval of the dispersion completely backward and the dispersion completely forward. When  $g=0$  is said to be isotropically scattered.

RTE is an integro-differential equation is difficult to solve analytically, which can be achieved only under certain simplified considerations and situations. Alternatively, it is feasible to employ computational numerical methods or highly simplified analytical methods, such as Monte Carlo method.

**Monte Carlo method:** it includes a collection of statistical techniques that allow to obtain solutions of mathematical or physical problems through repeated random tests. In practice, random tests are replaced by results of certain calculations performed with random numbers. The Monte Carlo method is used to solve the RTE indirectly. In this method, the photons trajectories are traced from when they are emitted by the source, until the photons are absorbed, dispersed by the catalyst particles or dispersed outside the reaction medium. [7]. According to this methodology, the emission, scattering and absorption processes at each point of the reaction medium are determined as random events. The optical properties of the catalyst and the phase function determine the probability that these events will occur.

Montecarlo method can be used with different geometries of the photocatalytic reactor. It has the disadvantage of requiring a sufficiently large number of photons in order to obtain adequate results. Ideally, the number of photons used should be the total number of photons that are emitted from the source; however, this demands a great computational effort, so a much smaller amount of photons is used to perform the modeling.

## 2. Metodology

**Devices for photocatalytic degradation:** The photocatalytic degradation of Paracetamol was experimentally carried out in a cylindrical glass reactor with a reaction volume of 30mL and a mechanical stirring of 300rpm. A lamp emitting radiation with a wavelength of 254 nm was used, placed on the axial axis of the reactor in contact with the reaction solution. The temperature was kept constant at  $20 \pm 1$  °C. The solution of Paracetamol (Sigma-Aldrich) were prepared using deionized water in concentrations of 10, 20, 50 and 100 mg / L. Commercial TiO<sub>2</sub> DP25 was used as catalyst. The concentration of catalyst used was in a interval of 0 to 400 mg/L. Figure 1 shows a diagram of the reactor employed.

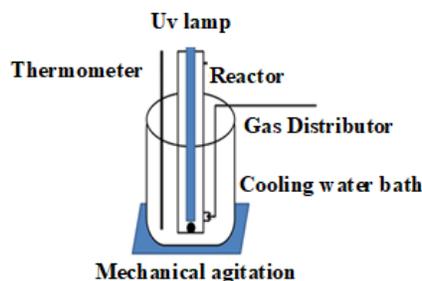


Figure 1. Photocatalytic reactor

**Analytical methods for the determination of paracetamol concentration:** Aliquots of 500  $\mu$ L were taken at different time intervals, which were centrifuged for 20 min at a speed of 10,000 rpm, to remove the catalyst. The samples were subsequently filtered using syringe filters with a pore size of 0.45  $\mu$ m prior to analysis. The total volume of the samples removed was less than 10% of the total reaction volume. The concentration of Paracetamol was analyzed by means of absorbance measurements using a Perkin-Elmer spectrophotometer model Lambda 25 UV/vis and by of a high performance liquid chromatograph Shimadzu, equipped with a C18 column, the mobile phase was a methanol

–water solution in a ratio 30:70 (v/v) with a mobile phase flow of 1 ml/min and the samples were analyzed for 10 min.

**Extinction coefficient of radiation  $\beta$ :** To determine the extinction coefficient of the radiation, UV-vis spectrophotometry measurements were performed, using a Perkin-Elmer spectrophotometer model Lambda 25 UV/vis coupled with integration sphere. Diffuse transmittance spectra were obtained in the UV region for different catalyst solutions. The catalyst concentration was analyzed in a range of 0 to 1000 mg/L, with a wavelength range of 200 to 400 nm. The solutions prepared at the desired concentration were kept under constant agitation and subsequently subjected to ultrasonic agitation to ensure complete dispersion of the catalyst particles in the sample. The obtained diffuse transmittance values were transformed to absorbance by the following expression [17]:

$$Abs = \beta l = -\log(T) \quad (5)$$

Where  $T$  is the diffuse transmittance, and  $l$  is the cell length (0.01 m). The specific extinction coefficient (per unit of catalyst concentration)  $\beta^*$ , was obtained by standard linear regression to the graph of  $-\log(T)/l$  against the catalyst concentration,  $C_{cat}$ . The slope of the line obtained represents the specific extinction coefficient.

**Radiant field description:** It was carried out using the Montecarlo method, which was implemented in Fortran language according to the methodology described by Moreira [7,8]. In this research the number of photons used was  $1 \times 10^7$ . Additionally, subroutines were performed to generate random numbers. For comparison purposes, a) the Model of the Linear Spherical Source Emission, LSSE, b) absorption and dispersion radiation model by means of the Six Flux radiation Model, SFM, according to the methodology described by Li Puma were also used. [11].

**Phase function and radiation absorption and dispersion coefficients:** in different investigations [8,17], Monte Carlo method and optimization techniques have been used to evaluate computationally the phase function and absorption and scattering radiation coefficients. In this research were used the Montecarlo method coupled to the Nelder - Mead function optimization method to estimate these coefficients. The general idea is to

have an experimental value of some variable  $I_{exp}$ , and propose values of the coefficients to be determined and use the Monte Carlo method to obtain an  $I_{calc}$  with those values. Through optimization techniques the proposed values of the coefficients are adjusted until the values of  $I_{calc}$  and  $I_{exp}$  agree properly. Figure 2 shows the procedure for estimating optical parameters.  $I_{calc}$  values were obtained by the device shown in Figure 3, formed by a quartz cell in which solutions of different catalyst concentration were placed and were irradiated with the lamp used in the photocatalytic reactor; outside the cell the radiation transmitted with the detector of a UVx radiometer calibrated at 254 nm was measured.

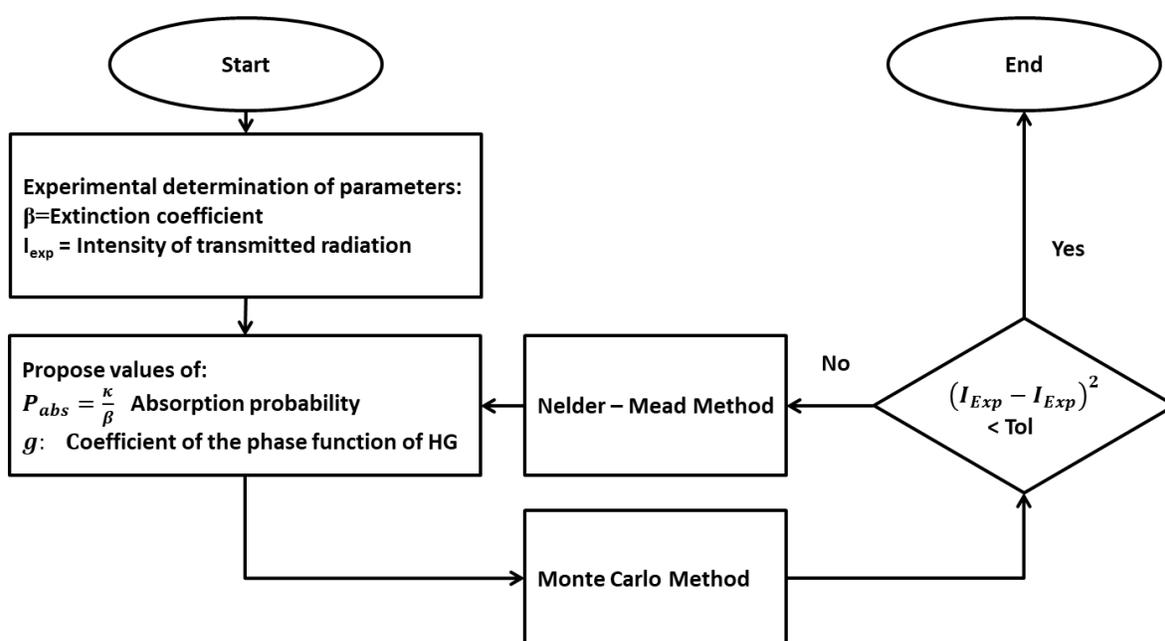


Figure 2. Flowchart for optimizing optical coefficients and the asymmetric factor of the phase function

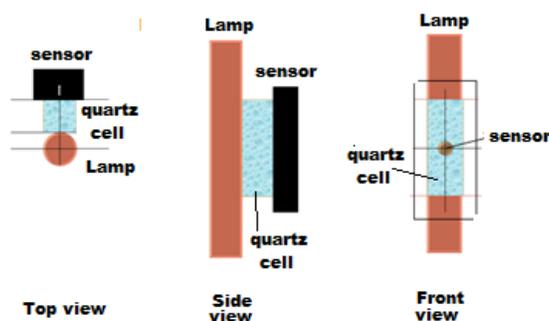


Figure 3. Device used to measure the transmitted radiation

**Kinetic model of direct and indirect photolysis:** Photolytic degradation can occur directly, when a photolabile compound absorbs radiation and decomposes; or indirectly, when the radiation interacts with other species dissolved in the medium to form radicals  $\cdot\text{OH}$  which have a high oxidizing power [18]. Direct photolytic degradation of an organic compound depends on its capacity to absorb radiation at the wavelength of operation of the photoreactor. The speed of direct photolytic degradation is directly proportional to the amount of radiation absorbed by the molecule [19]. Based on the Lambert - Beer law, it can be expressed as:

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{direct} = I_0 k_1 (1 - 10^{-\tau_{ap}}) C_A \quad (6)$$

Where  $I_0$  is the intensity of radiation emitted by the source;  $\tau_{ap} = \beta l C_A$  is the apparent optical thickness;  $\beta$  is the extinction coefficient of the molecule to degrade;  $l$  the thickness of the reaction cell and  $C_A$  is reagent concentration. In addition, indirect photolytic degradation is proportional to the amount of radiation capable of interacting with the dissolved substance in the reaction medium, thus:

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{indirect} = I_0 k_2 10^{-\tau_{ap}} C_A \quad (7)$$

The net effect of photolytic degradation is the sum of the two rates:

$$\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{direct} + \left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{indirect} = I_0 k_1 (1 - 10^{-\tau_{ap}}) C_A + I_0 k_2 10^{-\tau_{ap}} C_A \quad (8)$$

$$r_{fot} = \left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{photolysis} = I_0 [k_1 + (k_2 - k_1) 10^{-\tau_{ap}}] C_A = k_{fot} C_A \quad (9)$$

$$r_{fot} = \left(-\frac{dC_A}{dt}\right)_{photolysis} = I_0 [\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\tau_{ap}}] C_A = k_{fot} C_A \quad (10)$$

**Kinetics of photocatalytic degradation:** To establish the reaction rate equation for the paracetamol photocatalytic degradation, a mechanism was proposed that includes the reaction due to direct and indirect photolysis, radiation absorption by the catalyst, the generation and recombination of electron - hole pairs, the generation and propagation of radicals. Reactions involved, reaction rate laws and material balances are listed in Table 1.

**Table 11. Photocatalytic reactions, reaction rate kinetic laws and material balances for the proposed model**

Photocatalytic reactions	Reaction rate laws
$catalyst + hv \rightarrow catalyst(e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	$r_{cat} = \Phi f_{Vol} LVREA$ (11)
$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow heat$	$r_2 = k_3[e_{CB}^-][h_{VB}^+]$ (12)
$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$	$r_3 = k_4[H_2O][h_{VB}^+] = K_4[h_{VB}^+]$ (13)
$e_{CB}^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^-$	$r_4 = k_5[e_{CB}^-][O_2] = K_5[e_{CB}^-]$ (14)
$Pam + \cdot OH \rightarrow Products$	$r_5 = k_6[\cdot OH][Pam]$ (15)
$Pam + hv \rightarrow Products$	$r_{fot} = k_{fot}[Pam]$ (16)
Material Balances	
$\frac{d[e_{CB}^-]}{dt} = r_{cat} - k_3[e_{CB}^-][h_{VB}^+] - K_5[e_{CB}^-]$	(17)
$\frac{d[h_{VB}^+]}{dt} = r_{cat} - k_3[e_{CB}^-][h_{VB}^+] - K_4[h_{VB}^+]$	(18)
$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = K_4[h_{VB}^+] - k_6[\cdot OH][Pam]$	(19)
$\frac{d[Pam]}{dt} = -k_6[\cdot OH][Pam] - k_{fot}[Pam]$	(20)
$f_{Vol} = V_{irr}/V_{Total}$	(21)

After performing the necessary balances described by equations (11) to (21) the following expression is obtained:

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( k_{fot} + \frac{\alpha_3(-1 + \sqrt{\alpha_4 f_{Vol} LVREA_{cat} + 1})}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (22)$$

where  $k_{fot}$  is the apparent constant of pseudo first order of photolytic degradation, which is a function of apparent optical thickness  $\tau_{ap}$ ;  $\alpha_3 = K_4 k_5 / 2k_3$  y  $\alpha_4 = 4k_3 \Phi / K_4 k_5$  represent the kinetic coefficients of the model, which were evaluated and verified statistically based on the experimental data, adjusting them a model nonlinear regression.

### 3. Discussion of results

#### 3.6. Modeling of the radiation field using Monte Carlo method

The computational description of the radiation field was performed by Monte Carlo method. To ensure the validity of the radiation model, the results of the model were compared against experimental radiometric measurements data. Figure 4 shows the comparison of the intensity of experimental emitted radiation against the results of the Monte Carlo model and the LSSE model, for the following cases: a) on the surface of the lamp at different positions on the length  $z$  of the lamp; b) when there is a distance  $\delta = 1$  cm between the surface of the lamp and the irradiated surface, at different heights,  $z$ , the length of the lamp. Under these circumstances, the data obtained with the Monte Carlo method are congruent with the experimental data, thus it was considered that this method is suitable to simulate the radiation field within the photocatalytic reactor.

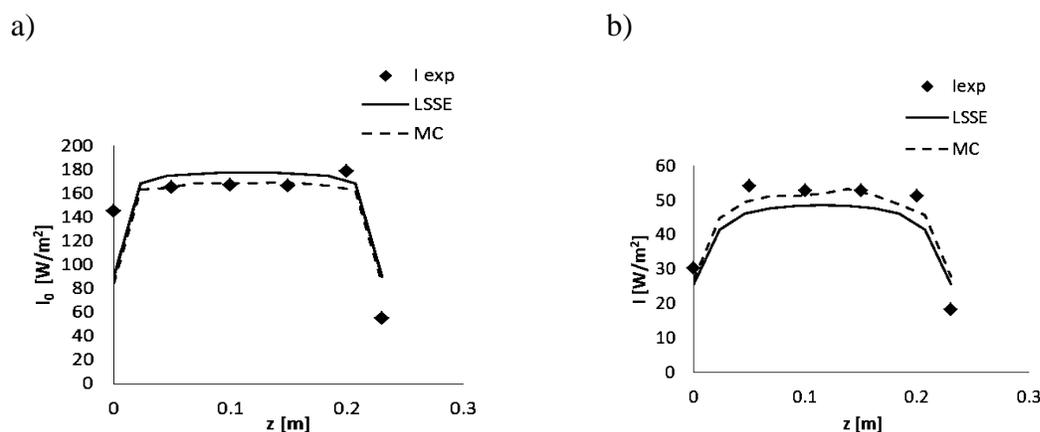


Figure 4. Comparison of the experimental data of radiation intensity emitted against the results obtained by the Monte Carlo and LSSE method: a) on the surface of the lamp and b) at a distance separated by 1 cm from the surface of the lamp

#### 3.7. Calculation of optical properties of the catalyst

For modeling and simulation of photocatalytic reactors it is important to have an adequate estimation of the optical parameters of the catalyst and degrade the molecule. The optical properties analyzed in this study were the extinction, absorption, dispersion and albedo coefficients.

**Specific extinction coefficient:** Figure 5 shows the profiles of the negative logarithm of the transmittance at different wavelengths for: a) catalyst TiO<sub>2</sub> DP25 and b) paracetamol molecule. With these profiles the average values of  $-\log(T)$  were obtained between 240 and 260 nm, which is the working wavelength of the lamp used in this investigation. These values relate to the specific extinction coefficient by the following expression:

$$-\log(T) = \beta^*[C_i]l \quad (23)$$

Specific extinction coefficient was obtained by plotting the  $-\log(T)/l$  against concentration, as shown in Figure 6, in which the slope of each line represents the specific extinction coefficient.

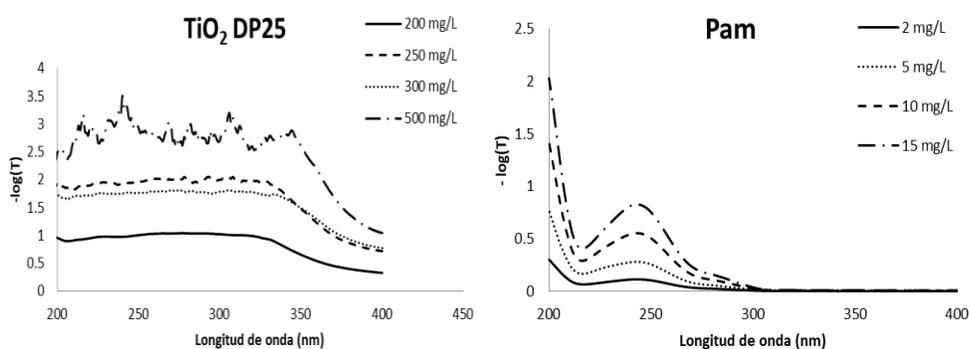


Figure 5. Profiles of  $-\log(T)$  depending on the wavelength at different concentrations a) catalyst TiO<sub>2</sub> DP25 and b) Paracetamol

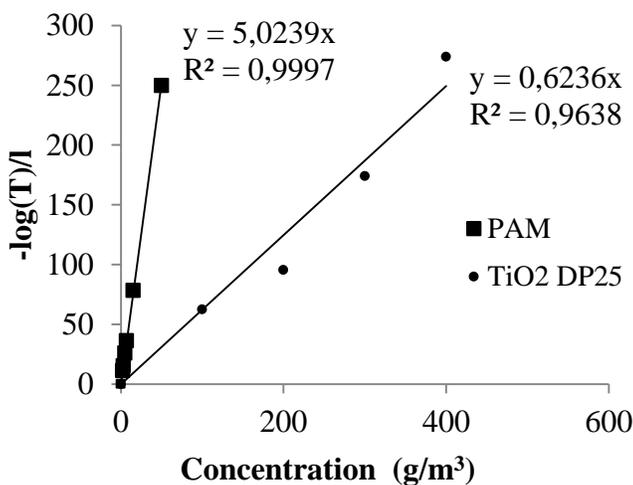


Figure 6. Linear regression graph for calculation of catalyst specific extinction coefficient for catalyst TiO<sub>2</sub> DP25 and Paracetamol

Figure 6 shows that under the conditions employed in this research, the catalyst TiO<sub>2</sub> DP25 as an extinction coefficient of 0.6236 m<sup>2</sup>/g. It was also observed that paracetamol has a very high extinction coefficient, at the wavelength used, so its ability to absorb photons is important, which implies that it is susceptible to degradation by photolysis and to modify the radiation field within the photocatalytic reactor. Therefore this phenomenon must be included in the kinetic model.

### Absorption and scattering coefficients, and asymmetric factor of the phase function of HG:

Optical coefficients were obtained by comparing the experimental data against incident radiation measurements data calculated by the Monte Carlo method, using the method of Nelder - Mead for parameter optimization. Table 2 shows the comparison of the experimental radiation intensity data against the calculated data, as well as the values of the absorption and dispersion coefficients, and the asymmetric factor of the HG phase function. In Figure 7, the graph of the absorption and dispersion coefficients obtained in Table 2 against the concentration of catalyst is shown. The slope of the line obtained represents the specific coefficient, independent of the catalyst load.

**Table 12. Estimation of coefficients  $\kappa$ ,  $\sigma$  y  $g$  for catalyst TiO<sub>2</sub> DP25 by comparing data from  $I_{EXP}$  against  $I_{CALC}$**

$\beta$ (m <sup>2</sup> /g)	[Cat] (g/m <sup>3</sup> )	$I_{EXP}$ (W/m <sup>2</sup> )	$I_{CALC}$ (W/m <sup>2</sup> )	$P_{abs}$	$\kappa$ (m <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (m <sup>-1</sup> )	$G$	% error **
0.6236	100.0	4.50	4.45	0.34	21.00	41.36	0.01	1.11
	300.0	0.70	0.69	0.25	46.00	141.08	0.01	0.86
	700.0	0.07	0.07	0.15	66.11	370.41	0.03	1.43
	1000.0	0.02	0.02	0.13	90.00	595.96	0.01	1.50

\*\* Represents the error of  $I_{CALC}$  with respect to the value of  $I_{EXP}$

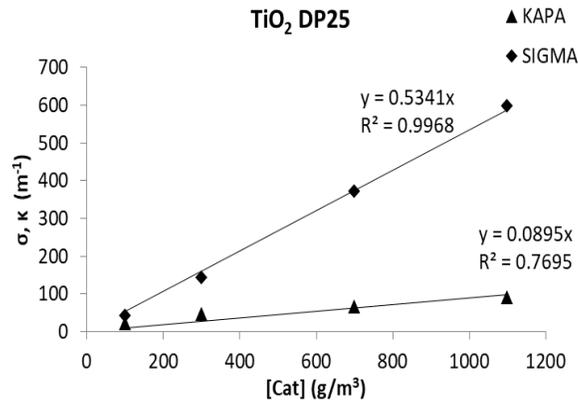


Figure 7. Estimation of the absorption and scattering radiation coefficients for different catalysts

### 3.8. Modeling of paracetamol photocatalytic degradation

**Adsorption of paracetamol on the catalyst surface:** To test the ability of the catalyst to adsorb the paracetamol molecule, a solution of paracetamol was prepared with an initial concentration of 20 mg/L. Separately, the catalyst was added until a concentration of 200 mg/L was obtained. The paracetamol solution with the catalyst was kept in the dark under continuous stirring for 30 min. By means of UV/vis spectrophotometry the paracetamol concentration in the solution was determined without adding catalyst,  $[Pam]_0$  and the concentration of the solution after keeping in contact with the catalyst,  $[Pam]_{End}$ . The adsorption rate was determined as:

$$\%Adsorption = \frac{[Pam]_0 - [Pam]_{End}}{[Pam]_0} \times 100 \quad (24)$$

Figure 8 shows the paracetamol concentration profiles under the following conditions: a) paracetamol with catalyst in darkness, b) paracetamol with UV radiation in the absence of catalyst, and c) Paracetamol with catalyst and UV radiation. Debido a la baja adsorción del paracetamol en la superficie de los catalizadores, el cambio en la concentración de paracetamol por adsorción se consideró despreciable en el modelo propuesto para describir la cinética de la degradación fotocatalítica del paracetamol.

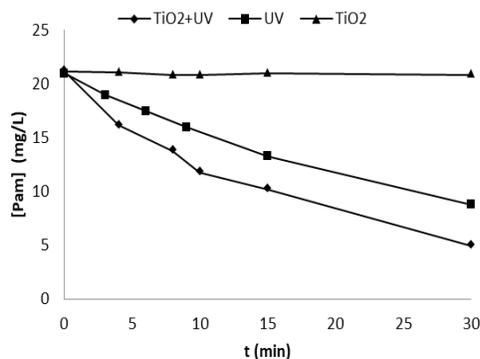


Figure 8. Comparison of Paracetamol concentration profiles. a) paracetamol with catalyst in the dark, b) paracetamol with UV radiation in the absence of catalyst and c) Paracetamol with catalyst and UV radiation.

**Effect of oxidizing agent:** To determine the contribution of the oxidizing agent to the photolytic degradation rate of paracetamol, four oxygen flows (0, 20, 60 and 120 mL / min) were used. The initial concentration of Paracetamol used in these tests was  $[Pam]_0 = 20$  mg/L. The results are shown in Figure 9, which shows that the oxygen flow with which a better degradation is 60 ml / min was obtained; however, the contribution of the oxidant flow is not higher than 5% in relation to photolysis (UV).

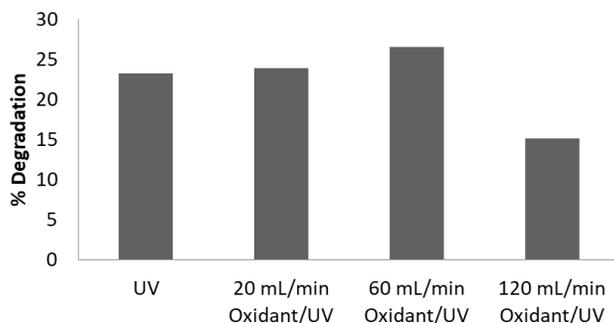


Figure 9. Effect of the oxidizing agent on the photocatalytic degradation of paracetamol

The photocatalytic degradation of paracetamol with the TiO<sub>2</sub> DP25 catalyst was also performed to see the effect of the addition of oxygen. Figure 10 shows the comparison of the results of the degradation of a Paracetamol solution ( $[Pam]_0 = 20$  mg/L) with an oxygen flow of 60 mL / min and in absence of oxygen as a function of catalyst loading. It is observed that the addition of oxygen does not significantly increase paracetamol degradation. For this reason, it was decided to continue the study of photocatalytic degradation of paracetamol without adding oxygen flow.

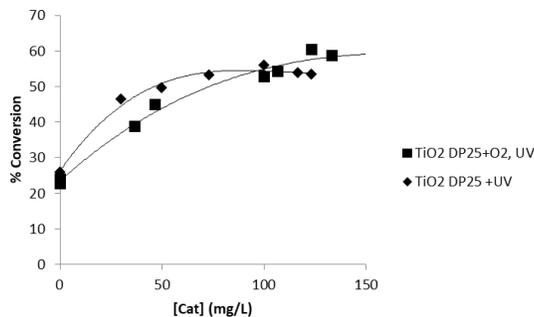


Figure 10. Effect of the oxidizing agent on the photocatalytic degradation of paracetamol as a function of the catalyst load

**Kinetic equation for degradation by photolysis:** When paracetamol was degraded by UV light in the absence of a catalyst, it was found that paracetamol is susceptible to degradation by photolysis. In applying the integral method of analysis it is observed that the rate of degradation by photolysis of paracetamol is adjusted to a pseudo-first order kinetics as shown in Figure 11. For each concentration a straight line through the origin is obtained, whose slope represents the apparent constant of pseudo-first reaction order,  $k_{\text{Fot}}$ . However, it is observed that the slope changes with the initial concentration of reagent. The decrease in reaction rate with the initial concentration of reagent has been widely documented in the literature of photocatalytic reactions, but it is generally attributed to the fact that the number of active sites on the surface is fixed and when the reactive concentration increases, competition for the absorption in the active sites is generated, which generates the decrease in reaction speed [5,21–23]. However, in the case of photolysis tests, no catalyst is used, so this assumption must be discarded.

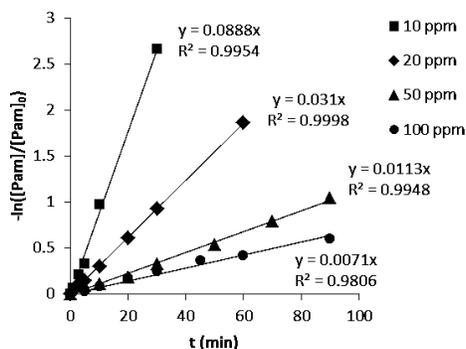


Figure 11. Test for pseudo kinetics - first order of photolytic degradation of paracetamol.

In this case, the change in the observed reaction rate when increasing the reagent concentration can be attributed to the following phenomena: a) The apparent optical thickness increases with the initial concentration of reagent, therefore the effective irradiated area decreases, reducing the reaction rate; and b) indirect photolysis which occurs when radiation is absorbed by other species of the reaction medium such as dissolved oxygen and carbonates; therefore, increasing the initial concentration of reagent promotes competition for the absorption of radiation between these species and the paracetamol molecule, decreasing the rate of reaction. The developed model is described by equation (10):

$$r_{fot} = -\frac{d[Pam]}{dt} = I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]l})[Pam] = k_{fot}[Pam] \quad (10)$$

The above equation shows that

$$I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]_0 l}) = k_{fot} \quad (25)$$

The conditions employed for the degradation of paracetamol by photolysis are:

- Intensity of radiation emitted by the lamp:  $I_0 = 166 \text{ W/m}^2$ , (Experimentally determined by radiometric measurements)
- Thickness of the annulus of the reaction zone,  $l = 0.01 \text{ m}$
- Paracetamol extinction coefficient  $\beta = 5.0239 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$  (Figure 6)

Therefore, the expression that relates the apparent constant of pseudo first order with the initial concentration of reagent is:

$$166 \times (\alpha_1 + \alpha_2 10^{-5.0239[Pam]_0 0.01}) = k_{fot} \quad (26)$$

Taking into account each value of  $[Pam]_0$  of Figure 11 and its corresponding  $k_{fot}$  the coefficients of the equation (26) were obtained by nonlinear regression method. The results are listed in Table 4.

Table 13. Estimation of parameters for photolysis model		
Parameter	Estimation	Confidence intervals
$\alpha_1$	$4.8985 \times 10^{-05}$	$\pm 3.8360 \times 10^{-05}$
$\alpha_2$	$1.4175 \times 10^{-03}$	$\pm 0.2072 \times 10^{-03}$
$R^2$	0.9984	

Photolysis model (Equation 10) was resolved by subroutines in Fortran language, where the Monte Carlo method was coupled to describe the radiation field and obtain the LVRPA values. Figure 12 shows the comparison of the experimental data of the degradation by photolysis of paracetamol against the results of the proposed model. It is observed that in all cases the correlation coefficient is high, which indicates that there is a good congruence between the data.

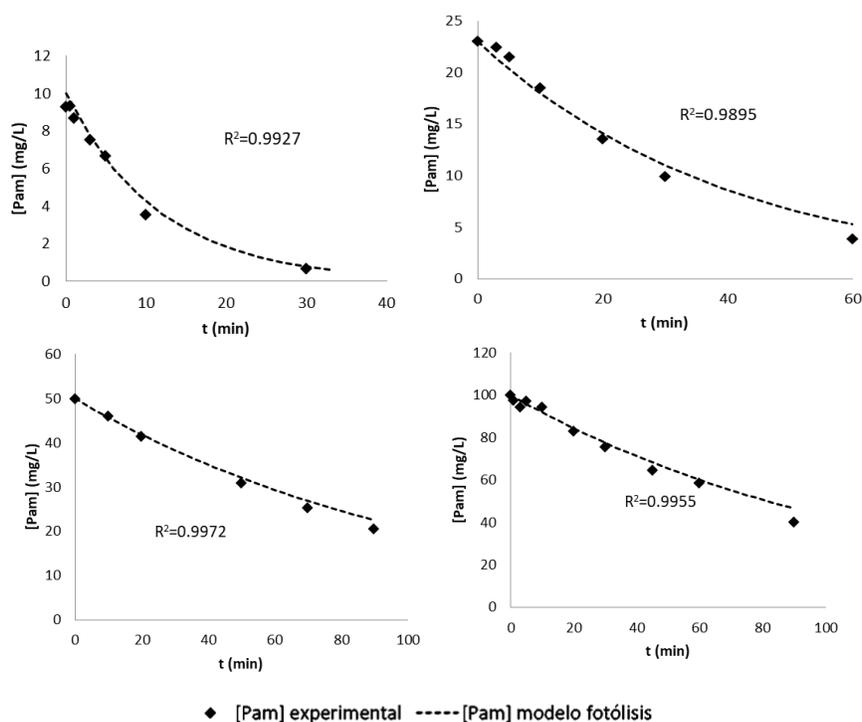


Figure 12. Comparison of the experimental degradation profiles against the photolysis model at different initial reagent concentrations

Figure 13 shows the parity diagram of the experimental data of paracetamol degradation by photolysis against data calculated with the proposed photolysis model (Equation 10). The points fit properly to the line  $[Pam]_{Calc}=[Pam]_{Exp}$ , indicating that the calculated data show good agreement with experimental data.

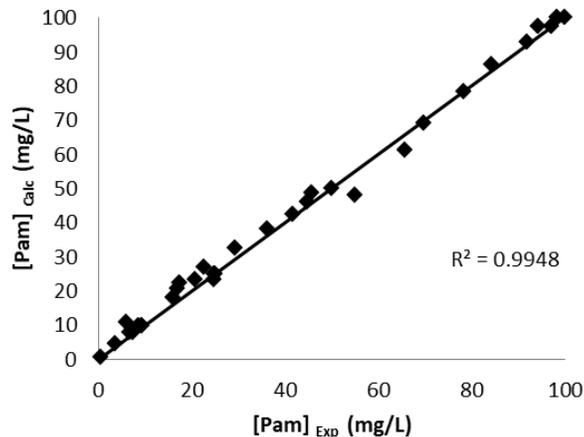


Figure 13. Parity diagram of experimental paracetamol concentration data against calculated data

**Kinetic equation for the photocatalytic degradation of paracetamol:** Figure 14 shows the test of the integral method of analysis for the photocatalytic degradation of paracetamol with an initial concentration of reagent  $[Pam]_0 = 20$  mg/L. It can be seen that the degradation rate by photolysis of paracetamol is adjusted to pseudo-first order kinetics. It is also noted that increasing catalyst concentration increases the reaction rate; however, at high catalyst concentrations the slope tends to remain constant, which indicates that after a certain catalyst concentration increasing the catalyst load does not significantly increase the reaction rate. Figure 15 shows the effect of the initial concentration of reagent on the photocatalytic degradation rate using a catalyst concentration of 100 mg/L. It is observed that the increase in the initial concentration of reagent decreases the reaction rate. In the literature this is attributed to the fact that the number of active sites on the catalyst surface at a given catalyst load is constant and increasing the reagent concentration increases the competition for absorption at the active sites, causing lower reaction rates. Another hypothesis is that because paracetamol also absorbs radiation, an increase in the reagent concentration decreases apparent optical thickness, which decreases the amount of effectively irradiated catalyst.

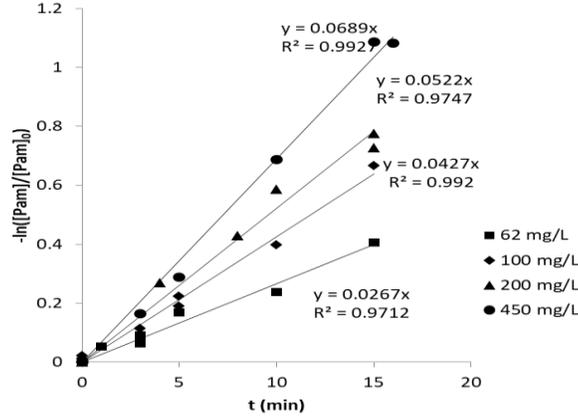


Figure 14. Effect of catalyst loading on the reaction rate.

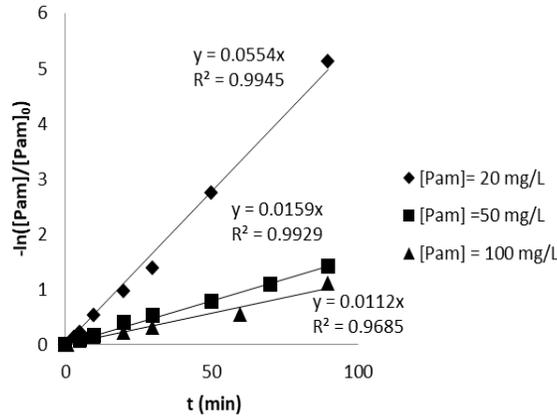


Figure 15. Effect of the initial concentration of reagent on the reaction rate using 100 mg/L of TiO<sub>2</sub> DP25 as a catalyst

The kinetic model for photocatalytic degradation is described by equation (22):

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( k_{fot} + \frac{\alpha_3(-1+\sqrt{\alpha_4 f_{Vol} LVREA_{Cat}+1})}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (22)$$

Introducing the kinetic expression of photolytic degradation, the following is obtained:

$$\frac{d[Pam]}{dt} = - \left( I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]l}) + \frac{\alpha_3(-1+\sqrt{\alpha_4 f_{Vol} LVREA_{Cat}+1})}{[Pam]} \right) [Pam] \quad (27)$$

where

$$\left( I_0(\alpha_1 + \alpha_2 10^{-\beta[Pam]_0 l}) + \frac{\alpha_3(-1+\sqrt{\alpha_4 f_{Vol} LVREA_{Cat}+1})}{[Pam]_0} \right) = k_{Ap} \quad (28)$$

With the considerations applied to the photolysis model, the following model is obtained:

$$\left( 166 \times (\alpha_1 + \alpha_2 10^{-5.0239[Pam]_0 0.01}) + \frac{\alpha_3(-1+\sqrt{\alpha_4 f_{Vol} LVREA_{Cat}+1})}{[Pam]_0} \right) = k_{Ap} \quad (29)$$

Taking into account each value of  $[Pam]_0$  and  $[Cat]$  of Figures 11, 14 and 15, with its corresponding  $k_{Ap}$  the coefficients of equation (29) were obtained, performing a non-linear regression adjustment. To obtain the values of  $LVREA_{cat}$  the Monte Carlo method was used for each catalyst concentration using optical coefficients calculated.

Table 14. Kinetic coefficients for the photocatalytic degradation of paracetamol

Parameter	Calculated value	Confidence intervals
$\alpha_3$	1249.22	$\pm 1.00 \times 10^{-19}$
$\alpha_4$	$1.09801 \times 10^{-8}$	$\pm 1.01 \times 10^{-8}$
$R^2$	0.9303	

**Validation of kinetic model for photocatalytic:** The photolysis (Equation 10) and photocatalysis models (Equation 28) were solved by subroutines in Fortran language, where the Monte Carlo method was coupled to describe the radiation field and obtain the LVREA values. Figure 16 shows the comparison of the experimental data of photocatalytic degradation of paracetamol, against the results of the kinetic models of photolysis and photocatalysis for different initial concentrations of reactant and catalyst loads. It is observed that the experimental data of the concentration of paracetamol, show a good concordance with those obtained by the photocatalysis model. In all cases, the profile of the concentration due to photocatalytic degradation of paracetamol (Equation 28) appears below the profile of concentrations due to photolysis (Equation 10). This indicates that the TiO<sub>2</sub> DP25 catalyst always presents an additional contribution to the photolysis in the degradation of paracetamol, especially at high reagent concentrations.

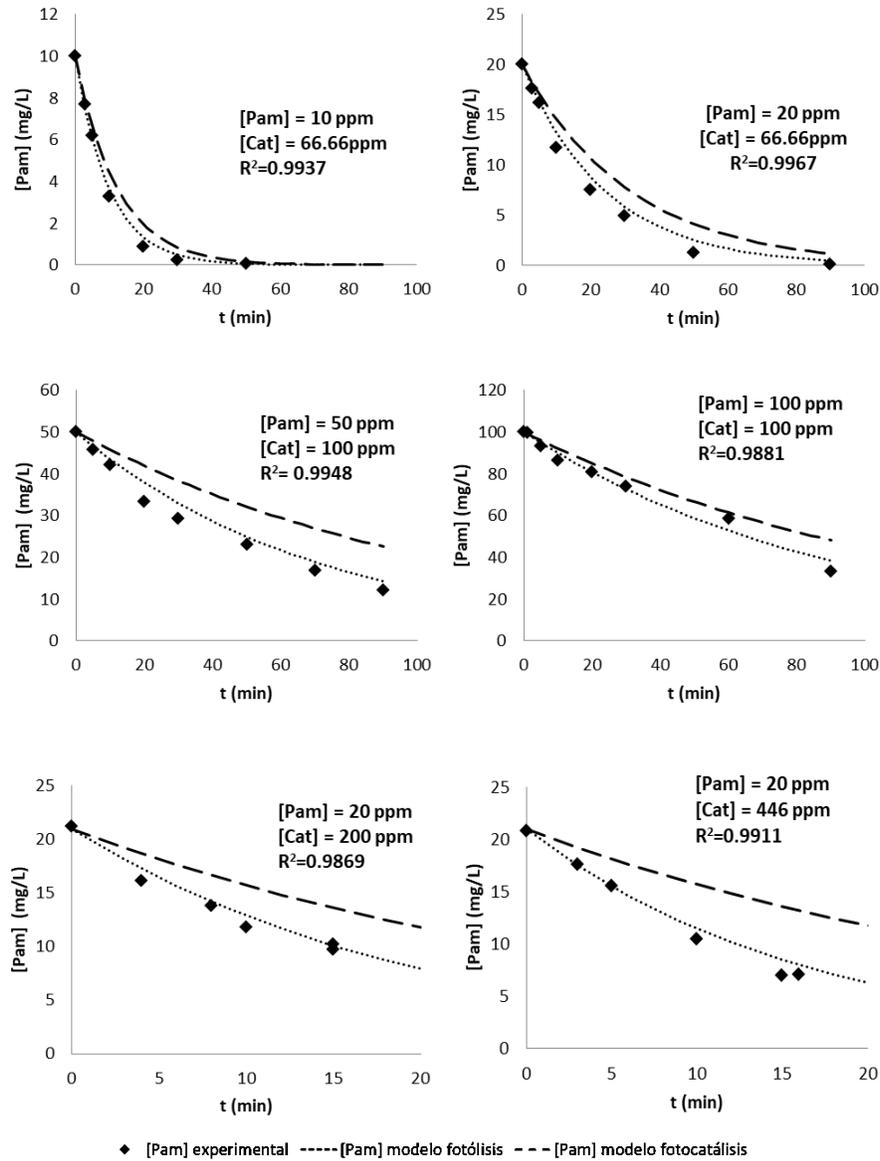


Figure 16. Comparison of experimental degradation profiles against photolysis and photocatalysis models at different initial reagent concentrations and catalyst loads

Figure 17 shows a parity diagram of the experimental data of photocatalytic degradation of paracetamol against the data obtained by the proposed model (Equation 27). It is observed that the data correctly fit the line  $[Pam]_{Calc}=[Pam]_{Exp}$ , which indicates that the proposed model is adequate to estimate the concentration of paracetamol in the photocatalytic degradation using the catalyst  $TiO_2$  DP25.

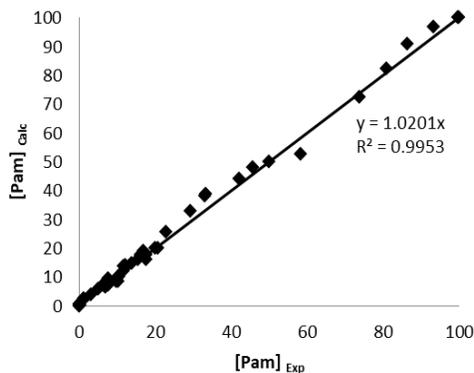


Figure 17. Diagram of parity of the data calculated against the experimental data of photocatalytic degradation of paracetamol

### 3.9. Computational simulation of the degradation by photolysis and photocatalysis of paracetamol

Photolysis and photocatalysis models together with subroutines in Fortran language were used to study by computer simulation the interaction between the variables: a) Initial concentration of paracetamol,  $[Pam]$ ; b) Catalyst concentration,  $[Cat]$ ; c) Thickness of the reaction medium,  $\delta$ ; y d) Intensity of radiation of the lamp,  $I_0$ . The response variable analyzed was the percentage of conversion reached after 90 minutes of reaction. In Figure 18, 3D surfaces are shown to demonstrate the behavior of the interactions between parameters. Figure 18a) shows the effect on the conversion of the interaction between the intensity of radiation and the initial concentration of reagent, when the concentration of catalyst and the thickness of the reaction space remain constant. It is observed that increasing the intensity of radiation causes higher conversion percentages and that increasing the initial concentration of reagent tends to decrease the conversion rate; On the other hand, for a fixed radiation intensity, at high initial reagent concentrations, the concentration does not have a significant effect on the conversion. For an fixed initial concentration of reagent, a point at which increasing the radiation intensity no longer provides a significant benefit to conversion it is reached. Therefore, for an initial concentration of specified reagent, it is possible to find an optimum radiation intensity of the lamp. A lamp of greater power would represent an additional expense.

In Figure 18b) the effect on the conversion of the interaction between the catalyst and the initial concentration of reagent is displayed, when the intensity of emitted radiation and

thickness of the reaction space are kept constant. It is observed that by increasing the initial concentration of reagent, decreases the conversion achieved. If the catalyst load is increased, conversion percentages higher than those obtained by photolytic degradation are obtained. ( $[Cat] = 0$  mg/L), which indicates that increasing the catalyst concentration increases the conversion rate. However, for a fixed initial concentration of reagent, it is possible to reach an optimum concentration of catalyst, and a catalyst concentration greater than this value, does not increase the conversion rate reached.

Figure 18c) shows the effect on the percentage of conversion of the interaction between the thickness of the reaction space and the initial concentration of reagent, keeping the intensity of the radiation emitted and the catalyst load constant. It is observed that to achieve high conversion rates,  $\delta$  should be small, less than 0.01 m. On this surface it is also observed that increasing the initial concentration of reagent produces lower conversion percentages. At high reagent concentrations, the decay in the conversion percentage is greater when the thickness of the reaction volume is increased. It is noteworthy that the proposed kinetic model does not consider the hydrodynamics of the system and assumes that the concentration of reactant and catalyst is homogeneous throughout the reaction space and that the reactor is mixed perfectly. However, decreasing the thickness of the reaction space generates mixing problems.

Figure 18d) shows the effect on the conversion rate of the interaction of the thickness of the reaction space and the intensity of radiation emitted, when the initial concentration of reagent and the catalyst charge remain constant. Increase  $\delta$ , tends to decrease the conversion percentage, which causes that lamps with greater intensity of emitted radiation are required. Therefore, the conversion increases as the thickness of the reaction space is decreased and the intensity of emitted radiation is increased.

Figure 18e) shows the effect on the percentage conversion of the interaction between the intensity of radiation emitted and the catalyst load, when the initial concentration of reagent and the thickness of the reaction space are kept constant. The percent conversion increases as catalyst loading and the intensity of the emitted radiation increases. For the shape of the response surface, in which a plateau is reached, it can be concluded that for each intensity of radiation emitted, an optimum catalyst load can be achieved.

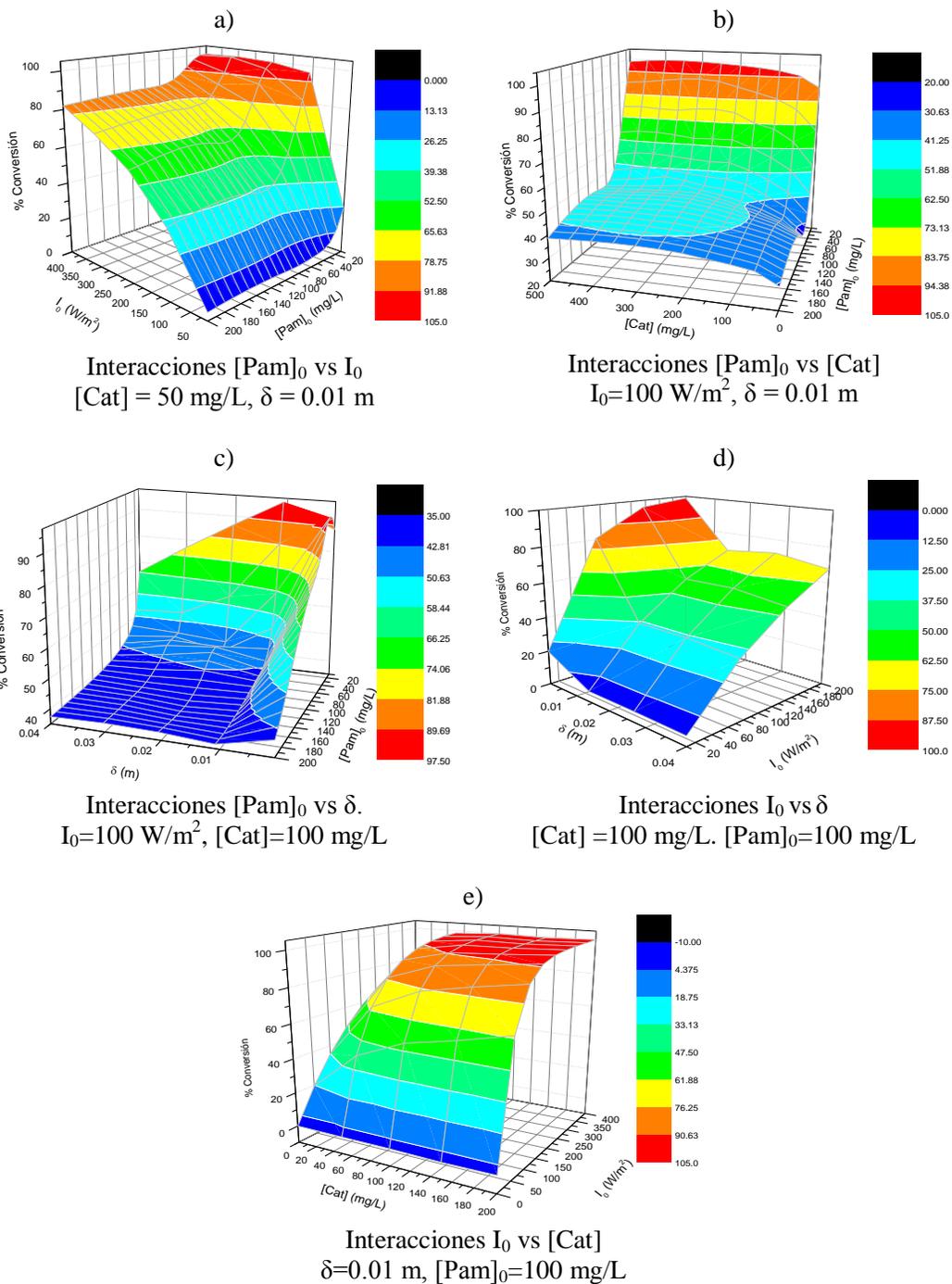


Figure 18. 3D response surface to show the interactions between parameters

#### 4. Conclusions

In the present investigation, the experimental photocatalytic degradation of Paracetamol, the modeling of the photocatalytic degradation process of paracetamol and the computational simulation of the process to determine the intrinsic kinetics of photocatalytic

degradation and the impact that different parameters have on the conversion were performed. A methodology was established to determine the optical coefficients and the coefficient of the phase function HG, under working conditions of the photocatalytic reactor employed. The kinetic models proposed in the literature were adjusted to take into account the effect of direct and indirect photolysis and that due to photocatalysis.

The obtained kinetic model allows evaluating the effect on the conversion the catalyst load, the initial concentration of reagent, the intensity of emitted radiation and thickness of the annulus of the reaction space. The results of computer simulation are in good agreement with experimental data, for both photolytic and photocatalytic degradation using the TiO<sub>2</sub> DP25 catalyst. According to the obtained computational results, the following conclusions were obtained:

- The TiO<sub>2</sub> DP25 catalyst always brings additional paracetamol degradation to photolysis contribution, especially at high reagent concentrations.
- The reaction rate increases with the catalyst loading; however, after a certain concentration of catalyst, at specified operating conditions, increasing the catalyst load does not contribute significantly to increasing the reaction rate. Therefore, for each combination of reaction conditions, there is an optimum catalyst load.
- Increasing the initial concentration of reagent generally decreases the reaction rate, which can be attributed to the following situations: a) The apparent optical thickness increases with the initial concentration of reagent, therefore the effective irradiated area decreases, reducing the reaction rate; and b) indirect photolysis which occurs when radiation is absorbed by other species of the reaction medium such as dissolved oxygen and carbonates; therefore, increasing the initial concentration of reagent promotes competition for the absorption of radiation between these species and the paracetamol molecule, decreasing the rate of reaction.
- Decreasing the thickness of the reaction space, contributes to increasing the photocatalytic degradation rate, however mixing problems are also generated, which decrease the reaction rate.

## 5. References

- [1] A. Cabrera Reina, L. Santos-Juanes, J.L. García Sánchez, J.L. Casas López, M.I. Maldonado Rubio, G. Li Puma, J.A. Sánchez Pérez, Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA), *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 295–301. doi:10.1016/j.apcatb.2014.11.023.
- [2] A. Gora, B. Toepfer, V. Puddu, G. Li Puma, Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 1–10. doi:10.1016/j.apcatb.2005.12.009.
- [3] G. Li Puma, J.N. Khor, A. Brucato, Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3737–3745. doi:10.1021/es0301020.
- [4] J. Nishio, M. Tokumura, H.T. Znad, Y. Kawase, Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 106–115. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.05.039.
- [5] N. Qi, H. Zhang, B. Jin, K. Zhang, CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 84–95. doi:10.1016/j.cej.2011.05.068.
- [6] B.A. Wols, C.H.M. Hofman-Caris, Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Res.* 46 (2012) 2815–2827. doi:10.1016/j.watres.2012.03.036.
- [7] J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. de Lasa, Evaluation of Photon Absorption in an Aqueous TiO<sub>2</sub> Slurry Reactor Using Monte Carlo Simulations and Macroscopic Balance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10524–10534. doi:10.1021/ie100374f.
- [8] J. Moreira, B. Serrano, A. Ortiz, H. de Lasa, TiO<sub>2</sub> absorption and scattering coefficients using Monte Carlo method and macroscopic balances in a photo-CREC unit, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 5813–5821. doi:10.1016/j.ces.2011.07.040.
- [9] N. Hamdi El Najjar, A. Touffet, M. Deborde, R. Journal, N. Karpel Vel Leitner, Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 137–143. doi:10.1016/j.seppur.2014.09.004.
- [10] G. Li puma, Dimensionless Analysis of Photocatalytic Reactors Using Suspended Solid Photocatalysts, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 820–826. doi:10.1205/cherd.04336.
- [11] G. Li Puma, A. Brucato, Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models, *Catal. Today.* 122 (2007) 78–90. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.027.
- [12] A. Brucato, A.E. Cassano, F. Grisafi, G. Montante, L. Rizzuti, G. Vella, Estimating radiant fields in flat heterogeneous photoreactors by the six-flux model, *AIChE J.* 52 (2006) 3882–3890. doi:10.1002/aic.10984.
- [13] V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, S. Yurdakal, Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 224–245. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003.

- [14] G. Li Puma, J.N. Khor, A. Brucato, Modeling of an Annular Photocatalytic Reactor for Water Purification: Oxidation of Pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3737–3745. doi:10.1021/es0301020.
- [15] S.A. Cuevas, C.A. Arancibia-Bulnes, B. Serrano, Radiation field in an annular photocatalytic reactor by the P1 approximation, *Int. J. Chem. React. Eng.* 5 (2007). <http://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2007.5.1/ijcre.2007.5.1.1589/ijcre.2007.5.1.1589.xml> (accessed April 10, 2016).
- [16] M.L. Satuf, M.J. Pierrestegui, L. Rossini, R.J. Brandi, O.M. Alfano, Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation, *Catal. Today.* 161 (2011) 121–126. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.018.
- [17] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6643–6649. doi:10.1021/ie050365y.
- [18] A. Bianco, D. Fabbri, M. Minella, M. Brigante, G. Mailhot, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, New insights into the environmental photochemistry of 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol (triclosan): Reconsidering the importance of indirect photoreactions, *Water Res.* 72 (2015) 271–280. doi:10.1016/j.watres.2014.07.036.
- [19] S. Luo, Z. Wei, R. Spinney, Z. Zhang, D.D. Dionysiou, L. Gao, L. Chai, D. Wang, R. Xiao, UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: An experimental and modelling study, *J. Hazard. Mater.* 343 (2018) 132–139. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.019.
- [20] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero, J.L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, R. Natividad, W and Mo doped TiO<sub>2</sub>: Synthesis, characterization and photocatalytic activity, *Fuel.* 198 (2017) 31–41. doi:10.1016/j.fuel.2016.10.005.
- [21] L. Yang, L.E. Yu, M.B. Ray, Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Water Res.* 42 (2008) 3480–3488. doi:10.1016/j.watres.2008.04.023.
- [22] L.F. Garcés Giraldo, E.A. Mejía Franco, J.J. Santamaría Arango, La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Rev. Lasallista Investig.* 1 (2004) 83–92.
- [23] Y. Mameri, N. Debbache, M. el mehdi Benacharine, N. Seraghni, T. Sehili, Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 315 (2016) 129–137. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.09.019.
- [24] D.İ. Çifçi, T. Tunçal, A. Pala, O. Uslu, Determination of optimum extinction wavelength for paracetamol removal through energy efficient thin film reactor, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 322–323 (2016) 102–109. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.03.003.
- [25] J.S. Valente, F. Tzompantzi, J. Prince, J.G.H. Cortez, R. Gomez, Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides, *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 330–338. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.019.
- [26] E. Martín del Campo, J.S. Valente, T. Pavón, R. Romero, Á. Mantilla, R. Natividad, 4-Chlorophenol Oxidation Photocatalyzed by a Calcined Mg–Al–Zn Layered Double

- Hydroxide in a Co-current Downflow Bubble Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11544–11552. doi:10.1021/ie200412p.
- [27] G. Morales-Mendoza, F. Tzompantzi, C. García-Mendoza, R. López, V. De la Luz, S.-W. Lee, T.-H. Kim, L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, Mn-doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts for the 4-chlorophenol photodegradation, *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 38–47. doi:10.1016/j.clay.2015.08.030.