

RESULTADOS TEÓRICOS Y EXPERIMENTALES DEL EMPLEO DE UN REACTOR SOLAR EN LA DEGRADACIÓN DE UN CONTAMINANTE MODELO

Jorgelina Farias¹, Enrique Albizzati² y Orlando Alfano³

(1) INTEC (CONICET - Universidad Nacional del Litoral)

Güemes 3450 - 3000 - Santa Fe – Argentina - Email: jfarias@ceride.gov.ar

(2) Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral

Santiago del Estero 2654 – 3000 - Santa Fe – Argentina - Email: albizzati@fiqus.unl.edu.ar

(3) INTEC (CONICET - Universidad Nacional del Litoral)

Güemes 3450 - 3000 - Santa Fe – Argentina - Email: alfano@ceride.gov.ar

RESUMEN. En este trabajo se modeló un fotorreactor solar a escala piloto, en el cual se llevó a cabo la reacción de foto-Fenton, usando ácido fórmico como contaminante modelo. Se obtuvo la variación temporal de la temperatura mediante un balance de energía térmica. Los parámetros térmicos se estimaron a partir de mediciones de temperatura con el reactor a oscuras y en días soleados. Luego, se resolvieron la ecuación de transferencia de radiación y los balances de energía térmica y materia para determinar la concentración de ácido fórmico y de peróxido de hidrógeno en función del tiempo. La radiación solar se calculó con el programa SMARTS2. Se compararon las predicciones del modelo teórico con los resultados experimentales, y para la temperatura y la radiación solar se observó un buen acuerdo con los experimentos. Las desviaciones de la conversión del contaminante fueron 7,3 % y 0,9 % para relaciones iniciales de concentración peróxido de hidrógeno / ácido fórmico iguales a 3 y 5, respectivamente.

Palabras clave: fenton, solar, ultravioleta, térmica, descontaminación, reactor.

INTRODUCCIÓN

La mineralización de contaminantes orgánicos contenidos en corrientes acuosas, generando agua, dióxido de carbono e iones inorgánicos, puede lograrse mediante el empleo de procesos de oxidación avanzada. El sistema químico constituido por peróxido de hidrógeno y sales de hierro, que genera radicales hidroxilo que reaccionan con las sustancias tóxicas produciendo su rápida degradación, se conoce como reacción de Fenton. Se ha comprobado que la capacidad de esta reacción química para degradar compuestos orgánicos aumenta sensiblemente con la radiación fotoquímica y térmica del Sol. El ión férrico en solución acuosa y ácida, forma un complejo que absorbe la radiación solar UV-Vis fotorreduciéndose, incorporando radicales oxhidrilos e incrementando el poder oxidante de la reacción de Fenton (reacción de foto-Fenton). Asimismo, con la absorción de radiación solar IR y el consiguiente aumento de la temperatura también crece la velocidad con que se produce la descontaminación.

Recientes trabajos muestran el uso de la energía solar en la reacción de foto-Fenton y el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la descontaminación (Malik and Saha, 2003; Torrades et al., 2003; Malato et al., 2005; Rossetti et al., 2004a; Rossetti et al., 2004b; Rodríguez et al., 2005; Gernjak et al., 2006). En otros se han investigado un proceso fotoquímico-térmico (Sagawe et al., 2001), y un sistema fotocatalítico-fotovoltaico para la conversión de energía solar y descontaminación (Sarria et al., 2005). Siendo la radiación solar una fuente renovable, abundante y no contaminante, además se han contemplado los beneficios ambientales adicionales que se obtienen al utilizar al Sol como fuente energética para la destrucción de los contaminantes en corrientes residuales (Muñoz et al., 2005).

El presente trabajo analiza en forma teórica y experimental el comportamiento de un reactor solar, diseñado para utilizar la reacción de foto-Fenton, en la degradación de un contaminante modelo (ácido fórmico). A partir de un balance de energía térmica aplicado al sistema, se obtiene la variación temporal de la temperatura. Luego, con datos correspondientes a experiencias a oscuras y bajo radiación solar, se calculan los parámetros térmicos involucrados en la ecuación de balance. La radiación solar espectralmente discriminada en sus componentes directa y difusa se estima con el programa computacional SMARTS2, basado en el modelo parametrizado de Gueymard (Gueymard, 1995). La evolución temporal de las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno se predicen mediante la resolución de los balances de radiación en el volumen irradiado del reactor solar y los balances acoplados de materia y de energía térmica en el sistema. En las experiencias se miden la radiación solar UV y total, y las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. Finalmente, los valores teóricos calculados con el modelo propuesto se comparan con los valores experimentales obtenidos.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En un trabajo anterior, se ha presentado un equipo diseñado para llevar a cabo la descontaminación de corrientes acuosas con la reacción de foto-Fenton, aprovechando la radiación solar UV-Vis y la radiación solar IR (Albizzati et al., 2005). Tiene básicamente dos cubiertas acrílicas semitransparentes a la radiación solar, separadas entre sí por una cámara de aire, y una

placa absorbente de la radiación térmica solar. Un aislante recubre el fondo y el área lateral, y todo el dispositivo está contenidos en una caja de acero inoxidable (Fig. 1).

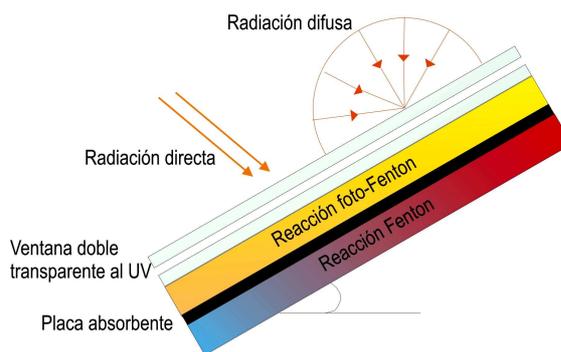


Figura 1. Esquema del reactor solar.

Cuando se opera el reactor solar, la solución acuosa compuesta por los reactivos, la sustancia contaminante y los productos de la reacción circula en dos pasos. El fluido luego de ingresar al equipo, recorre transversalmente el paso inferior, y luego axialmente el paso superior. En ambos pasos capta energía térmica transferida desde la placa absorbente, y en el segundo paso absorbe también la radiación solar UV-Vis transmitida a través de las cubiertas.

Como se observa en la Figura 2, el sistema de descontaminación de las soluciones acuosas cuenta además del reactor solar, con un tanque agitado y una bomba centrífuga de recirculación. Una vez efectuada la carga de las sustancias químicas en el tanque, se hace circular la corriente acuosa por el reactor, produciendo la reacción fotoquímica en la zona irradiada con radiación UV-Vis, y la reacción térmica en el resto del sistema utilizado. Durante la operación se toman muestras en el tanque, para poder determinar fundamentalmente la concentración y la conversión del contaminante modelo.

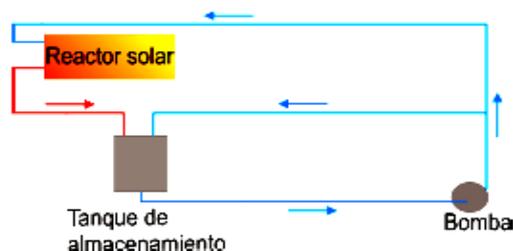


Figura 2. Sistema experimental de descontaminación.

MODELO TEÓRICO

Balace de energía térmica

La variación temporal de la temperatura del fluido se encuentra efectuando un balance de energía térmica global en el sistema (Nayak y Amer, 2000.) En primer lugar para el balance en el reactor se consideran la acumulación de calor con el tiempo y el intercambio asociado a las corrientes de entrada y salida. Siguiendo el modelo de Whillier-Bliss para colectores solares, el reactor puede ser caracterizado mediante la eficiencia óptica (η_o) que representa la fracción absorbida de la radiación solar incidente y el coeficiente de pérdidas de calor (U_c).

$$c_M (dT /dt) + Q \rho c (T_s - T_c) = \eta_o I_T A_c - U_c A_c (T - T_o) \quad (1)$$

En la ecuación anterior, t es el tiempo, T , ρ y c la temperatura, la densidad y el calor específico del fluido, c_M la capacidad calorífica efectiva del reactor, Q el caudal de fluido circulante, I_T la radiación total incidente sobre el equipo, A_c el área de captación de la radiación y T_o la temperatura ambiente. La capacidad calorífica efectiva es un producto entre la masa y el calor específico, en el mismo se considera tanto al fluido circulante como a los materiales que constituyen el reactor.

Dado que se trabaja con altos caudales de recirculación y tiempos de residencia bajos, la temperatura del fluido en el interior del sistema (T) es muy próxima a la temperatura de entrada (T_c) y la de salida (T_s) del reactor.

Por otra parte al efectuar el balance térmico en el resto del sistema -el tanque agitado, las cañerías y la bomba de recirculación- se contemplan un coeficiente global (U_t) y un área (A_t) para las pérdidas de calor al ambiente, una capacidad calorífica efectiva (c_m), el aporte térmico de la bomba (q), y las correspondientes corrientes de entrada y salida:

$$c_m (dT /dt) + Q \rho c (T_c - T_s) = - U_t A_t (T - T_o) + q \quad (2)$$

Luego, el balance de energía térmica del sistema se obtiene sumando las ecuaciones (1) y (2). Las pérdidas de calor se refieren al área de colección A_c , y cada término de la ecuación se divide por la suma de las capacidades caloríficas efectivas c_M y c_m .

$$dT /dt = \Gamma I_T A_c - \theta A_c (T - T_o) + \Phi \quad (3)$$

Los parámetros térmicos característicos del sistema Γ , θ y Φ son:

$$\Gamma = \eta_o / (c_M + c_m) \quad (4)$$

$$\theta = (U_c A_c + U_t A_t) / [(c_M + c_m) / A_c] \quad (5)$$

$$\Phi = q / (c_M + c_m) \quad (6)$$

Balance de materia

La ecuación del balance de materia para el sistema de reacción es.

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = \frac{V_R}{V} \langle R_i(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} + \frac{V - V_R}{V} R_i^T(t) \quad (7)$$

Se observa que para el sistema reactivo se emplea un modelo de mezclado perfecto. $C_i(t)$ corresponde a la concentración de los reactivos (i : ácido fórmico, peróxido de hidrógeno), t es el tiempo, V_R el volumen de reacción foto-Fenton y V el volumen total. $\langle R_i(\underline{x}, t) \rangle$ es la velocidad de la reacción foto-Fenton para el compuesto i , que depende del tiempo, y de la posición (\underline{x}) debido a la absorción de radiación en el fluido. $R_i^T(t)$ es la velocidad de la reacción térmica o de Fenton. En la ecuación de balance se diferencia el volumen donde se produce la reacción foto-Fenton, con respecto al volumen de la reacción térmica u oscura.

Las expresiones para las velocidades de reacción del ácido fórmico y del peróxido de hidrógeno fueron obtenidas por Rossetti et al. (2002).

$$R_F(\underline{x}, t) = - \left(\frac{\bar{\Phi} e^a(\underline{x}, t)}{1 + K_3(C_P/C_F)} \right) + \left(1 + \frac{\bar{\Phi} e^a(\underline{x}, t)}{K_4 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} R_F^T(t) \quad (8)$$

$$R_F^T(t) = - \frac{1 + K_2(C_P/C_{Fe^{3+}})}{1 + K_3(C_P/C_F)} K_1 C_{Fe^{3+}} C_P \quad (9)$$

$$R_P(\underline{x}, t) = \left(\frac{\bar{\Phi} e^a(\underline{x}, t)}{1 + K_3(C_P/C_F)} \right) + \left(1 + \frac{\bar{\Phi} e^a(\underline{x}, t)}{K_4 C_{Fe^{3+}} C_P} \right)^{1/2} R_P^T(t) \quad (10)$$

$$R_P^T(t) = - \left[1 + \frac{1 + K_2 (C_P / C_{Fe^{3+}})}{1 + (C_F / K_3 C_P)} \right] K_1 C_P C_{Fe^{3+}} \quad (11)$$

$\bar{\Phi}$ es el número cuántico primario promediado en longitudes de onda, $e_{\lambda}^a(\underline{x}, t)$ la velocidad volumétrica local de absorción de fotones, C_F , C_P , y $C_{Fe^{3+}}$ son las concentraciones de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno e ión férrico, y K_i ($i = 1$ a 4) los parámetros cinéticos que se consideran variables con la temperatura.

La velocidad volumétrica local de absorción de fotones se obtiene al resolver el balance de radiación en el reactor considerando medio homogéneo y modelo unidimensional. La radiación solar que recibe la ventana del reactor, constituida por las dos placas acrílicas, es discriminada en sus componentes directa y difusa. Para la radiación difusa se considera un único ángulo equivalente de incidencia (Duffie y Beckman, 1991). La transmisión de la radiación en las cubiertas semitransparentes se determina por el método propuesto por Siegel y Howell (2002).

En las ecuaciones del balance de materia hay cuatro parámetros cinéticos (K_1 , K_2 , K_3 y K_4) cuyos valores son necesarios a las temperaturas de trabajo. Para conocer su variación con la temperatura, los valores de dichos parámetros a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ se obtuvieron de bibliografía, y a las temperaturas de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ se determinaron en el laboratorio en un dispositivo operado en forma discontinua y a temperatura constante (Rossetti et al., 2004b).

RESULTADOS OBTENIDOS

Parámetros térmicos

Las corridas experimentales en el sistema de descontaminación descrito se efectuaron en Santa Fe, bajo cielos claros, en meses del último verano y al mediodía solar. El reactor solar se posicionó con 30° de inclinación respecto a la horizontal y mirando al norte geográfico. Se realizaron determinaciones a oscuras para hallar el valor de Φ , y posteriormente experiencias con Sol, para obtener los valores de los parámetros Γ y θ mediante el algoritmo de regresión no lineal de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963).

Durante todas las corridas solares se midió la radiación UV y la total con piranómetros marca Kipp & Zonen, modelos CUV3 y CM11 respectivamente. La temperatura se determinó con termocuplas tipo J colocadas en la entrada y salida del reactor solar, y en el tanque de acumulación, verificándose que es válido considerar una única temperatura del fluido en el sistema.

Los resultados teóricos y experimentales se muestran en la Figura 3 y en la Tabla 1.

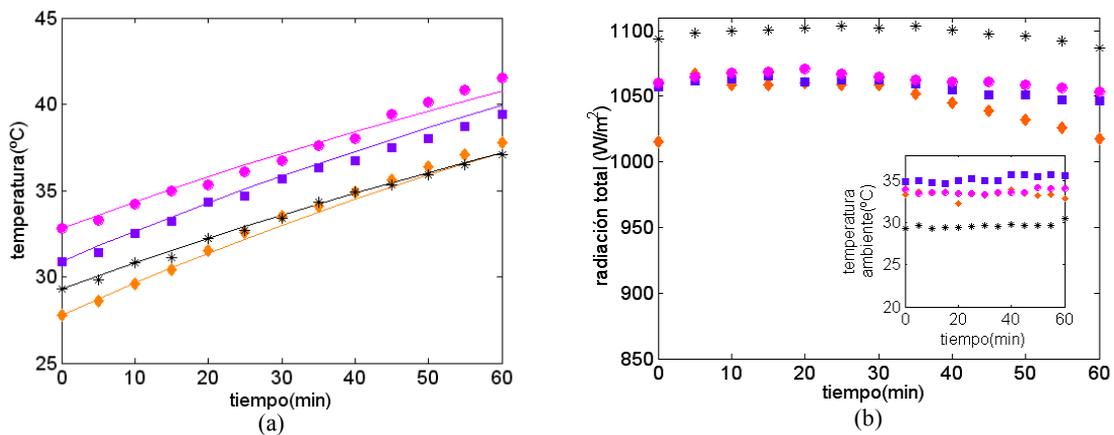


Figura 3. Evolución temporal de: (a) temperatura del sistema (b) radiación total y temperatura ambiente. Valores medidos: (♦) 15 de febrero, (■) 18 de febrero, (●) 19 de febrero, (*) 6 de marzo. Predicciones del modelo: (—).

Γ	$3,8 \times 10^{-6} (\pm 2 \times 10^{-7})\text{ }^{\circ}\text{C J}^{-1}$
θ	$4,45 \times 10^{-4} (\pm 1,1 \times 10^{-4})\text{ s}^{-1}\text{ m}^{-2}$
Φ	$1,6 \times 10^{-3} (\pm 9,76 \times 10^{-5})\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$

Tabla 1. Parámetros térmicos del sistema.

Degradación del contaminante

En la Figura 4a se muestran los valores de la temperatura del sistema y temperatura ambiente en función del tiempo, calculados y medidos durante la experiencia de degradación del ácido fórmico. Se observa buen acuerdo entre los datos experimentales y los resultados encontrados con los parámetros térmicos del sistema.

Los resultados teóricos y las mediciones de la radiación solar UV y total se presentan en la Figura 4b. Los valores de radiación se calculan con el programa SMARTS2. En el cálculo se incorporan una serie de variables ambientales y atmosféricas, para cuya adopción se tienen en cuenta información climática, recomendaciones de Gueymard (1995, 2001) e Iqbal (1983), y parámetros de la región geográfica (Albizzati, 2003; Piacentini et al., 2002). Los valores de radiación UV y total predichos tienen buena concordancia con las mediciones realizadas.

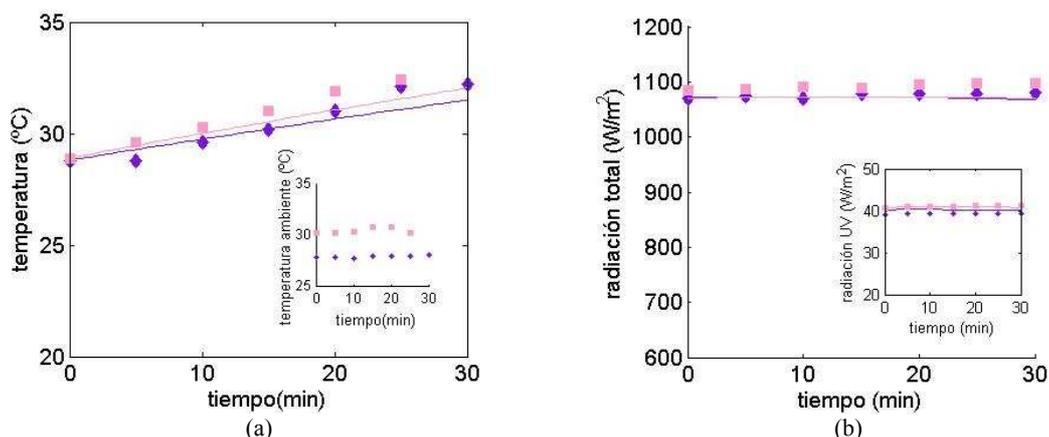


Figura 4. Evolución temporal: (a) temperatura en el sistema y temperatura ambiente, (b) radiación UV y total. Valores medidos: (◆) 4 de marzo y (■) 9 de marzo. Predicciones del modelo: (—).

Para poder hallar experimentalmente la concentración de ácido fórmico, se detiene la reacción tratando cada muestra con bisulfito de sodio que elimina el peróxido de hidrógeno. Luego se determina el contenido de carbono orgánico total (TOC) en el equipo TC-5000A, SHIMADZU. La concentración de peróxido de hidrógeno se obtiene por el método iodimétrico modificado. En trabajos previos se ha comprobado que la concentración del ión férrico permanece prácticamente constante durante la reacción en el sistema foto-Fenton (Rossetti et al., 2004a; Rossetti et al., 2004b).

La variación temporal de las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno se observa en la Figuras 5a y 5b. Las concentraciones calculadas con el modelo teórico describen la tendencia de los datos experimentales.

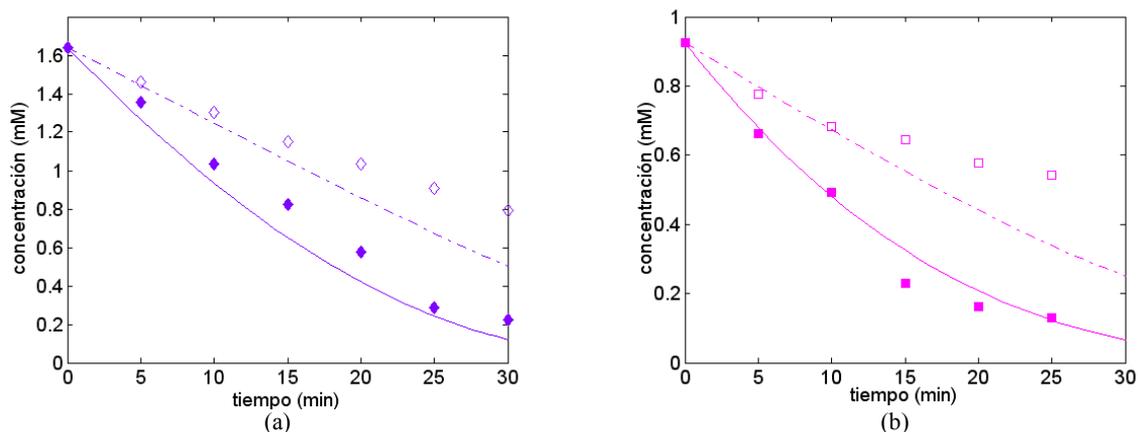


Figura 5. Evolución temporal de las concentraciones. Valores medidos: (■, ◆) ácido fórmico y (□, ◇) peróxido de hidrógeno. Predicciones del modelo: (—) ácido fórmico y (- - -) peróxido de hidrógeno. Para las relaciones de concentraciones molares iniciales y los días: (a) R=3 y 4 de marzo: (◆, ◇), (b) R=5 y 9 de marzo: (■, □).

Comparando las predicciones y los valores calculados, se obtiene un error en la conversión de ácido fórmico de 7,3 % y 0,9 %, para una relación inicial de concentraciones peróxido de hidrógeno / ácido fórmico (R) igual a 3 y 5 respectivamente. Los

cálculos teóricos para el peróxido de hidrógeno en cambio presentan discrepancias con respecto a los valores determinados experimentalmente.

En función de los resultados obtenidos en las predicciones, se considera un mejoramiento del modelo teórico en lo relacionado con: el balance de materia en el reactor, la transmisión de radiación en las cubiertas, y la variación de los parámetros cinéticos con la temperatura.

CONCLUSIONES

- Se ha experimentado un reactor donde se degrada un contaminante, contenido en una solución acuosa, empleando una reacción fotoquímica y térmica que emplea la radiación solar (reacción de foto-Fenton).
- Con los datos de experiencias a oscuras y con Sol, y utilizando las ecuaciones del balance de energía térmica, se obtienen los parámetros térmicos característicos del sistema.
- Para obtener la variación en el tiempo de las concentraciones de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno se resuelven el balance de radiación en el volumen irradiado y los balances de energía y materia.
- Los valores de radiación solar espectral y total fueron estimados con el programa SMARTS2 elaborado según el modelo de Gueymard.
- La temperatura y radiación UV y total calculadas, tienen buena concordancia con los datos medidos en las experiencias.
- Se obtiene un error en los valores de conversión de ácido fórmico de 7,3 % y 0,9 % para una relación inicial de concentraciones peróxido de hidrógeno / ácido fórmico igual a 3 y 5.
- Las predicciones teóricas para el peróxido de hidrógeno presentan discrepancias con respecto a los determinados experimentalmente.
- Se ha previsto mejorar el modelo teórico en lo relacionado con el balance de materia en el reactor, la transmisión de radiación en las cubiertas, y la variación de los parámetros cinéticos con la temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (Proyecto CAI+D 2002, N°6/33) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Proyecto PICTO 2003, N° 14-13211) por el apoyo recibido para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Albizzati E. (2003). Índice solar ultravioleta y radiaciones solares eritémicas con cielos sin nubes en el verano (2003). *Energías Renovables y Medio Ambiente*, 12, 31.
- Albizzati E., Rossetti G. y Alfano O. (2005). Diseño y modelado térmico de un colector-reactor solar experimental para descontaminación de corrientes acuosas. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol.9, 03.31-03.36.
- Duffie J. y Beckman W. (1991). *Solar Engineering of Thermal Processes*, 2nd. Ed. Wiley Interscience, New York.
- Gernjak W., Fuehracker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J. y Malato S. (2006). Solar photo-Fenton treatment-Process parameters and process control. *Applied Catalysis B Environmental*, 64, 121.
- Gueymard C.A. (1995). SMARTS2, A simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine. Professional Paper FSEC-PF-270-95. Florida Solar Energy Center, Cocoa, FL, U.S.A.
- Gueymard C.A. (2001). Parameterized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance. *Solar Energy*, 71, 325.
- Iqbal M. (1983). *An Introduction to Solar Radiation*. Academic Press, New York.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M., Fernández P., Gernjak W. y Alberola O. (2005). Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere*, 58, 391.
- Malik P. y Saha, S. (2003). Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separ. and Purif. Technol.*, 31, 241.
- Marquardt D. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 11, 431.
- Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J. y Domènech X. (2005). Environmental assesment of different solar driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 79, 369.
- Nayak J.K. y Amer E.H. (2000). Experimental and theoretical evaluation of dynamic test procedures for solar flat-plate collectors. *Solar Energy*, 69, 377.
- Piacentini R., Alfano O., Albizzati E., Luccini E. y Herman J. (2002). Solar ultraviolet irradiance for clear sky days incident at Rosario, Argentina: measurements and model calculations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 10.1029/2001JD000586.
- Rodríguez M., Malato S., Pulgarin C., Contreras S., Curcó D., Giménez J. y Esplugas S. (2005). Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up. *Solar Energy*, 79, 360.
- Rossetti G., Albizzati E. y Alfano O. (2002). Decomposition of formic acid in water solution employing the photo-Fenton reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 1436.

- Rossetti G., Albizzati E. y Alfano O. (2004a). Modeling of a flat-plate solar reactor. Degradation of an organic pollutant by the photo-Fenton reaction. *Solar Energy*, 77, 5, 443.
- Rossetti G., Albizzati E. y Alfano O. (2004b). Descomposición de ácido fórmico a distintas temperaturas empleando la reacción de Fenton asistida con radiación solar. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Vol.8, 03.37-03.42.
- Sarria V., Kenfack S., Malato S., Blanco J. y Pulgarin C.(2005). New helio-photocatalytic-photovoltaic hybrid system for simultaneous water decontamination and solar energy conversion. *Solar Energy*,79, 4, 353.
- Sagawe S., Lehnard A., Lübber M., Rockendorf G. y Bahnemann D. (2001). The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigations. *Helvetica Chimica Acta*, 84, 3742.
- Siegel R.y Howell J. (2002). *Thermal Radiation Heat Transfer*. Taylor and Francis, Washington DC.
- Torrades F., Pérez H., Mansilla H. y Peral J. (2003). Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactors for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, 53, 1211.

ABSTRACT. In the present work, a pilot-plant scale solar photoreactor has been modeled and photo-Fenton experiments were performed using formic acid as a model pollutant. Temperature predictions as a function of time were obtained from a thermal energy balance. The thermal parameters were estimated from shaded tests and temperature measurements in sunny days. Then, the radiative transfer equation and the thermal energy and mass balances were resolved to compute the formic acid and hydrogen peroxide concentrations as a function of the reaction time. The solar radiation was calculated from the SMARTS2 program. Predictions of the theoretical model were compared with experimental results. For temperature and solar radiation predictions a good agreement with the experiments was observed. Deviations between theoretical and experimental data for pollutant conversion were 7.3 % and 0.9 %, for hydrogen peroxide to formic acid initial concentrations equal to 3 and 5, respectively.

Keywords: fenton, solar, ultraviolet, thermal, decontamination, reactor.