

REACTOR QUIMICO HOMOGENEO ACTIVADO CON RADIACION UV SOLAR. ESTUDIO EXPERIMENTAL EMPLEANDO UNA REACCION ACTINOMETRICA

Germán H. Rossetti¹, Enrique D. Albizzati² y Orlando M. Alfano³

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC).
Universidad Nacional del Litoral y CONICET.
Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina. Fax: (042) 550944

Departamento de Ingeniería Química.
Facultad de Ingeniería Química - U.N. del Litoral.
Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina. Fax: (042) 553727

RESUMEN

Se evalúa experimentalmente la velocidad de fotodescomposición de un actinómetro químico (reacción con cinética simple y conocida), bajo diferentes condiciones de operación e irradiación del sol. Se estudia el efecto de la posición angular del reactor respecto al sol sobre la velocidad de reacción actinométrica (simetría azimutal). Se determina la influencia del ángulo cenital a una concentración inicial constante y de la concentración inicial a un ángulo cenital determinado, sobre la velocidad de reacción actinométrica.

INTRODUCCION

Existen diferentes procesos que utilizan la radiación ultravioleta natural (solar) o artificial (lámparas) para producir la degradación de sustancias contaminantes presentes en el agua. Entre ellos pueden citarse: degradación del contaminante por acción directa de la radiación UV (fotólisis), degradación por acción combinada de la radiación UV y un oxidante (ozono, agua oxigenada, etc.), y degradación por efecto de la radiación UV y un fotocatalizador sólido (generalmente partículas de dióxido de titanio en suspensión). En los casos que sea posible utilizar

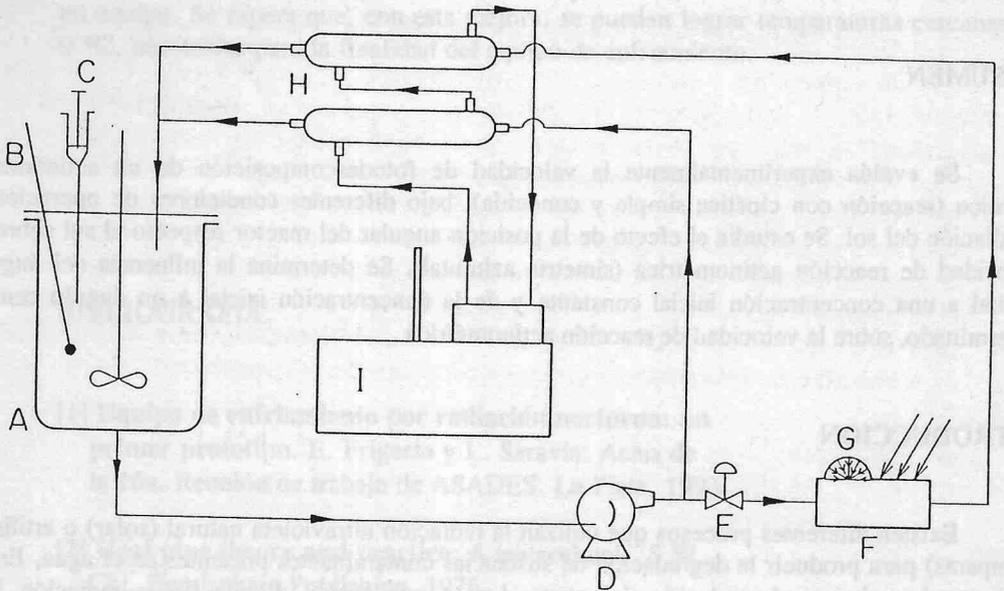
-
- 1 Becario del CONICET
 - 2 Profesor de la UNL.
 - 3 Profesor de la UNL e Investigador del CONICET.

$$C_i = C_i^0 \quad t = 0 \quad (2)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, se obtiene la expresión de la variación de la concentración del ácido oxálico en función del tiempo. Usando el concepto de Velocidad de Absorción de Energía Solar y Flujo Neto de Radiación, respectivamente, se obtienen las expresiones:

$$C_i = C_i^0 - \frac{V_R}{V_T} \left\langle \sum_{k=1}^{N_B} \phi_k e_k^a(x) \right\rangle_L t \quad (3)$$

$$C_i = C_i^0 - \frac{1}{L} \frac{V_R}{V_T} \sum_{k=1}^{N_B} \phi_k [q_{N,k}(0) - q_{N,k}(L)] t \quad (4)$$



- | | | |
|---------------------|---------------------------|---------------------|
| A - Tanque agitado | D - Bomba centrífuga | G - Radiación solar |
| B - Termómetro | E - Válvula de regulación | H - Refrigerantes |
| C - Toma de muestra | F - Reactor químico | I - Criotermostato |

Figura 1: Flow-sheet del dispositivo experimental

Cada corrida experimental tiene una duración máxima de 2 horas; durante este período se extraen muestras del actinómetro que luego se valoran con una solución de permanganato de potasio. Esto permite obtener los resultados concentración del actinómetro en función del tiempo,

al sol como fuente de energía radiante, se puede lograr una importante reducción en la economía del proceso.

Con el fin de iniciar el análisis teórico y experimental de sistemas reaccionantes activados con radiación solar ultravioleta, se ha modelado el comportamiento de un reactor químico homogéneo y perfectamente mezclado, activado con radiación solar en el rango UV del espectro. Se analizó el comportamiento de una reacción química con cinética simple y conocida (reacción actinométrica), bajo distintas condiciones de operación y de irradiación del sol en la ciudad de Santa Fe.

En un trabajo previo (1) se resolvió el problema de radiación y luego se realizó un estudio teórico-computacional del comportamiento de la reacción química que se produce en el dispositivo mencionado. Una vez planteado el problema matemático (2), se llevó a cabo la resolución computacional del sistema de manera de obtener la velocidad de reacción en el interior del reactor para una concentración inicial y un ángulo cenital determinado. El cómputo de la velocidad de reacción promedio y la posterior resolución del correspondiente balance de materia, resultaron de suma utilidad para la etapa experimental, ya que permitió realizar el prediseño del dispositivo experimental y la programación de las correspondientes corridas de laboratorio.

ESTUDIO EXPERIMENTAL

El actinómetro químico que se utiliza para llevar a cabo el estudio experimental es el oxalato de uranilo (3), cuya reacción global de descomposición es la siguiente:



Para tal fin se ha diseñado un dispositivo que consta de un tanque provisto de un agitador mecánico y termómetro, una bomba centrífuga, dos refrigerantes, un criotermostato y el reactor químico propiamente dicho. En la Figura 1 se muestra el Flow-sheet correspondiente. El reactor posee una ventana de vidrio Pyrex a través de la cual ingresa la radiación solar que es absorbida por el medio reaccionante.

Para evaluar la dependencia de la concentración del actinómetro con el tiempo, se plantea el balance de materia en el dispositivo, resultando para el ácido oxálico la ecuación diferencial y la condición inicial siguientes:

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \left\langle \sum_{k=1}^{N_p} \phi_k e_k^a(x) \right\rangle_L \quad (1)$$

que en concordancia con la resolución del balance de materia (ecuaciones 3 y 4), poseen una dependencia lineal.

En la Figura 2 se muestran gráficas de concentración vs. tiempo para diferentes ángulos cenitales, a partir de las cuales se obtiene la velocidad de reacción promedio experimental.

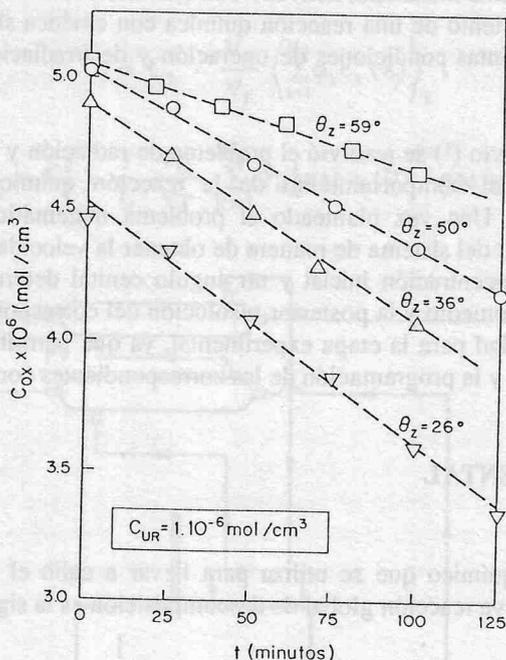


Figura 2: Variación de la concentración del actinómetro con el tiempo para distintos ángulos cenitales, para similares concentraciones iniciales del actinómetro.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se han programado series de corridas tendientes a estudiar : (i) la simetría azimutal, es decir comprobar que la radiación solar incidente sobre el reactor químico no depende de la orientación del mismo; (ii) el efecto de la variación de la concentración inicial del actinómetro sobre la velocidad de reacción a un ángulo cenital determinado, y (iii) el efecto de la variación del ángulo cenital sobre la velocidad de reacción a una concentración inicial determinada.

Para verificar experimentalmente la simetría azimutal del sistema se realizaron corridas con el reactor orientado en tres direcciones: dirección al sol, a 90° y a 45° con respecto a la posición solar. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de estas corridas, observándose que la velocidad de reacción actinométrica es prácticamente constante y por lo tanto se verifica la

simetría azimutal. El error máximo observado, empleando el reactor en dirección al sol como referencia, fue de aproximadamente un 5%.

Tabla 1: Simetría Azimutal

Día Hora reloj	Angulo cenital	Orientación del reactor respecto al sol	Conc. inicial del ác. oxálico (mol/cm ³)	Velocidad de reacción (mol/cm ³ s)	Error porcentual (%)
3-3-94 12:30-14:35	26.30	0°	4.52 10 ⁻⁶	2.06 10 ⁻⁹	0.00
8-3-94 12:30-14:35	28.15	90°	4.35 10 ⁻⁶	2.03 10 ⁻⁹	1.46
11-3-94 12:30-14:35	29.20	45°	4.52 10 ⁻⁶	2.17 10 ⁻⁹	5.34

Para estudiar el efecto de la variación de la concentración inicial del actinómetro sobre la velocidad de reacción, se realizaron corridas experimentales a ángulos cenitales similares y variando en cada una la concentración inicial del actinómetro. En la Tabla 2 se muestran los resultados de estas corridas, observándose que al aumentar la concentración inicial crece la velocidad de reacción promedio, disminuyendo la conversión alcanzada.

Tabla 2: Variación de la velocidad de reacción actinométrica con la concentración inicial del ácido oxálico a similares ángulos cenitales.

Día	Hora Reloj (hora)	Ángulo Cenital	Conc. Inicial del Ác. Oxálico (mol/cm ³)	Velocidad de Reacción (mol/cm ³ s)
27-9-94	13.30-15.35	36.20°	4.90 10 ⁻⁶	1.85 10 ⁻⁹
22-3-94	13.05-15.10	35.65°	1.80 10 ⁻⁵	4.90 10 ⁻⁹
25-3-94	12.00-14.05	34.40°	3.07 10 ⁻⁵	6.32 10 ⁻⁹

Finalmente, para estudiar el efecto de la variación del ángulo cenital sobre la velocidad de reacción, se realizaron corridas experimentales a distintos ángulos cenitales. En la Figura 3 se grafican los resultados obtenidos, verificándose que la velocidad de reacción experimental disminuye a medida que se incrementa el ángulo cenital solar en similares condiciones climáticas.

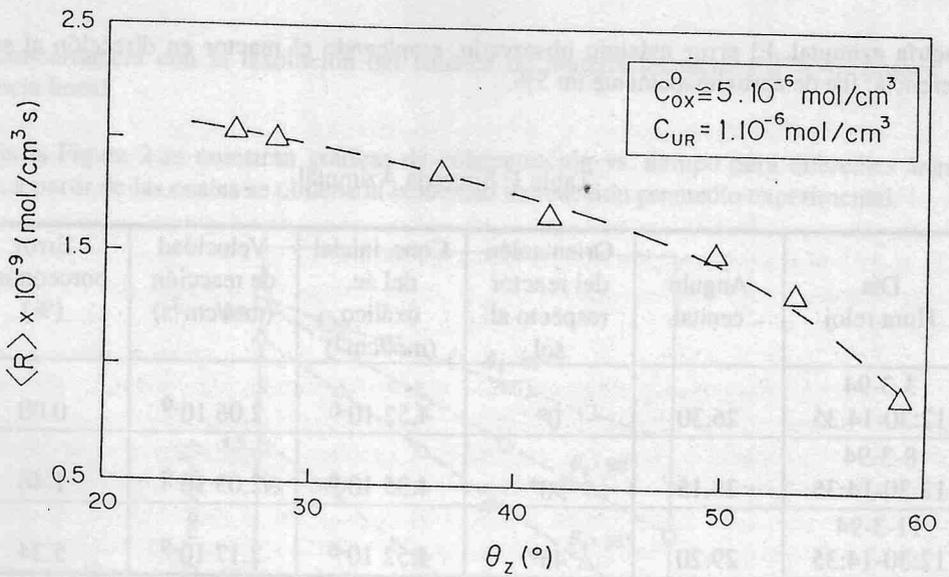


Figura 3: Variación de la velocidad actinométrica experimental en función del ángulo cenital, para una dada concentración inicial del actinómetro.

Actualmente se están realizando ajustes al modelo teórico desarrollado para luego poder comparar las predicciones obtenidas con los resultados experimentales y así aplicar en un futuro el modelo teórico a reacciones de interés.

NOMENCLATURA

C_i	concentración molar del compuesto i.
C_i^0	concentración molar inicial del compuesto i.
e_k^a	velocidad volumétrica local de absorción de energía radiante para la banda k.
L	profundidad del reactor químico
t	tiempo.
V_R	volumen del reactor químico.
V_T	volumen total del actinómetro químico.
ϕ_k	rendimiento cuántico global en la banda de longitud de onda k.
θ_z	ángulo cenital.
$\langle R \rangle$	velocidad de reacción promedio en el reactor.

Agradecimientos : Los autores agradecen la colaboración del CONICET y de la Universidad Nacional del Litoral por su contribución a este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- 1 - G. H. Rossetti, E. D. Albizzati y O. M. Alfano, Modelado de un Reactor Químico Homogéneo Activado con Radiación Solar en el Rango Ultravioleta del Espectro. Actas de la 16^o Reunión de Trabajo de la Asociación Argentina de Energías Renovables y Ambiente. (ASADES), diciembre de 1993, La Plata, Argentina.
- 2 - A.E. Cassano y O.M. Alfano, Photochemical Engineering Design Methods. A Rigorous Approach for Homogeneous Systems. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*. E. Pellizzetti y M. Schiavello (eds.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 623 (1991).
- 3 - S.L. Murov, *Handbook of Photochemistry*. Marcel Dekker, New York (1973).

CONSIDERACIONES GENERALES

A pesar de los múltiples y variados esfuerzos realizados a nivel mundial para reducir el consumo de las fuentes energéticas tradicionales, existe en general una lamentable despreocupación respecto del futuro de las reservas, tal cual lo refleja la depresión constante en el precio de los combustibles. Esta situación es extremadamente grave a pesar del aumento en la relación reservas/producción, que en el año 1992 indicaba que las reservas cubrían de petróleo y gas lo suficiente en 43 y 65 años respectivamente¹¹.

En nuestro país, la mayoría de los esfuerzos han sido dirigidos a incrementar el consumo de gas natural en lugar del petróleo: en 1980, el petróleo representaba un 37% de la energía primaria consumida y el gas un 25%, mientras que en 1993 dicha situación había invertido, con un consumo, a 32% de petróleo y 41% de gas¹².

* Investigador Asociado CONICET

** Profesional Principal CONICET