

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

### FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

# "OXIDACIÓN DE ACESULFAME-K PRESENTE EN AGUA MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR"

# TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERA QUÍMICA** 

PRESENTA

DIANA LÓPEZ VÁZQUEZ

Asesor: Dr. Julio César Morales Mejía

Coasesor: M. en C. Rafael Almanza Salgado

Cuautitlán Izcalli, Estado de México. 2017



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



### FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ÉSCOLAR DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

VNIVERADAD NACIONAL AVPAMA DE MEXICO

### ASUNTO: VOTO APROBATORIO

### M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN PRESENTE

DEPRIFTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

FIRMA

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Oxidación de Acesulfame-K presente en agua mediante fotocatálisis heterogénea solar.

Que presenta la pasante: **Diana López Vázquez** Con número de cuenta: <u>308168396</u> para obtener el Título de la carrera: <u>Ingeniería Química</u>

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

### ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU" Cuautitlán Izcalli, Méx. a 26 de Mayo de 2017.

### PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

NOMBRE

PRESIDENTE	I.Q. Graciela Ruth Delgadillo García	DKilligatstill
VOCAL	I.Q. Paula Alvarez Fernández	Ruh Alum
SECRETARIO	Dr. Julio César Morales Mejía	fotos
1er. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	Clearly.
2do. SUPLENTE	Dr. Martín Rogelio Cruz Díaz	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga\*

## **DEDICATORIA**

A mis **PADRES**, que hicieron hasta lo imposible por sacarme adelante, reconozco y admiro cada esfuerzo que hicieron para poder brindarme estudios universitarios, los cuales se ven reflejado en este trabajo.

A mi **MAMÁ** Juana Vázquez Calderón, la persona que más admiro en este mundo, por su fortaleza que te hace totalmente autentica. Dedico este trabajo especialmente a ti, porque eres la única persona que sabe lo mucho que me costó, conoces cada una de las batallas que tuve a lo largo de este tiempo. Gracias por todo.

A mi **PAPÁ** Alejandro Leonardo López Muñoz, por cada día que cuidaste de mí, por estar siempre presente en mi vida, te dedico ese trabajo porque cuando más te necesite estuviste ahí para apoyarme. Gracias papá, te lo prometí, tardé en concluirlo, pero aquí esta.

A mi **HERMANA** Angélica López Vázquez, te dedico este trabajo porque eres la persona más importante en mi vida, más que mi hermana, eres mi amiga, eres mi confidente, tú conoces cada detalle de mí. Te admiro como no tienes idea, eres y serás por siempre mi compañera de vida.

A mi **HERMANO** Eduardo López Vázquez, por ser mi soporte cuando me encontré en un momento difícil, te dedico este trabajo por cada momento de risa que me regalaste cuando la frustración me invadía. Siempre encontraste las palabras correctas para alentarme a concluir.

A mi **SOBRINO** Dante Emiliano López Carapia porque llegaste a mi vida para iluminarla, eres mi angelito, el cual me ayudo a salir adelante en los días difíciles, tu risa, tus juegos, es algo que tengo grabado en mi mente y corazón; te dedico este trabajo porque cuando sentía que no podía, tu sin saber llegabas y lo único que me decías es: "vamos a jugar tía madrina". Gracias mi niño.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco infinitamente a la **UNAM**, por darme la gran oportunidad de pertenecer a la máxima casa de estudios, es un orgullo ser parte de la comunidad estudiantil. Porque dentro de las instalaciones conocí gente maravillosa, profesores admirables, compañeros únicos, y amigos que se quedan en mi vida para siempre.

A mi **ASESOR**, el Dr. Julio César Morales-Mejía, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo con ayuda de su gran conocimiento, le agradezco por toda la paciencia que tuvo durante este largo trayecto, por ser una persona noble y de buenos sentimientos. Gracias por confiar en mí, su motivación fue parte elemental para la conclusión del presente proyecto.

A mi **COASESOR**, el M. en C. Rafael Almanza Salgado, por permitirme llevar a cabo mi proyecto del servicio social, así como el presente trabajo en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM, su apoyo y consentimiento son parte esencial del proyecto. Por otro lado, también le agradezco que me haya permitido conocerlo, así como sus proyectos de investigación, lo admiro y respeto.

Agradezco a Pedro y José Luis por apoyarme incondicionalmente cuando necesite ayuda durante mi estancia en la Planta Solar, sin su apoyo no hubiese sacado adelante mi proyecto.

La presente investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN111416 "Acondicionamiento fotoquímico-fototérmico solar de agua para uso industrial". De igual forma agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca otorgada.

INTRODUCCIÓN	1					
HIPÓTESIS	2					
OBJETIVOS	3					
1. MARCO TEÓRICO	4					
1.1. Aguas residuales	4					
1.2. Sostenibilidad						
1.2.1. Sostenibilidad y tratamiento de aguas residuales	6					
1.3. Normatividad Mexicana de aguas residuales municipales	6					
1.4. Acesulfame-K en el agua	8					
1.4.1. Efectos en el ser humano y los animales	8					
1.4.2. Acesulfame-K y propiedades	8					
1.4.3. Aplicaciones	9					
1.5. Procesos convencionales de remoción de Acesulfame-K en agua	9					
1.5.1. Fotólisis de Acesulfame-K	9					
1.5.2. Fotodegradación de Acesulfame-K	11					
1.6. Fotocatálisis como Proceso de Oxidación Avanzada (POA)	12					
1.6.1. Proceso Fenton y Foto-Fenton	12					
1.6.2. Fotocatálisis heterogénea	15					
1.6.3. Mecanismo de la reacción de oxidación por fotocatálisis heterogénea	15					
1.6.4. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood	16					
1.6.5. Catalizadores semiconductores	17					
1.6.5.1. Dióxido de titanio	19					
1.6.6. Factores que afectan la fotocatálisis heterogénea	20					
1.6.6.1. Longitud de onda de los fotones incidentes	20					
1.6.6.2. Masa del catalizador	21					
1.6.6.3. Concentración inicial del contaminante	21					
1.6.6.4. Temperatura	22					
1.6.6.5. Rendimiento cuántico	22					
1.6.6.6. Presencia de Oxígeno	22					
1.6.6.7. Presencia de un agente oxidante	23					
1.7. Concentradores solares	24					
1.7.1. Concentrador de Parábola Compuesta (CPC)	25					
1.7.2. Concentrador de Canal Parabólico (PTC)	27					
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	30					
2.1. Pruebas en laboratorio	32					
2.1.1. Curva de calibración	35					
2.1.2. Pruebas	35					
2.2. Pruebas en reactor solar PTC	36					
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41					
3.1. Curva de calibración de Acesulfame-K	41					
3.2. Pruebas de procesos no fotocatalíticos aplicados a Acesulfame-K	42					
3.2.1. Hidrólisis	42					
3.2.2. Fotólisis	43					
3.2.3. Oxidación química de Acesulfame-K	45					
3.2.4. Combinación de oxidación química con fotólisis	46					
3.3. Fotocatálisis heterogénea en el simulador solar	47					

### ÍNDICE

3.3.1. Cinética química de la fotocatálisis heterogénea en el simulador solar	53
3.3.2. Análisis estadístico de las pruebas realizadas con el simulador solar	55
3.3.2.1. Análisis de varianza (ANOVA)	55
3.3.2.2. Pruebas estadísticas (Post Hoc)	57
3.4. Fotocatálisis heterogénea solar en el reactor solar PTC	60
3.4.1. Cinética química de la fotocatálisis heterogénea en el reactor solar PTC	65
3.4.2. Análisis estadístico de las pruebas realizadas con el reactor solar PTC	67
3.4.2.1. Análisis de varianza	67
3.4.2.2. Pruebas estadísticas (Post-Hoc)	67
4 CONCLUSIONES	70
REFERENCIAS	72
ANEXO 1	74

# **INTRODUCCIÓN**

Cada comunidad produce desechos líquidos y sólidos y gaseosos. El desecho líquido (conocido como agua residual) es esencial ya que una vez tratado puede tener varias aplicaciones (Metcalf & Eddy, 2004). El tratamiento de aguas convencional se enfoca en la remoción de materia orgánica y en la biodegradación de compuestos químicos, estos pueden ser orgánicos o inorgánicos (Solis, Y., 2013).

El Acesulfame K (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KNO<sub>4</sub>S) es un edulcorante artificial de amplio uso. Fue preparado por Clauss and Jensen en 1967. Es un polvo blanco cristalino, no higroscópico, soluble en agua (270 g/L a 20°C), entre 125 y 250 veces más dulce que una solución de sacarosa al 3%, y no es metabolizado en el cuerpo humano (esto no evidencia la ausencia de algún efecto toxicológico de Acesulfame K). Este edulcorante artificial no solo se usa en alimentos, sino que se usa también en otros muchos productos, como en los enjuagues bucales. (Nollet, M.L, Tolfrá, 2013). Una vez que el Acesulfame K llega al agua, se convierte en un contaminante de preocupación emergente. Se han encontrado hasta 46 µg de este edulcorante en aguas residuales (Gan, Z., Sun, H., *et. al.*, 2014).

Para la remoción de los contaminantes de preocupación emergente presentes en el agua se puede utilizar la fotocatálisis heterogénea, la cual se considera como una de las nuevas Tecnologías Avanzadas de Oxidación, TAO por sus siglas (Herrman, 2005). El proceso es aprovechar el alto potencial de oxidación de los radicales hidroxilo, que se generan en la superficie de un fotocatalizador semiconductor cuando es irradiado con fotones de longitud de onda adecuada y en presencia de agua y de un aceptor de electrones (Puma, G. Li, 2005). En este trabajo se usan reactores fotocatalíticos para oxidar Acesulfame K acuoso, buscando determinar el efecto de la concentración inicial del aceptor de electrones y del pH inicial.

En el primer capítulo del presente trabajo, se habla acerca de la problemática que existe en el medio ambiente, abordando el tema de la calidad de agua, así como del contaminante en cuestión, sus aplicaciones y de algunos proyectos basados de procesos fotocatalíticos sobre la remoción del Acesulfame K. Así mismo, se menciona la importancia de los procesos de oxidación avanzada sobre la destrucción de los contaminantes

En el segundo capítulo se presenta el desarrollo experimental para la remoción del Acesulfame K efectuada en esta tesis. Este capítulo describe las dos fases experimentales del presente trabajo (laboratorio y reactor piloto solar), donde se habla de cómo encontrar las condiciones óptimas para la oxidación de Acesulfame K.

Posteriormente, en el capítulo tres se reportan y analizan los resultados obtenidos, de igual forma que se desarrolla el análisis cinético y estadístico (ANOVA y pruebas a Post-Hoc) para determinar el efecto de las variables estudiadas sobre la remoción del Acesulfame K y sobre su constate cinética de pseudo orden 1. Por último, en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones del presente trabajo.

# HIPÓTESIS

- La concentración de Acesulfame K en agua puede disminuir aplicando la fotocatálisis heterogénea solar con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> en un reactor piloto (Colector de Canal Parabólico).
- Existe un pH y una concentración de oxidante inicial tales que la eficiencia de oxidación fotocatalítica de Acesulfame K es máxima.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Oxidación del edulcorante Acesulfame K por medio de fotocatálisis heterogénea en un reactor solar piloto.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Hacer uso de la energía solar para la activación del fotocatalizador TiO<sub>2</sub> en un reactor fotocatalítico solar.
- Determinar la eficiencia del proceso de oxidación fotocatalítica de Acesulfame K en el reactor solar y establecer el efecto del pH y la concentración de persulfato iniciales en ella, mediante análisis de varianza.
- Determinar las constantes cinéticas de la oxidación fotocatalítica del Acesulfame K en el reactor solar.

# 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1. Aguas residuales

Muchas comunidades producen residuos líquidos y sólidos. Los residuos líquidos (aguas residuales) son las aguas suministradas a la comunidad después de haber sido usadas en diferentes aplicaciones, ya sea a nivel doméstico hasta nivel industrial.



Figura 1.1.- Infraestructura general de la administración de aguas residuales (Metcalf & Eddy, 2003)

Cuando las aguas residuales sin tratar se acumulan, la descomposición de materia orgánica suele ser molesta ya que incluye la generación de gases de mal olor, e incluso, estas aguas contienen microorganismos patógenos que habitan en el tracto del intestino humano y en el de animales domésticos, por ejemplo.

Una de las muchas preocupaciones de las ciudades es el control de contaminantes en el medio ambiente. Esto es categorizado en condiciones de aire, sonido, agua y contaminantes de aguas residuales. A pesar que las industrias y los desastres naturales pueden causar contaminación en el aire, las aguas residuales provienen de las ciudades, industrias y efluentes de la agricultura.

Las aguas residuales sin tratar contienen químicos, tales como metales pesados, cianuros, sustancias orgánicas toxicas, nitrógenos, fósforos, fenoles, sólidos suspendidos, color y turbidez, de origen residencial e industrial (Rashidi, H., *et. al.*, 2015).

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites establecidos en el marco legal local para el efluente. En general, existen tres tipos de tratamiento aplicados al tratamiento de aguas residuales: tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario.

El tratamiento primario se emplea para la eliminación de sólidos en suspensión y la materia flotante, a límites impuestos, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes al siguiente tratamiento.

El tratamiento secundario consiste fundamentalmente en tratamientos biológicos, y el tratamiento terciario tiene como objetivo eliminar los contaminantes que no se removieron en el tratamiento biológico (Ramalho, R. S., 1993; Metcalf & Eddy, 2004).

La tabla 1.1 plasma la clasificación de cada uno de los niveles de tratamiento de aguas residuales (datos obtenidos del trabajo de Ramalho, 1993).

Tabla 1.1 Clasificación y ejemplos de los tratamientos de aguas residuales							
Tratamiento primario	Tratamiento secundario	Tratamiento terciario					
Cribado o desbrozo	Lodos activados	Microtamizado					
Sedimentación	Aireación prolongada	Filtración					
Flotación	Estabilización por contacto	Precipitación y coagulación					
Separación de aceites	Lagunas con aireación	Intercambio iónico					
Homogeneización	Estabilización por lagunaje	Osmosis inversa					
neutralización	Filtros percoladores	Electrodiálisis					
	Discos biológicos	Cloración y ozonización					
	Tratamientos anaerobios	adsorción (carbón activado)					

### 1.2. Sostenibilidad

La sostenibilidad es definida como una integración apropiada de fineza ambiental, afluencia económica e imparcialidad social, además la noción de sostenibilidad enfatiza la inseparable incorporación de la economía, medio ambiente y bienestar (Rashidi, H., *et. al.*, 2015).

### 1.2.1. Sostenibilidad y tratamiento de aguas residuales

La incongruencia entre el origen del agua y la demanda del ser humano en el consumo fue frecuentemente asociada con un crecimiento poblacional descontrolado. En ese sentido, la descarga de aguas residuales sin tratar y el depósito en vertederos de lodos de aguas residuales son el acto más amenazante para el medio ambiente derivado de la gestión de las aguas residuales.

Las regiones urbanas y rurales son cada vez más confrontadas al reto de la gestión de la accesibilidad al suministro de agua limpia. Apropiadamente, el tratamiento de aguas residuales significa influencia social-sostenibilidad del medio ambiente (Rashidi, H., *et. al.*, 2015).

### 1.3. Normatividad Mexicana de aguas residuales municipales

La Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) es el organismo público encargado de regular los criterios enfocados a la calidad del agua residual descargada en México. Para ello se crearon tres normas: NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 Y NOM-003-SEMARNAT-1997.

La NOM-001-SEMARNAT-1996 menciona los límites máximos permisibles de aguas residuales descargada en aguas y bienes nacionales. La NOM-002-SEMARNAT-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en la descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal esto para controlar la contaminación de las aguas y los bienes nacionales. La NOM-003-SEMARNAT-1997 menciona los límites máximos permisibles de contaminantes en aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos, esto para proteger al medio ambiente y la salud del consumidor de agua tratada (CONAGUA, 2016).

De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua, el rango de pH permitido en la descarga de agua residual es de 5.5 a 10 unidades y la temperatura máxima permitida es de 40°C, esto para evitar daño al sistema acuático (Tabla 1.2).

En la tabla 1.2 se muestran los límites máximos permitidos de contaminantes básicos que deben cumplir los responsables de las descargas de aguas residuales en bienes nacionales. La mayoría de los contaminantes orgánicos emergentes no están especificados en las normas mencionadas anteriormente, esto puede ser un área de oportunidad para la renovación de las normas de la calidad del agua, donde se haga mención de los límites para los contaminantes orgánicos como el que se trata en el presente estudio.

# Tabla 1.2 Límites máximos permisibles de descarga en agua para contaminantesbásicos (CONAGUA, 2014)

Parámetros	Ríos				Embalses naturales y artificiales			Aguas costeras								
(miligramo por litro, excepto cuando se	Uso rie agríco	o en ego ola (A)	Uso p urbai	úblico 10 (B)	Prote de v acua	cción vida ática C)	Uso er agríco	n riego ola (B)	Uso p urb ( )	úblico ano C)	Explo pesq naveg y otro (A	tación uera, gación s usos A)	Recre (I	ación 3)	Estu (I	arios 3)
especifique)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Temperatura a °C (1)	N.A.	N.A.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Grasas y																
Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Materia	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au	Au
Flotante (3)	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente	sente
Sólido Sedimentabl es (ml/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125
Demanda Química de Oxígeno5	150	200	75	150	3	60	75	150	30	60	150	200	75	150	75	150
Nitrógeno Total	20	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba Definido en la NMX-AA-006P.D.= Promedio Diario; P.M.= Promedio Mensual

N.A.= No es Aplicable

(A), (B), (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos

### 1.4. Acesulfame-K en el agua

El Acesulfame K (Ace K) ha causado gran preocupación debido a su amplia aplicación, persistencia y presencia en todas partes del medio ambiente. Es considerado como contaminante emergente por las cantidades presentes en aguas residuales. La concentración de Acesulfame K es de 25  $\mu$ g/L en aguas superficiales, de 34  $\mu$ g/L en aguas subterráneas y de 46 $\mu$ g/L en aguas residuales. Por lo tanto, la acumulación de Acesulfame K, así como la posible ecotoxicidad y destino en el medioambiente acuático son causa de gran preocupación (Gan, 2014).

Recientemente para el Acesulfame K se estima una vida media entre 4 y 112 días en condiciones medioambientales relevantes (incluyendo fotólisis directa, fotolisis indirecta, biodegradación e hidrólisis) (Calza, P, *et. al.*, 2017).

Estudios previos han confirmado que el Acesulfame K es extremadamente resistente a la biodegradación en plantas de tratamiento de agua residual y generalmente resistente a la hidrólisis. Respecto a la fotólisis pocos estudios tienen documentado que el Acesulfame K puede ser degradado bajo la radiación UV (Gan, 2014).

### 1.4.1. Efectos en el ser humano y los animales

El Acesulfame K se ha encontrado principalmente en Europa Occidental y en América en cantidades de hasta 50  $\mu$ g/L en plantas de tratamiento de agua residual.

Aunque el Acesulfame K fue aprobado para el uso humano por la FDA (Agencia de Alimentos y Medicamentos) en 1988, las agencias de protección pública de la Unión Europea y China, informó que este edulcorante puede causar daño al ADN en las células de médula ósea de ratones, interferir con la fotosíntesis de las plantas, aumenta la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) en embriones de pez cebra (provoca muerte celular) y provoca estrés oxidativo en el hígado del pez dorado (debilidad) (Ren, Y *et. al.*, 2016).

### 1.4.2. Acesulfame-K y propiedades

El Acesulfame K fue un descubrimiento de Karl Claus y Harold Jensen en el año 1967 (Yalamanchi, S., *et. al.*, 2016). El Acesulfame K es un edulcorante artificial "no nutritivo",

tiene una fórmula química C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KNO<sub>4</sub>S, tiene un peso molecular de 201.24 g/mol. Físicamente es un polvo cristalino blanco. Es altamente soluble en agua. La solubilidad aumenta considerablemente con el aumento de la temperatura. A 20 ° C, aproximadamente 270 g se disuelve en 1 litro de agua, a 100 ° C mucho más que 1000 g (Gert-Wolfhard von Rymon Lipinski, 1985). Se recomienda una ingesta diaria entre 0 y 15 mg por kilogramo de masa corporal por humano. El Acesulfame K no tiene un punto de fusión definido (Das, A., *et. al.*, 2016). El Acesulfame K es hasta 200 veces más dulce que la sacarosa en soluciones diluidas.



### Figura 1.2 Molécula de Acesulfame K

### 1.4.3. Aplicaciones

Una amplia aplicación que tiene el Acesulfame K es en los alimentos y bebidas. Hablando de los refrescos, se utiliza mayormente en los dietéticos. Debido a la buena solubilidad y capacidad de resistir la pasteurización, el Acesulfame K se puede añadir a los concentrados y jarabes para bebidas.

Se utiliza también en mermeladas, productos de panadería, dulces sin azúcar y goma de mascar, así mismo tiene aplicación en los sustitutos de azúcar, conocidos como "endulzantes sin calorías". Otra aplicación es en los productos de aseo bucal, como por ejemplo la pasta de dientes y el enjuague bucal (Gert-Wolfhard von Rymon Lipinski, 1985).

### 1.5. Procesos convencionales de remoción de Acesulfame-K en agua

### 1.5.1. Fotólisis de Acesulfame-K

En el año 2013, Zhiwei Gan y otros colaboradores, realizaron la fotolización del Acesulfame K con condiciones específicas. El experimento fue realizado bajo el techo de un edificio de la Universidad de Nankai en Tianjin, China bajo la luz solar natural; en unos tubos de cuarzo que se sellaron con tapas de cuarzo. Los tubos se colocaron en una estructura de un ángulo

de 30° aproximadamente. Las condiciones utilizadas fueron: 100  $\mu$ g/L de Acesulfame K en agua desionizada, con pH's distintos: 4, 7, 8 y 9; el tiempo de la fotólisis se fijó de 30 días. Para aclarar la influencia de los factores involucrados en el Acesulfame K, el experimento fue llevado a cabo también en un simulador solar (XPA-7, Nanjing Xujiang Motor Factory, China). La temperatura se mantuvo constante (26±3°C).

El espectro de UV-vis del Acesulfame K en agua desionizada mostro una absorbancia máxima de 225 nm. La absorbancia del Acesulfame K con longitud de onda >290 nm incrementa ligeramente con la disminución del pH. Se utilizaron diferentes muestras de agua para la experimentación bajo la luz solar natural: Agua desionizada-No estéril (UNS-DIW), Agua desionizada-Esterilizada (STE-DIW), Agua de Río Haihe-No filtrada-No estéril (UNS-NF-HRW), Agua de Río Haihe-Filtrada-No estéril (UNS-F-HRW), Agua de Río Haihe-Filtrada-No estéril (UNS-F-HRW), Agua de Río Haihe-No filtrada-Esterilizada (STE-NF-HRW), Agua de Río Haihe-Filtrada-Esterilizada (STE-F-HRW). La esterilización de agua se llevó a cabo en una autoclave a 121°C durante 30 minutos. El ajuste de pH se hizo con una solución de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio 1M. En la siguiente figura se muestra el comportamiento de la experimentación utilizando la luz solar natural del experimento de Zhiwei Gan:



Figura 1.3 Resultados obtenidos del experimento de Zhiwei Gan (2013) de la fotólisis de Acesulfame K bajo la luz natural solar.

Donde el resultado arrojado para esta parte del experimento nos dice que la fotólisis solo degradó menos del 10% del Acesulfame K presente en la solución preparada.

La siguiente parte de la experimentación, es en el simulador solar, las condiciones de pH fueron las mismas, solo se adicionaron gases e inhibidores N<sub>2</sub>- rociado de Nitrógeno, O<sub>2</sub>- rociado de oxígeno, NaN<sub>3</sub>- con azida de sodio, SA- con ácido ascórbico.

Las siguientes figuras, nos muestran el resultado de la experimentación con el simulador solar durante 7 días.



# Figura 1.4 Resultados obtenido del experimento de Zhiwei Gan (2014) de la fotólisis del Acesulfame K en agua desionizada con gases e inhibidores en el simulador solar.

La conclusión de Zhiwei Gan, basada en su experimento, es que la molécula del Acesulfame K es resistente a la fotólisis, ya que sólo se pudo degradar no más del 10% (Gan, 2014).

### 1.5.2. Fotodegradación de Acesulfame-K

En el año 1999, Coiffard publicó su experimento de la fotodegradación del Ace K esto para comprobar que el pH tiene fuerte influencia en dicho proceso de degradación. Para ello, la concentración de Acesulfame K fue de 5x10<sup>-5</sup> M, así como distintos pH's (3, 6, 9 y 12) agregando soluciones buffer: HCl 0.01M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.333M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.970M, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 3.23x10<sup>-5</sup>M, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 0.02M y NaOH 0.075M. Para llevar a cabo el experimento se montó una cabina donde con una lámpara de luz (Original Hanau Quartzlampen) se expuso las soluciones en cuestión, monitoreando los cambios de concentración con un

espectrofotómetro Los valores de cada pH se fueron tomando cada minuto, arrojando los siguientes resultados ya tomados como vida media

Así, comparando los pH´s, se encuentra que donde hubo más degradación de Ace K es a pH=9. Se puede establecer un rango de 6 a 9 ya que estos dos valores fueron los más altos en vida media (Coiffard, 1999).



Figura 1.5 Resultados de la vida media de la solución 5x10<sup>-5</sup> M de Acesulfame K a diferentes pH's.

### 1.6. Fotocatálisis como Proceso de Oxidación Avanzada (POA)

Los procesos de oxidación avanzada (POA) constituyen en un futuro a las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos provenientes de industrias y consumo humano (Garcés, L., 2004).

La fotocatálisis es un proceso destructivo y es el sometimiento de los contaminantes a ataques prolongados sistemáticos por especies de radicales, posteriormente dirigiéndose a la mineralización (Rao, 2013).

### 1.6.1. Proceso Fenton y Foto-Fenton

Para el tratamiento de aguas residuales industriales, los procesos Fenton y tipo Fenton son aprobados entre las aplicaciones de los Procesos de Oxidación Avanzada. Las primeras propuestas de la aplicación de tratamiento de aguas residuales fueron reportadas en 1960, pero esto no fue útil hasta los años 90's cuando se realizó el primer trabajo del proceso foto-Fenton publicado por Pignatello, Lipcznska-Kochany, Kiwi, Pulgarín, y Bauer. Se

consideraba posible manejar el proceso con energía solar, esto es debido a que este factor que tiene prioridad parece ser el más apto en los POA's porque absorbe hidróxido de hierro soluble en el espectro de luz visible.

El peróxido de hidrógeno es descompuesto en agua y oxígeno en presencia de iones de hierro en una solución acuosa en la reacción Fenton, la cual fue reportada por primera vez por Fenton (1894):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\circ$$
 Ec. 1.1

A esta mezcla (hierro ferroso con peróxido de hidrógeno) se le conoce como Reactivo de Fenton. El hierro ferroso es remplazado con el hierro férrico, que en la mezcla es llamado Reactivo de tipo Fenton.

Con las ecuaciones siguientes:

$$Fe^{2+} + OH^{\circ} \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 Ec. 1.2  
OH<sup>°</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + HO<sub>2</sub><sup>°</sup> Ec 1.3

Se muestra la reacción del ión ferroso, ión férrico y el peróxido de hidrógeno en la ausencia de otros iones de interferencia y sustancias orgánicas.

Mostrado en las ecuaciones:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\circ} + H^+ \qquad \text{Ec. 1.4}$$

$$Fe^{3+} + O_2^{\circ-} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 \qquad \text{Ec 1.5}$$

Es el paso limitante en el ciclo del hierro catalítico, si el hierro es agregado en cantidades pequeñas.

Además, la reacción tiene que ser teniendo en cuenta:

$$2OH^{\circ} \rightarrow H_2O$$
 Ec. 1.6

 $2OH_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2$  Ec. 1.7

 $HO_2^{\circ} + OH^{\circ} \rightarrow H_2O + O_2$  Ec. 1.8

Si las sustancias orgánicas, como contaminantes en el caso de tratamiento de aguas residuales, están presentes en el sistema  $Fe^{2+}/Fe^{3+}/H_2O_2$ , ellos reaccionan de muchas formas con la generación de radicales hidroxilo: la extracción de hidrógeno de átomos de carbono alifático, la adición electrofílica de dobles enlaces o anillos aromáticos y la reacción de transferencia de electrones.

$$OH^{\circ} + RH \rightarrow R^{\circ} + H_2O \qquad \text{Ec. 1.9}$$

$$R - CH = CH_2 + OH^{\circ} \rightarrow R - C^{\circ}H - CH_2OH \qquad \text{Ec. 1.10}$$

$$OH^{\circ} + RX \rightarrow RX^{\circ +} + OH^{-} \qquad \text{Ec. 1.11}$$

La generación de radicales orgánicos continúa reaccionando, prolongando el tiempo de reacción y de este modo contribuye a la reducción de consumo de oxidantes en el tratamiento de aguas residuales por Fenton y foto-Fenton.

En el sistema foto-Fenton, el primero paso en la fotoreducción del hierro férrico disuelto es una reacción ligando a metal de transferencia de carga (LMTC). Subsecuentemente, el complejo disociado intermediario es mostrado en la reacción:

$$[Fe^{3+} + L] + hv \rightarrow [Fe^{3+} + L]^* \rightarrow Fe^{2+} + L^{\circ} \qquad \text{Ec. 1.12}$$

El ligando puede ser una base de Lewis el cual puede formar un complejo con hierro férrico (OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, R-COO<sup>-</sup>, R-OH, R-NH<sub>2</sub>, etc.). Dependiendo del ligando de reacción, el producto puede ser un radical hidroxilo, tal como se muestra en las siguientes reacciones:

$$[Fe(H_2O)]^{3+} + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\circ} + H^{+} \quad Ec. \ 1.13$$
$$[Fe(OH)]^{2+} + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} \quad Ec. \ 1.14$$

La oxidación de un ligando orgánico es posible, mostrado en la siguiente ecuación:

$$[Fe(OOC-R)]^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\circ}$$
 Ec. 1.15

Dependiendo del ligando, el hierro férrico tiene diferentes propiedades de absorción. El pH del sistema juega un rol importante en la reacción foto-Fenton. Es así que a un pH de 2.8 es el más óptimo para un tratamiento con foto-Fenton, ya que a ese pH la precipitación no toma lugar y la especie de hierro dominante en la solución es [Fe(OH)]<sup>2+</sup> (especie más fotoactiva).

Los ácidos carboxílicos son de especial importancia pues son los productos intermedios producidos frecuentemente en un tratamiento oxidativo (Rao, 2013).

### 1.6.2. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea tiene un proceso el cual se enumeran en los siguientes pasos:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos
- 3) Reacción en la fase absorbida
- Absorción de los fotones por el sólido, pero no por los reactivos, en la fase adsorbida no hay fotoquímica.
- 5) Creación de pares electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y foto-huecos positivos (vacancias electrónicas)
- Reacción de transferencia de electrones tales como ionisorción (casos: O<sub>2</sub>, NO, y más), neutralización de cargas, formación de radicales, etc (Herrmann, 2010).

Los tres componentes representados en orden para la fotocatálisis heterogénea son: un fotón emitido (en la apropiada longitud de onda), una superficie del catalizador (usualmente un material semi-conductor) y un fuerte agente oxidante (en muchos casos el oxígeno) (De Lasa, 2005).

### 1.6.3. Mecanismo de la reacción de oxidación por fotocatálisis heterogénea

La foto-excitación TiO<sub>2</sub> genera un electrón y un electrón-hueco según De Lasa, 2005:

 $TiO_2 \rightarrow e^- + h^+ Ec. 1.16$ 

La transferencia de electrón para el sustrato adsorbido ( $RX_{ad}$ ), agua adsorbida o el ión  $OH_{ad}$ , al electrón-hueco:

$$h^{+} + RX_{ad} \rightarrow RX^{+}_{ad} \qquad \text{Ec. 1.17}$$

$$h^{+} + H_{2}O_{ads} \rightarrow OH^{\circ}_{ads} + H^{+} \qquad \text{Ec. 1.18}$$

$$h^{+} + OH^{-}_{ad} \rightarrow OH^{\circ}_{ad} \qquad \text{Ec. 1.19}$$

El tercer paso es de gran importancia, principalmente porque de las altas concentraciones de OH<sup>-</sup>, la disociación del agua dada en iones:

$$H_2O \rightarrow OH_{ad}^- + H^+$$
 Ec. 1.20

El oxígeno molecular actúa como especie aceptora de electrones:

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$$
 Ec.1.21

La súper-oxidación de aniones puede subsecuentemente ser involucrada en el seguimiento de la reacción:

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^\circ$$
 Ec. 1.22  
 $H^+ + O_2^- + HO_2^- \rightarrow H_2O_2 + O_2$  Ec 1.23

La foto-conversión de peróxido de hidrógeno da más grupos de radicales libres de OH°:

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^\circ$$
 Ec. 1.24

Finalmente, los radicales  $OH^{\circ}$  oxidan los contaminantes orgánicos ( $RX_{ad}$ ) adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio:

$$OH_{ad}^{\circ} + RX_{ad} \rightarrow intermediario Ec. 1.25$$

### 1.6.4. Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

La fotocatálisis como la catálisis heterogénea obedecen la cinética de Langmuir-Hinshelwood para con una velocidad de reacción r, eligiendo la expresión de actividad, siendo proporcional a la cobertura superficial de los reactantes.

En la catálisis heterogénea para una reacción biomolecular:

$$A + B \rightarrow C + D$$
 Ec. 1.26

La velocidad es  $r = k\theta_A \theta_B$ , donde la cobertura  $\theta_i$  varía a:

$$\theta_i = \frac{K_i X_i}{1 + K_i X_i} \qquad \text{Ec. 1.27}$$

Donde Ki es la constante de adsorción y Xi representa la concentración del reactivo ya sea en la fase liquida o la presión parcial Pi en la fase gaseosa. Después, la velocidad de reacción comienza en:

$$r = k\theta_A \theta_B = \frac{kK_A K_B X_A X_B}{(1 + K_A X_A)(1 + K_B X_B)}$$
 Ec. 1.28

Donde *k* es la verdadera constante de velocidad. Además de la masa del catalizador, la constante de velocidad de reacción *k*, en termo-catálisis depende exclusivamente de un parámetro: la temperatura. Además, k = f(T) conforme a la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(\frac{-E_a}{RT})$$
 Ec. 1.29

Similarmente, la constante de adsorción Ki solo varía con la temperatura, de acuerdo a la ley de Van Hoff:

$$K_i = (k_i)_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right)$$
 Ec. 1.30

Donde  $\Delta H_i$  es la entalpia de adsorción del reactante i.

En contraste, la constante de velocidad en la fotocatálisis solo depende de la intensidad luminosa (flujo de radiación), además la termo-activación del catalizador ha sido reemplazada por la foto-activación (Herrmann, 2010).

### 1.6.5. Catalizadores semiconductores

Un semiconductor como TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS y ZnS actúan como sensibilizadores para procesos redox inducidos por la luz solar, debido a su estructura electrónica. Esta estructura se caracteriza por una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. La absorción de un fotón de energía mayor que la energía de bandgap (Eg) lleva a la formación de un par hueco-electrón. El hueco de la banda de valencia es un potente oxidante (+1 a +3.5 V) mientras que los electrones de la banda de conducción son buenos reductores (+0.5 a -1.5 V).

La mayoría de las reacciones de fotodegradación orgánica utilizan el poder oxidante de los huecos directa o indirectamente.

La figura 1.6 nos muestra el proceso fotocatalítico en un semiconductor. Consiste en una superposición de la energía de bandas del semiconductor (banda de valencia VB, banda de conducción CB) y la imagen geométrica de una partícula. La absorción de un fotón con una energía hv mayor o igual a la energía de bandgap generalmente conduce a la formación de un par hueco-electrón en la partícula semiconductora. Posteriormente, estos portadores de carga se recombinan y disipan la energía de entrada como calor, quedan atrapados en estados de superficie metaestables, o reaccionan como donadores o receptores de electrones adsorbidos en la superficie o ligados dentro de la doble capa. Simultáneamente, en presencia de un fluido (agua) se produce una adsorción espontánea (agua y contaminante) y según el potencial redox de cada adsorbato, una transferencia de electrones avanza hacia una molécula aceptora mientras que un hueco positivo es transferido a una molécula donadora. Cada ion formado posteriormente reacciona para formar los productos intermedios y finales.

Contaminante orgánico +  $O_2$   $\longrightarrow$   $CO_2$  +  $H_2O$  + ácidos o sales Ec. 1.31 <sub>Catalizador + hv</sub>





Puesto que la excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación de todo el sistema catalítico, siendo necesario que el fotón tiene suficiente energía para ser absorbido por el catalizador, no por el reactivo.

Las especies oxidantes formada (radical hidroxilo) reaccionan con la mayoría de contaminantes (Malato, S., 2009).

Tabla 1.3 Energía de Bandgap y longitud de onda de salto de banda de semiconductores más comunes (Malato, S., 2009)							
Semiconductor	Bandgap eg (ev)	Longitud de onda de bandgap (nm)					
TiO <sub>2</sub>	3.0	380					
SnO <sub>2</sub>	3.9	318					
ZnO	2.8	440					
ZnS	3.7	336					
WO <sub>3</sub>	2.8	443					
CdS	2.5	497					
CdSe	1.7	730					
GaAs	1.4	887					
GaP	2.3	540					

### 1.6.5.1. Dióxido de titanio

Comercialmente, el dióxido de titanio es usado en alimentos, pigmentos y fármacos así como en la investigación experimental y en varios de los incipientes sistemas en operación, se ha optado usar Aeróxido P25 (antes Degussa P25, suplido por Evonik Degussa Corporation), porque fue reconocido por su alta actividad fotocatalítica. El P25 TiO<sub>2</sub> es producido mediante la hidrólisis de TiCl<sub>4</sub> a altas temperaturas, con la presencia de hidrógeno y oxígeno. Su pureza suele ser de 99.5%. Es una partícula no porosa con orillas redondas. Es un polvo con área superficial de  $50m^2/g$  y un diámetro promedio de 21 nm.

La longitud de onda del salto de banda del  $TiO_2$  es de hasta 390 nm, por lo tanto, solo puede ser excitado por luz UV.

Para el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), el hueco de la banda de valencia tiene un potencial de oxidación electroquímico muy positivo (+2.4 V), y la banda de conducción tiene un potencial de reducción electroquímico muy negativo (-0.8 V). El hueco positivo es capaz de oxidar el agua o grupos hidroxilos a productos de radicales hidroxilo (·OH). El radical hidroxilo es un oxidante indistinto, porque ataca a la molécula orgánica en o cerca de la interface de solución de partículas.

Según Herrmann (2010), el esquema correcto para representar el proceso fotocatalítico en el dióxido de titanio es la siguiente figura:



Figura 1.7 Esquema correcto del proceso fotocatalítico en el Dióxido de Titanio según Herrmann (2010)

Donde se describe que la energía de los electrones trazada hacia arriba como una función de la distancia desde la superficie hasta la mayor parte de la molécula (Herrmann, 2010).

1.6.6. Factores que afectan la fotocatálisis heterogénea

### 1.6.6.1. Longitud de onda de los fotones incidentes

La variación de la velocidad de reacción está en función de la longitud de onda siguiendo el espectro de absorción del catalizador con un umbral correspondiente a la energía de bandgap. Para el TiO<sub>2</sub> con Eg= 3.02 eV, esto requiere:  $\lambda \le 400$  nm, es decir longitudes de onda del UV cercano (UV-A) (Herrmann, 1999).



Figura 1.8 Influencia de la longitud de onda en la cinética de la fotocatálisis

### 1.6.6.2. Masa del catalizador

Ya sea que se trate de fotorreactores de flujo estático, de mezcla o dinámico, se encuentra que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa (m) del catalizador. Esto indica un verdadero régimen heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor de m, la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m. Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del reactor. Se encontró que igual a 1.3 mg de TiO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> de una sección transversal de una cama fija y de 2.5 mg de TiO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> de suspensión. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de TiO<sub>2</sub> en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta está completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, unas partículas enmascaran parte de la superficie fotosensible (Herrmann, 2010).

### 1.6.6.3. Concentración inicial del contaminante

Generalmente, la cinética sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood confirmando el carácter catalítico heterogéneo del sistema con la velocidad (r) varía proporcionalmente con el grado de recubrimiento è, donde k es la verdadera constante de la velocidad, K es la constante del equilibrio de adsorción y C es la concentración instantánea:

$$r = k \frac{KC}{1+KC} \qquad \text{Ec. 1.32}$$

Para soluciones diluidas (C<10<sup>-3</sup> M), KC cumple con <<1, y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores a  $5*10^{-3}$  M (KC>>1), la velocidad de reacción es máxima y es de orden aparente cero (Herrmann, 1993).

### 1.6.6.4. Temperatura

A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos. La verdadera energía de activación es nula, en acuerdo con una energía de activación experimental  $E_a$  muy pequeña. En fotocatálisis se opera generalmente a temperatura ambiente. A temperaturas bajas (<0°C), la energía de activación  $E_a$  incrementa y tiende a ser igual que el calor de desorción del producto de reacción.

A altas temperaturas ( $0^{\circ}C \ge 70^{\circ}C$ ) para varios tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad decrece y la aparente energía de activación llega a ser negativa. Esto indica que la adsorción del reactante se convierte en el paso limitante de velocidad.

En base a lo anterior, generalmente la temperatura óptima comprende entre 20°C y 80°C (Herrmann, 1993).

### 1.6.6.5. Rendimiento cuántico

El rendimiento es igual a la proporción de la velocidad de reacción en moléculas por segundo a la eficiencia del flujo fotónico en fotones por segundo. El valor máximo de es 1. Este depende de la naturaleza del catalizador, a las condiciones experimentales usadas y especialmente a la naturaleza de la reacción considerada (Herrmann, 1993).

### 1.6.6.6. Presencia de Oxígeno

En el proceso de fotocatálisis los contaminantes generalmente son orgánicos, por lo tanto, no hay oxidación si no está presente el O<sub>2</sub>.

Molécula + 
$$O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + minerales$$
 ácidos Ec. 1.33

De acuerdo a la estequiometria de la reacción (ecuación 1.33) sin el oxígeno no se puede llevar a cabo la foto-mineralización. El oxígeno evita la recombinación de  $e^-/h^+$  y el oxígeno fotoactivo ( $O_2^{\bullet-}$ ) reacciona directamente.

La concentración de oxígeno afecta la velocidad de reacción, ésta será más rápida cuando aumente la presión parcial de oxígeno ( $pO_2$ ) en la atmósfera en contacto con el agua (Blanco, 2003).

### 1.6.6.7. Presencia de un agente oxidante

Un problema de la fotocatálisis con  $TiO_2$  es la recombinación hueco-electrón, la cual en ausencia de aceptores de electrones es extremadamente eficiente y representa una importante etapa de pérdida de energía y limitante para tener un alto rendimiento en la oxidación (Blanco, 2003).

Una estrategia para inhibir la recombinación  $h^+/e^-$  es añadir aceptores de electrones a la reacción. Según Pelizzetti (1991), agregando un agente oxidante se observa una mejora en la velocidad de oxidación del contaminante puesto que:

- Aumenta el número de electrones atrapados en los pares h<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> y como consecuencia evita la recombinación.
- Genera más radicales hidroxilos y otras especies oxidantes.
- Aumenta la tasa de oxidación de los compuestos intermedios.
- Evita problemas causados por una baja concentración de O2

Un agente oxidante con alto rendimiento en la fotocatálisis es el ion persulfato. El anión radical sulfato genera condiciones térmicas y fotolíticas adecuadas. El SO<sub>4</sub><sup>-•</sup> se forma a partir del compuesto oxidante por reacción con el electrón fotogenerado ( $e_{cb}^{-}$ ). Además, puede atrapar los electrones fotogenerados y generar radicales hidroxilos. Es un oxidante muy fuerte ( $E_0$ = 2.6 V) (Blanco, 2003).

$$S_2O_8^{2-} + e_{cb}^{-} \longrightarrow SO_4^{-\bullet} + SO_4^{2-}$$
 Ec. 1.34

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \longrightarrow OH + SO_4^{2-} + H^+$$
 Ec. 1.35

### 1.7. Concentradores solares

Según Blanco (2003) existen tres tipos de colectores solares: los colectores con concentración, los colectores con media concentración y los colectores sin concentración.

Colector sin concentración: donde su concentración geométrica es igual a 1 (Cg=1).
 Ese tipo de colector no tiene un dispositivo de seguimiento. Su costo suele ser más bajo ya que sus componentes son más sencillos. Este colector es capaz de hacer uso efectivo de la radiación difusa, así como de la directa. Dentro de esta clasificación están los Colectores de Placa Plana (FPC) y Colectores Cilindro Parabólico (CPC).
 Llega a alcanzar temperaturas de 150°C (Malato, 2007).



### Figura 1.9 Colector sin concentración probado en la Plataforma Solar de Almeria, España (Malato, 2007)

- Colector con media concentración: Este tipo de colector tiene un rango de concentración geométrica entre 5 y 50, requiere seguimiento solar. Algunos colectores conocidos que entran en esta categoría son el Colector Solar Parabólico (CPC) y los colectores holográficos (Lentes de Fresnel). Alcanzan temperaturas entre 150 °C y 400°C (Blanco, 2003).
- Colector de alta concentración: la concentración geométrica es mayor a 1 (C<sub>g</sub>>>1).
   Este tipo de colectores solares solo aprovechan la radiación directa, es decir no

pueden funcionar en días nublados. Tienes un dispositivo de seguimiento, manual o automático. Alcanzan temperaturas de más de 400°C. Algunos ejemplos son los platos parabólicos y los hornos solares.

La relación de concentración geométrica ( $C_g$ ) es la relación que existe entre el área de apertura del colector ( $A_{ent}$ ) y el área de recepción o salida ( $A_{sal}$ ):

$$C_g = rac{Area de apertura}{Area de recepción}$$
 Ec. 1.36

Entre más grande sea la concentración geométrica, es más grande la temperatura que alcanza el colector solar o la irradiancia de luz ultravioleta para fotorreactores.

### 1.7.1. Concentrador de Parábola Compuesta (CPC)

El diseño de este concentrador solar tiene muchas ventajas para realizar su optimización: 1) colecta de radiación UV, 2) Temperatura de trabajo lo más cerca y posible a la temperatura ambiente, 3) Eficiencia cuantitativa y 4) La construcción del reactor debe ser económica y eficiente con una caída de presión baja. Estos dispositivos de concentración tienen una óptica ideal, el factor de concentración ( $R_c$ ) de un colector CPC bidimensional está definido por la siguiente ecuación:

$$C_{g} = \frac{1}{\sin\theta_{a}} = \frac{A}{2\pi r} \qquad \text{Ec. 1.37}$$

Donde A es la apertura del colector solar. Los valores normales de un ángulo medio de aceptación  $\theta_m$  son entre 60° y 90°. En el caso de  $\theta_m = 90^\circ$ , C<sub>g</sub>=1.

La luz reflectada en el CPC es distribuida alrededor de un tubo receptor, al que casi toda la circunferencia del tubo receptor es iluminada (Rao, 2013).



Figura 1.10 CPC bajo ángulos de incidencia diferentes (Rao, 2013).



Figura 1.11 Reactor solar CPC según Solis, 2013

### 1.7.2. Concentrador de Canal Parabólico (PTC)

Un Colector de Canal Parabólico (Parabolic Trough Collector) es un colector de media concentración donde el rango de concentración geométrica es entre 15 y 45, y la temperatura que alcanza es entre 70°C y 290°C (Echeverría, 2011). Un colector típico consta de 4 partes:

- El espejo cilindro parabólico: es un espejo en forma de curva que hace referencia a una parábola, concentra sobre s línea focal a radiación solar directa que atraviesa su plano. La superficie reflectante suele ser de plata o aluminio electro-pulido.
- El tubo receptor: consta de un tubo concéntrico donde incide la radiación global, el material suele ser de cristal para que recaigan los rayos del sol en el interior del tubo.
- Sistema de seguimiento solar: este tipo de colector aprovecha la radiación solar directa al máximo si es que hay un seguimiento mecánico automatizado, también existe el seguimiento manual solo que aquí puede existir menor eficiencia en la captación dela radiación solar directa.
- Estructura metálica: la cual sostiene el conjunto de elementos que componen al colector.

Dentro de los concentradores de canal parabólico existen dos tipos:



- Canal Parabólico de un eje

Figura 1.12 Colector Cilindro Parabólico en San José del Valle, Cádiz, España (Torresol Energy, 2010)

- Canal Parabólico de dos ejes:

Ya es considerado como colector de alta concentración. Algunos efectos adicionales respecto a la captura de energía en el PTC así como su eficiencia térmica son:

- Los espejos de este tipo de colector tienen un área de apertura grande con alta resistencia al viento, haciéndolos susceptibles a las vibraciones y por ende a la deformación de los espejos.
- Existe una parte del área de apertura que no es sombreada debido a los soportes y al tubo colector.
- El colector se encuentra a la intemperie, por lo tanto, es muy probable que los espejos no estén completamente limpios.



Figura 1.13 Colector Cilindro Parabólico de dos ejes, Plataforma Solar de Almeria, España (Estrucplan, 2015).

La concentración máxima teórica para un PTC se reduce por un factor  $\pi$  debido a que el absorbedor es cilíndrico.

El ángulo medio de aceptación  $\theta$  para un PTC está definido como el ancho del absorbedor o tubo receptor capaz de capturar toda la radiación solar. Considerando que las dimensiones de una parábola son finitas, el ángulo de borde  $\psi$  está definido como el ángulo formado por el eje de simetría del sistema y la línea que une el borde del espejo con el foco de la parábola:

$$C = \frac{\sin \psi}{\pi \sin \theta}$$
 Ec. 1.38

La concentración geométrica también puede definirse como la relación del área del concentrador y el tubo receptor. Donde el ángulo del borde se define con otro parámetro: anchura del espejo W.

$$C = \frac{A_{concentrador}}{A_{tubo\,receptor}} = \frac{WL}{\pi\,dL} = \frac{W}{\pi\,d} \qquad \text{Ec. 1.39}$$

Con la ecuación 1.39 nos dice que entre más grande sea el tamaño de los espejos, mayor cantidad de energía térmica se tendrá, por lo tanto, el rendimiento del sistema aumenta .(Rodriguez-Sanchez, D., 2015)
# 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La experimentación del presente trabajo se llevó a cabo en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM, ubicada en Ciudad Universitaria.



Figura 2.1.- La planta solar del Instituto de Ingeniería, Jardín Botánico Exterior de la UNAM.

El proceso de experimentación se dividió en dos partes y una adicional, la primera a nivel laboratorio y la segunda a nivel planta piloto (reactor solar real). Para ambas partes se utilizaron los siguientes reactivos:

Tabla 2.1 Información básica de los reactivos utilizados en la experimentación				
Reactivo	Fórmula química	Pureza	Proveedor	
Acesulfame-K	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> KNO <sub>4</sub> S	99%	Sigma	
Persulfato de Sodio	$Na_2S_2O_8$	95%	Reasol	
Dióxido de Titanio	TiO <sub>2</sub>	100%	Evonik	
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	98%	JT Baker	
Biftalato de Potasio	$K_2Cr_2O_7$	99.98%	Sigma	
Nitrato de Sodio	NaNO <sub>3</sub> -	100%	JT Baker	
Nitrito de Sodio	NaNO <sub>2</sub> -	99.5%	JT Baker	

La parte adicional es donde se realizaron pruebas diferentes a la fotocatálisis heterogénea. Se muestra en la figura 2.2 un diagrama de flujo de la metodología experimental del presente trabajo.



Figura 2.2.- Diagrama de flujo de la metodología experimental

## 2.1. Pruebas en laboratorio

La experimentación en laboratorio se llevó a cabo para encontrar un conjunto de condiciones cercanas a las óptimas para la oxidación fotocatalítica del Acesulfame K, para escalarlo entonces al Reactor Fotocatalítico Solar de Canal Parabólico, agregándose a estos ensayos de laboratorio las pruebas de fotólisis, oxidación química y una combinación de ambas.

Para esta etapa se consideró una solución de Acesulfame K a 15 mg/L y una concentración de TiO<sub>2</sub> de 0.1g/L para todas las pruebas, que se realizaron por duplicado. Se fijaron además el pH inicial y la concentración de Persulfato de Sodio, de acuerdo con un diseño experimental factorial (Tabla 2.2).

Tabla 2.2 Diseño experimental para las pruebas de laboratorio					
Persulfato		pH iı	nicial		
inicial [M]	4 7 9 12				
0	а	а	а	а	
0.0001	a, b	a, b	a, b	a, b	
0.00025	a, b	a, b	a, b	a, b	
0.0005	a, b	a, b	a, b	a, b	

Donde "a" y "b" son las repeticiones de cada prueba, teniendo un total de 28 pruebas. Estas pruebas se realizaron para conocer el comportamiento cinético del contaminante en tratamiento y ver el efecto que tiene el persulfato de sodio (agente oxidante) y el pH inicial en proceso de remoción del Acesulfame K.

La concentración de Ace K (15mg/L) se fijó con el objetivo de utilizar la menor cantidad posible de reactivo, esto con la finalidad de generar una mínima cantidad de residuos. Cabe mencionar que esta cantidad de edulcorante es la que el espectrofotómetro nos permitió tener una clara lectura de absorbancia, para ello se generó una curva de calibración que se explicará más adelante.

Previo a las concentraciones de persulfato de sodio iniciales mostradas en la tabla 2.2, se planteó una concentración más alta (7.5x10<sup>-4</sup>M), la cual al experimentar resultó no existir

diferencia comparada con una concentración de  $2.5 \times 10^{-4}$  M, por ese motivo se replanteó una concentración menor que es de  $1 \times 10^{-4}$  M.

Las pruebas en laboratorio se efectuaron bajo la irradiancia de un simulador solar Atlas SUNTEST XLS+ (Figura 2.3) en el cual se fijó el tiempo de reacción en 120 minutos con una irradiancia programada en 40 W/m<sup>2</sup>, aunque al medirla antes de las pruebas y en el plano donde se colocó el reactor, tuvo un valor promedio de 23.93 W/m<sup>2</sup>.

Se utilizó un reactor fotocatalítico tipo CPC (Compound Parabolic Collector) a pequeña escala, el cual está compuesto por un tubo Pyrex® con 25mm de diámetro exterior y 22.5 cm de largo en cada paso, con dos pasos; este reactor cuenta con unos espejos descritos por una involuta, los cuales proporcionan al tubo fotorreactor una relación de concentración geométrica de 1; así mismo, se usó una bomba sumergible Little Giant® para recircular la solución con un caudal uniforme; por último, el reactor cuenta con un recipiente de acrílico con una capacidad de 1L para poder verter la solución con el contaminante en tratamiento.



**Figura 2.3 Simulador solar Atlas SUNTEST+ utilizado en las pruebas en laboratorio** Para saber cómo fue el comportamiento de la concentración del Acesulfame K respecto al tiempo, se fueron tomando muestras de 10 ml cada una con ayuda de una jeringa y una manguera de 2 mm de diámetro interno que fue introducida al recipiente de acrílico, cómo se muestra en la Figura 2.4. El plan de muestreo se presenta en la Tabla 2.3.



Figura 2.4.- Reactor CPC a pequeña escala

Para estimar la concentración del Acesulfame K con respecto al avance de reacción se utilizó el método de espectrofotometría UV-Visible. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 (Figura 2.5), en el cual se introdujo una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Se realizó un barrido de absorbancias desde 200 a 600 nm. La absorbancia máxima del Acesulfame K se reporta en 225nm (Gan, 2014), la cual es congruente con los resultados de los barridos espectrales aquí realizados. Así, todas las lecturas para cada prueba se tomaron a esta longitud de onda.

Tabla 2.3 Cantidad de toma de muestras a diferentes condiciones ytiempo de reacción			
Muestra	Condición	Tiempo (min)	
1	Ace K (Simulador inactivo, agua en circulación)	0	
	Ace K + persulfato de sodio + dióxido de titanio		
2	(Simulador inactivo, agua en circulación)	0	
3		10	
4		20	
5		30	
6		40	
7	Simulador activo y reactor en operación.	50	
8		60	
9		80	
10		100	
11		120	



Figura 2.5.- Espectrofotómetro Shimadzu UV-1601

# 2.1.1. Curva de calibración

# Acesulfame-K

Se propusieron concentraciones de Acesulfame K para poder obtener una curva de calibración Absorbancia vs Concentración, para así conocer la variación de concentraciones del Acesulfame K en el tiempo de residencia del proceso de oxidación. Las concentraciones propuestas fueron: 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.4 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 9 mg/L, 15 mg/L y 20 mg/L . Se partió de una solución madre con concentración de 210 mg/L y un volumen de 50 mL, se hicieron diluciones, las cuales resultaron en concentraciones reales de Acesulfame K de 0.05, 0.099, 0.399, 1, 4.872, 9.009, 15.015 y 20.013 mg/L, respectivamente.

# 2.1.2. Pruebas

Se plantearon pruebas adicionales en el tratamiento de Acesulfame K: hidrólisis, fotólisis, oxidación química y una combinación de fotólisis/oxidación química. Esto con la finalidad de definir el comportamiento que tiene el edulcorante a diferentes condiciones de trabajo, es decir, que tanto afecta la presencia de un catalizador, de un agente oxidante y de la luz UV. A continuación, se describe el método de trabajo de cada una de las pruebas efectuadas.

## <u>Hidrólisis</u>

Esta prueba consistió en la preparación de una solución de Acesulfame K a 15mg/L, que se colocó en un frasco ámbar y de ella se tomó una muestra semanal, a la cual se midió la absorbancia espectral en el espectrofotómetro. Esta medición fue en un tiempo de 26 semanas.

## <u>Fotólisis</u>

La prueba de fotólisis consistió en hacer una solución de Acesulfame K a 15mg/L con un  $pH_{real}$ = 4.06 sin Persulfato de Sodio; Un litro de ésta se recirculó en el reactor CPC dentro del simulador solar Atlas SUNTEST con una irradiancia real promedio de 23.93 W/m<sup>2</sup> (en el simulador se programó a 45 W/m<sup>2</sup>) durante dos horas, tomando mediciones de 4 mL a intervalos de 10 minutos durante la primera hora y de 20 minutos durante la segunda hora.

## Oxidación química

La oxidación química se realizó con una solución de Acesulfame K a 15 mg/L y un pH de 4.06 agregando Persulfato de Sodio a  $1 \times 10^{-4}$  M; la mezcla se agregó al recipiente del reactor CPC, haciéndola circular durante dos horas, tomando muestras antes de agregar el persulfato, después de agregarlo y cada 10-20 minutos. Todo esto sin irradiarla con luz ultravioleta.

## Combinación de pruebas anteriores

Se realizó un experimento donde se combinó la prueba de oxidación química con la de fotólisis, es decir, a una solución de Acesulfame K a 15 mg/L se agregó Persulfato de Sodio a  $1 \times 10^{-4}$  M mezclando en el reactor CPC, se echó a andar el simulador solar Atlas SUNTEST donde se dejó la reacción durante dos horas.

# 2.2. Pruebas en reactor solar PTC

De acuerdo con las pruebas de laboratorio se fijaron las variables óptimas para trabajar en el Reactor Solar Parabólico (PTC). La concentración de Acesulfame K fue de 15 mg/L y la cantidad agregada de Dióxido de Titanio fue de 2 g, esto en un volumen total de 20 L.

Las pruebas se realizaron en el Reactor Solar Parabólico (Figura 2.6) ubicado en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM:



Figura 2.6.- Reactor solar parabólico de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM

El reactor solar parabólico cuenta con 12 espejos de aluminio electro-pulido Alanod® modelo MIROSUN los cuales tiene unas dimensiones de 2.52 m de apertura (esto es, de punta a punta) por 1.15 m de ancho cada uno, dando un área de apertura total de 34.776 m<sup>2</sup>. El reactor cuenta con tubos de Pyrex® con dimensiones de 25mm de diámetro exterior y 1.5mm de espesor, colocados en serie en la región focal del colector. La orientación del reactor es este-oeste y tiene un sistema de seguimiento en un eje.

La relación de concentración del reactor se obtuvo con las medidas del espejo y del tubo receptor:

Área del espejo (área de apertura):

$$252cm * 115cm = 28980 cm^2$$
 Ec. 2.1

El área de apertura del reactor que se compone de doce espejos es de 347760  $cm^2$ 

Área del tubo (área de recepción):

$$\pi * 2.5 cm * 115 cm = 903.21 cm^2$$
 de área de un tubo Ec. 2.2

Para doce tubos que tiene el reactor el área es de 10838.52  $cm^2$ 

Entonces la concentración geométrica o relación de concentración del reactor PTC es:

$$C_g = \frac{347760 \ cm^2}{1083.52 \ cm^2} = 32.0856$$
 Ec. 2.3



Figura 2.7.- Partes del Reactor solar parabólico de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM

El movimiento de los espejos parabólicos en el reactor es obtenido por medio de un sistema de seguimiento manual, el cual consiste en un motor el cual impulsa al reactor a moverse de acuerdo a la orientación este-oeste. La radiación solar se midió con un radiómetro Lutron® modelo YK35UV, el cual ayudó a captar eficientemente los rayos del sol conforme trascurrió el día, para tener la mayor radiación posible y canalizarla entonces sobre el tubo de vidrio Borosilicato (Tipo Pyrex) del fotorreactor (Figura 2.8).

El reactor cuenta con un recipiente de acrílico de una capacidad de 60L. Para la recirculación del Acesulfame K con el agente oxidante y el fotocatalizador, se empleó una bomba con una velocidad de 3250 RPM que dio un caudal medio de 12 L/min.

Las mejores concentraciones de persulfato y valor de pH encontradas en las pruebas de laboratorio fueron de pH<sub>inicial</sub>=4 y una concentración de Persulfato de Sodio de  $1 \times 10^{-4}$  M, de manera que en las pruebas con el reactor solar se abarcó un rango en cual involucra el valor de estas variables (Tabla 2.4).



Figura 2.8.- Tubos Pyrex® iluminados con la radiación concentrada.

Tabla 2.4 Diseño experimental para las pruebas en el reactor PTC solar			
Persulfato	pH inicial		
inicial [M]	3.5	4	5
0.0001	a, b	a, b	a, b
0.000175	a, b	a, b	a, b
0.00025	a, b	a, b	a, b

En este caso fueron 9 pruebas solares y cada una de ellas tuvo dos repeticiones (a, b), teniendo un total de 18 experimentos.

Las pruebas se realizaron entre las 09:00 y las 12:00 horas, se procuró que se realizaran en un día soleado ya que un colector PTC capta la radiación directa y no la difusa (tiene una relación de concentración mayor que 1). La duración de las pruebas fue entre 3 y 4 horas.

En cada prueba se tomaron muestras de acuerdo con el plan de muestreo de la Tabla 2.5.

La irradiancia solar ultravioleta A se midió a lo largo de las pruebas. De igual forma, en cambio de nubosidad durante algunas pruebas (de nublado a soleado y viceversa), se midió la irradiancia para poder obtener la energía total captada durante toda la prueba. Estas mediciones se realizaron con un radiómetro portátil marca Lutron, modelo YK35UV.

Tabla 2.5 Plan de toma de muestras			
Muestra	Muestra Condición		
	Ace K (Reactor inactivo, agua		
1	en circulación)	0	
	Ace K + persulfato de sodio +		
	dióxido de titanio (Reactor		
2	inactivo, agua en circulación)	0	
3		10	
4		20	
5		30	
6		40	
7		50	
8		60	
9	Pagator on operación	80	
10	Reactor en operación	100	
11		120	
12		150	
13		180	
14		210	
15		240	
16		270	

# **3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 3.1. Curva de calibración de Acesulfame-K

Para encontrar la absorción máxima de radiación, así como la longitud de onda del Acesulfame K (Ace K), se realizaron soluciones con concentraciones reales de 0.05 mg/L, 0.099 mg/L, 0.399 mg/L, 1 mg/L, 4.872 mg/L, 9.009 mg/L, 15.015 mg/L y 20.013 mg/L; para cada concentración se realizó un barrido de absorbancia entre 200 y 600 nm.



Figura 3.1.- Espectro de absorbancia en función de la concentración de Ace K

La longitud de onda máxima encontrada experimentalmente de Ace K es de 226 nm, similar al reportado por Zhiwei Gan en 2013 el cual es de 225 nm.

Los puntos encontrados de absorbancia a una longitud de onda de 226 nm se graficaron en función de la concentración siguiendo una tendencia lineal.

Se obtiene una R<sup>2</sup> de 0.995 dando como resultado una ecuación de línea recta:

y = 0.0483x - 0.0073 Ec. 3.1

Donde y es la absorbancia y x es la concentración de Ace K, obteniendo una ecuación de concentración en función de la absorbancia:

$$C_{ACEK} = \frac{|+0.0073|}{0.0483}$$
 Ec. 3.2



Figura 3.2.- Curva de calibración de Ace K a 226 nm

3.2. Pruebas de procesos no fotocatalíticos aplicados a Acesulfame-K

## 3.2.1. Hidrólisis

Una solución de Acesulfame K a 15.022 mg/L se sometió a hidrólisis durante 26 semanas, se colocó la solución en un frasco ámbar y se resguardó en un lugar fresco y oscuro de modo que no incidieran los rayos del sol para no alterar los resultados. La figura 3.3 representa el resultado de las hidrólisis.

El valor de la desviación estándar es de 0.2364 lo cual indica que hay variación de datos respecto al promedio de la muestra. Por lo tanto, interpretando la figura 3.3 la relación de absorbancia aumenta con el paso del tiempo, esto se justifica con la posible formación de subproductos de Acesulfame K en la solución.

En el punto 5 de la figura 3.3 se observa que el valor esta fuera de tendencia respecto a los demás puntos graficados, esto puede ser consecuencia de una lectura errónea al momento de tomar la muestra.



Figura 3.3.- Hidrólisis de Acesulfame K en un periodo de 26 semanas

# 3.2.2. Fotólisis

De acuerdo a Gan (2013) la acción de los fotones sobre la degradación de Acesulfame K tiene una eficiencia del 10%. En el presente trabajo se sometió al Ace K al proceso de fotólisis bajo la luz UV del simulador solar durante 120 minutos con una radiación constante de 23.93 W/m<sup>2</sup>. En la figura 3.4 se muestra el comportamiento de absorbancia respecto al tiempo de Ace K, en la cual no se observan picos de especies nuevas (formación de nuevas especies).



Figura 3.4.- Fotólisis de Acesulfame K (curva espectral)



Figura 3.5.- Fotólisis de Acesulfame K en simulador solar a 23.93 W/m<sup>2</sup>

De acuerdo a la figura 3.4 se tiene una absorbancia inicial de 0.5061 y una absorbancia final del proceso de 0.4272, teniendo una disminución muy baja (~16%). En la figura 3.5 se observa que la concentración de Ace K disminuyó de manera lenta y constante, obteniendo una eficiencia del 15.59%, valor no muy alejado de los reportados por Gan (2013). Con lo mencionado anteriormente se concluye que la fotólisis no es un método de oxidación eficiente para oxidar a la molécula orgánica ya que el rendimiento es por debajo del 16%.

## 3.2.3. Oxidación química de Acesulfame-K

Se realizó una prueba para conocer el alcance que tiene el persulfato de sodio como agente oxidante sobre el Ace K, ya que este oxidante es uno de los más conocidos por su alto grado de oxidación que tiene sobre moléculas orgánicas. Se agregó una concentración de persulfato de sodio de  $1 \times 10^{-4}$  M a un 1 L de solución de Ace K a 15.0135 mg/L se mantuvo en agitación durante 120 minutos y se fue tomando muestras para conocer el comportamiento de la concentración del Ace K.



Figura 3.6.- Comportamiento de la concentración de Ace K en presencia exclusiva de persulfato de sodio

Con base en la figura 3.6, se observa que la concentración de Ace K tuvo una disminución muy limitada, hablando numéricamente solo se oxidó el 6.65%.

En la figura 3.6 también se observa un salto de concentración en el segundo punto, esto es porque se agregó el persulfato de sodio y la longitud de onda de 226 se suman las absorbancias tanto del Ace K como del oxidante.

# 3.2.4. Combinación de oxidación química con fotólisis

Se hizo una combinación experimental de fotólisis y oxidación química para conocer el comportamiento que tiene el Acesulfame K con un oxidante y los fotones de la luz UV. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Tabla 3.1. Condiciones de operación de fotólisiscon oxidación química de Acesulfame K			
C <sub>Ace K</sub> (mg/L)	15.0135		
C <sub>persulfato</sub> (M)	1x10 <sup>-4</sup>		
pH <sub>inicial</sub>	4		
Irradiancia (W/m <sup>2</sup> )	23.93		
Tiempo de reacción (min) 120			



Figura 3.7-. Acesulfame K en proceso de combinación de fotólisis y oxidación química

En términos de concentración el Acesulfame K inició con una concentración de 15.0135 mg/L y terminó con una concentración de 8.4059 mg/L, es decir se oxidó el 56%. Teniendo una eficiencia más alta que la obtenida por la suma de los dos procesos por separado, y se determina que la combinación de estos dos procesos es sinérgica para la oxidación de Acesulfame K.

Lo anterior se atribuye a que cuando el persulfato de sodio entra en contacto con el agua, la molécula libera iones sulfatos los cuales son oxidantes, y con ayuda de los fotones son trasformados a radicales sulfato que oxidan también a la molécula de Acesulfame K.

3.3. Fotocatálisis heterogénea en el simulador solar

La parte experimental aplicando fotocatálisis heterogénea se dividió en dos secciones: la primera parte es utilizando el simulador solar en la cual se propuso diferentes pH's a una concentración de Acesulfame K fija, así como persulfato de sodio y dióxido de titanio; y la segunda parte con las condiciones óptimas encontradas con el simulador solar se definieron los valores de pH y concentración de persulfato de sodio para trabajar con el reactor solar PTC.

Se efectuó entonces la oxidación fotocatalítica de Acesulfame K en el simulador solar con diferentes pH's: 4, 7, 9 y 12 a tres concentraciones de persulfato de sodio:  $1 \times 10^{-4}$  M,  $2.5 \times 10^{-4}$  M y  $5 \times 10^{-4}$  M bajo las siguientes condiciones de trabajo:

Tabla 3.2. Condiciones de trabajo en el simulador solar aplicando fotocatálisis heterogénea			
$C_{Ace K}$ (mg/L)	15.035		
$M_{TiO_2}(g)$	1		
Irradiancia (W/m <sup>2</sup> )	23.93		
Tiempo de reacción (min)	120		
Volumen (L)	1		
Área expuesta a la irradiancia 0.0824			
$(m^2)$			

La energía que se concentró en el reactor se expresa en términos de energía acumulada:

$$Q_{uv} = \frac{(G_{uv})(A_r)\theta}{V_T} \qquad \text{Ec. 3.3}$$

Donde:

 $Q_{uv}$ = es la energía acumulada en el reactor por volumen [kJ/L]

 $\theta$ = tiempo de reacción [s]

 $G_{uv}$  = es la irradiancia [W/m<sup>2</sup>]

 $A_r$  = es el área expuesta a la irradiancia [m<sup>2</sup>]

 $V_T$  = es el volumen total de la solución de Ace K [L]

Para determinar la eficiencia de la remoción de Acesulfame K en las pruebas con el simulador solar se realizó un ajuste exponencial en las gráficas de "Abs/Abs<sub>o</sub> vs  $Q_{uv}$ " utilizando el programa Origin Pro 8®, donde se toma un valor de energía acumulada puntual el cual se define cuando la relación de absorbancia comienza a ser constante, utilizando la siguiente ecuación:

$$y = A1 + exp\left(\frac{-x}{t_1}\right) + y0$$
 Ec. 3.4

Donde:

 $y = Abs/Abs_0$ 

A1= Coeficiente dado por el programa Origin Pro 8®

x= Valor puntual de energía acumulada (6000 J/L en este caso)

t1= Coeficiente dado por el programa Origin Pro 8®

y0= Coeficiente dado por el programa Origin Pro 8®

Ta	Tabla 3.3. Valores de coeficientes del ajuste exponencial aplicado a las pruebas						
	del simulador solar						
pН	Persulfato inicial (M)	A1	t1	y0	$\mathbf{r}^2$		
	0.0001	0.8180	847.5299	0.1854	0.9731		
4	0.00025	0.9068	732.9627	0.0955	0.9890		
	0.0005	0.8781	837.6091	0.1250	0.9911		
	0.0001	0.4802	2688.8225	0.4924	0.9444		
7	0.00025	1.0129	4468.7267	0.0060	0.9798		
	0.0005	0.9199	4121.9989	0.1021	0.0046		
	0.0001	0.8653	4612.5468	0.1870	0.9755		
9	0.00025	0.8212	1708.8898	0.1789	0.9725		
	0.0005	0.8551	2610.0831	0.1698	0.9933		
	0.0001	0.1605	4597.3335	0.8402	0.9905		
12	0.00025	0.3069	12436.3705	0.7149	0.9549		
	0.0005	0.2712	4316.9923	0.7185	0.9807		

En la figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos de la fotocatálisis del Acesulfame K a un pH de 4 a diferentes concentraciones de persulfato de sodio. Se puede observar que la variación de oxidación de Acesulfame K a las diferentes concentraciones del oxidante es muy pequeña; En términos de porcentaje de remoción se obtuvo 90.42% a una concentración de  $2.5 \times 10^{-4}$  M no variando mucho a una concentración de  $5 \times 10^{-4}$  M con un porcentaje de 87.43%. En términos de concentración de persulfato de sodio se agrega el doble de reactivo y la diferencia de remoción es de 2.99%. No obstante, considerando la concentración más baja de oxidante, se obtiene un porcentaje de remoción de 81.39%. este porcentaje no es muy alejado del más alto encontrado en esta prueba de oxidación, por lo que se considera lo siguiente: a una concentración de 1 $\times 10^{-4}$ M se obtiene una remoción arriba del 80%, por lo que se considera la condición más óptima para este pH tomando en cuenta el consumo bajo de oxidante.



Figura 3.8.- Oxidación fotocatalítica de Ace K a pH 4

En la figura 3.9 se observa el comportamiento que tuvo el Acesulfame K a un pH neutro. Las eficiencias obtenidas en esta prueba son bajas para los tres casos de concentración de persulfato. El porcentaje de remoción a esta condición de pH tiene una similitud respecto a pH 4, la eficiencia más alta se dio a una concentración de oxidante de  $2.5 \times 10^{-4}$  M con un valor de 72.95%.



Figura 3.9.- Oxidación fotocatalítica de Ace K a pH neutro

A un pH de 9 (figura 3.10) la remoción de Acesulfame K en las condiciones mencionadas en la tabla 3.2, es hasta del 79.66% a una concentración de persulfato de sodio de  $2.5 \times 10^{-4}$  M, es decir a una cantidad media de oxidante se obtiene una alta oxidación.

En la figura 3.11 se muestra el comportamiento del Acesulfame K agregando persulfato a diferentes concentraciones. Se observa que a un pH extremadamente básico la oxidación de Acesulfame K es muy baja.



Figura 3.10.- Oxidación fotocatalítica de Ace K a pH 9



Figura 3.11.- Oxidación fotocatalítica de Ace K a pH 12

Se observa que la eficiencia más alta se obtiene a un pH ácido. Respecto a la concentración de persulfato a pH 4 hay muy poca diferencia entre las eficiencias a una concentración de 2.5x10<sup>-4</sup> M y 5x10<sup>-4</sup> M, es decir utilizando el doble de concentración de persulfato se obtiene una eficiencia muy similar, por lo que se define la concentración de oxidante más eficiente para el proceso de oxidación de Acesulfame K es entre 1x10<sup>-4</sup> M y 2.5x10<sup>-4</sup> M puesto que la diferencia de eficiencias de ambos valores no rebasa el 10%.

Con lo anterior se define que el valor de pH óptimo para la oxidación de Acesulfame K es de 4 y la concentración más eficiente de oxidante es entre  $1 \times 10^{-4}$  M y  $2.5 \times 10^{-4}$  M.

Tabla 3.4 Eficiencias de la oxidación de Acesulfame K a diferentes pH's y concentraciones de oxidante inicial para una dosis de 6000 J/L			
рН	Persulfato inicial (M)	Eficiencia (%)	
	0.0001	81.40	
	0.00025	90.42	
4	0.0005	87.43	
	0.0001	45.60	
	0.00025	72.95	
7	0.0005	68.33	
	0.0001	57.74	
	0.00025	79.66	
9	0.0005	74.44	
	0.0001	11.63	
	0.00025	9.57	
12	0.0005	21.39	

En términos de pH se observa en los cuatro casos que hay una variación significativa de un pH ácido a un pH básico. El punto de carga cero (PZC) del TiO<sub>2</sub> que es de 6.23 según Preočranin (2006), nos dice que es el valor de pH donde la carga superficial de la molécula es igual a cero, por ende, a pH's ácidos la carga es positiva (adsorbe aniones) y a pH's básicos tiene carga negativa (adsorbe cationes).

De acuerdo a la figura 3.12 el Acesulfame K a un valor de pH por debajo de 2 permanece en su forma catiónica y por encima de ese valor permanece en su forma aniónica; de acuerdo con el PZC del catalizador que es de 6.23, en un rango de 2 a 6.23 la remoción de Acesulfame K se debería de ver favorecida debido a la atracción de cargas que hay entre el Acesulfame K y el catalizador, confirmando esta teoría con los resultados experimentales y como se muestra en la tabla 3.4, donde se obtiene las eficiencias más altas a un pH de 4 (dentro del rango) respecto a los demás pH's. Cabe mencionar que el segundo lugar de eficiencias más altas es a un pH de 9, de acuerdo con lo mencionado anteriormente, debería ser lo contrario, que fuese más bajo ya que la carga superficial del TiO<sub>2</sub> y la carga del Acesulfame K son negativas por lo que debería de haber repulsión y como consecuencia una remoción del contaminante casi nula; ocurriendo lo contrario este fenómeno se puede explicar con la presencia del oxidante, ya que este en contacto con el agua se libera iones sulfatos y estos llevan a cabo la oxidación de Acesulfame K del medio.



Figura 3.12.- Escala lineal de pH del Acesulfame K y el TiO<sub>2</sub>

# 3.3.1. Cinética química de la fotocatálisis heterogénea en el simulador solar

Para cada prueba en el simulador solar se obtiene la cinética de la reacción de oxidación del Acesulfame K, para ello se siguió el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) en el cual suponemos una reacción de pseudo-primer orden (Figura 3.13).

Donde el valor de la constante aparente ( $k_{app}$ ) (por ser de pseudo-orden 1) es igual a la pendiente de la ecuación  $k_{app}$ = 1.9339\*10<sup>-4</sup> L/J.

Para poder obtener las constantes aparentes de cada prueba, el comportamiento de cada reacción se dividió en dos secciones, la primera es donde la degradación de Acesulfame K es notoria, es decir cuando la relación de Abs/Abs<sub>o</sub> disminuye de manera rápida; y la segunda es donde esta relación de absorbancia es constante. Esto se atribuye al número de datos tomados para el cálculo de la k´<sub>app</sub>, como se puede observar en la tabla 3.5 el rango de datos tomados va desde 3 hasta 9, esto quiere decir que la rapidez de reacción para cada prueba a diferentes condiciones de pH y concentración de oxidante es diferente.

Aun con la diferencia de datos que hay entre cada prueba, se aprecia que la variación de las constantes hablando en términos de prueba a ciertas condiciones y su respectiva repetición no hay variación, como ejemplo el caso de que a un pH de 7 y una concentración de persulfato de sodio de  $2.5 \times 10^{-4}$  M la prueba y su repetición resultó una k´<sub>app</sub> de 0.0002.



Figura 3.13.- Gráfica de la cinética de pseudo-primer orden según L-H para la prueba a pH 9 y una concentración de persulfato de sodio de 1\*10<sup>-4</sup> M

Tabla 3.5 Constantes cinéticas de las pruebas					
realizadas en el simulador solar					
Ph	Persulfato	Número de	k´app (L/J)		
	inicial	datos			
	(M)				
4	0.0001	4	0.0003		
	0.0001	3	0.0011		
	0.00025	4	0.0009		
	0.00025	3	0.001		
	0.0005	3	0.0009		
	0.0005	4	0.0007		
7	0.0001	n/a*	n/a*		
	0.0001	6	0.0001		
	0.00025	5	0.0002		
	0.00025	4	0.0002		
	0.0005	4	0.0001		
	0.0005	6	0.0003		
9	0.0001	6	0.0002		
	0.0001	8	0.0001		
	0.00025	6	0.0003		
	0.00025	5	0.0003		
	0.0005	3	0.0011		
	0.0005	8	0.0002		
12	0.0001	6	0.00005		
	0.0001	3	0.00004		
	0.00025	9	0.000006		
	0.00025	8	0.000003		
	0.0005	3	0.00005		
	0.0005	5	0.00005		

\*No se calcula  $k'_{app}$  debido a que durante la experimentación hubo error en lectura de muestras de esta prueba por lo tanto no se tienen valores reales de Absorbancia.

# 3.3.2. Análisis estadístico de las pruebas realizadas con el simulador solar

# 3.3.2.1. Análisis de varianza (ANOVA)

El análisis de varianza es un método estadístico el cual nos indica si la media de dos o más variables son diferentes o no. En este proyecto se utiliza un ANOVA de dos vías es decir son dos variables las que vamos a relacionar entre sí. Para llevar a cabo el análisis estadístico se

utiliza el programa Origin Pro8<sup>®</sup>. Se realiza el análisis a dos factores los cuales nos indican el resultado final de las pruebas realizadas: la eficiencia de remoción del contaminante en cuestión y la constante cinética de reacción.

En la tabla 3.6 (Eficiencia de remoción) y tabla 3.7 (Constante cinética de reacción) se presentan los resultados del ANOVA, el cual interpretando estos valores el coeficiente F nos indica que diferencia hay entre la media poblacional del factor en cuestión, entre más alejado de 1 resulte, la diferencia entre la media poblacional será mayor; en este caso es el factor A (pH) y factor B (Concentración de persulfato):

Tabla 3.6. Resultados del Análisis de Varianza para la eficiencia de remoción					
Suma de cuadrados Coeficiente F Coeficiente P					
рН	18407.8246	46.2745	7.1809*10 <sup>-7</sup>		
[Persulfato]	1053.2484	3.9716	0.0475		
Interacción 667.0408 0.8384 0.5635					

Para el caso de eficiencia de remoción el coeficiente F nos indica que en términos de pH existe una diferencia alta para cada valor, es decir que, a pH de 4, 7, 9 y 12 no se obtiene una eficiencia similar. Caso igual para la concentración de persulfato, donde el coeficiente F es diferente de 1, nos dice que a diferentes concentraciones de persulfato de sodio si existe diferencia en el resultado de la eficiencia de remoción.

Tabla 3.7. Resultados del Análisis de Varianza para la constante cinética					
	Suma de cuadradosCoeficiente FCoeficiente P				
рН	$2.0605*10^{-6}$	9.7481	0.0019		
[Persulfato]	1.1193*10 <sup>-7</sup>	0.7943	0.4762		
Interacción	2.1319*10 <sup>-7</sup>	0.5043	0.7931		

En el caso de la k´<sub>app</sub> se obtuvo que al modificar el pH si se obtiene una diferencia de constante cinética es decir que la media poblacional si son significativamente diferentes. Caso contrario del factor persulfato de sodio, donde con un coeficiente de 0.7943 (menor a 1) nos dice que aun cambiando la concentración del oxidante la constante cinética no tiene una diferencia significativa.

# 3.3.2.2. Pruebas estadísticas (Post Hoc)

Una vez definida la variabilidad de los factores A y B gracias al análisis de varianza, se procede a identificar las medias que difieren, esto se realiza con las pruebas estadísticas mejor conocida como Post Hoc; existen diversas pruebas las cuales nos da el programa Origin Pro8®, en este proyecto nos enfocamos para ambos casos (Eficiencia y Constante cinética) en dos pruebas: Bonferroni Test, Scheff Test. el valor de significancia es el que nos dice si hay diferencia o no entre cada valor de pH o concentración de persulfato de sodio según aplique.

Tabla 3.8. Resultados de la Prueba Bonferroni para eficiencia de remoción (factor pH)					
pН	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia	
7-4	-3.5490	0.0240	0.05	1	
9-4	-2.3726	0.2114	0.05	0	
9-7	1.1765	1	0.05	0	
12-4	-11.1299	6.6806*10 <sup>-7</sup>	0.05	1	
12-7	-7.5809	3.8963*10 <sup>-5</sup>	0.05	1	
12-9	-8.7574	8.8321*10 <sup>-6</sup>	0.05	1	

Tabla 3.9. Resultados de la Prueba Scheffe para eficiencia de remoción (factor pH)					
pН	<b>Coeficiente F</b>	Probabilidad	Alfa	Significancia	
7-4	4.1986	0.0301	0.05	1	
9-4	1.8763	0.1874	0.05	0	
9-7	0.4614	0.7144	0.05	0	
12-4	41.2920	1.3378*10 <sup>-6</sup>	0.05	1	
12-7	19.1568	7.1899*10 <sup>-5</sup>	0.05	1	
12-9	25.5641	1.6914*10 <sup>-5</sup>	0.05	1	

La tabla 3.8 nos dice si entre los diferentes pH's propuestos hay diferencia respecto a la eficiencia de degradación del Acesulfame K, resulta que sometiendo la prueba a un pH de 4 hay significancia respecto a un pH de 7, esto se puede comprobar con las eficiencias obtenidas en cada condición, es decir a un pH de 4 las eficiencias que se obtuvieron fueron arriba del 80%, mientras que a un pH de 7 no rebasaron el 75%. Lo anterior aplica en la comparación de pH 12 respecto a los demás pH's propuestos, pues en esta condición la eficiencia más alta que se obtuvo fue del 21.39%. Hablando de pH de 4 se observa que el valor de significancia es 0, esto es porque las eficiencias que se obtuvieron son cercanas, por

ello es que no afecta la eficiencia si se somete al sistema a un pH de 4 o un pH de 9. Lo mismo aplica en la comparación de pH de 9 a un pH de 7, ya que la significancia es igual a 0 solo que, en este caso, analizando los valores de eficiencias, hay más diferencia de remoción.

En la tabla 3.9 se presentan los resultados de Scheffe Test teniendo el mismo valor de significancia comparado con Bonferroni Test; podemos verificar el resultado de significancia de Scheffe Test con el valor del coeficiente F, a pH de 4 y pH de 9 el coeficiente F es igual a 1.8763 el cual es muy cercano a 1 por lo tanto no hay diferencia alguna si se somete el sistema a pH de 9 o pH de 4; el mismo caso para las condiciones de pH 9 y pH 7 donde el coeficiente F es igual a 0.4614, por lo tanto no hay significancia alguna.

Tabla 3.10. Resultados de la Prueba Bonferroni para eficiencia de remoción (factor Concentración de persulfato)					
[Persulfato]	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia	
0.00025-0.0001	2.5526	0.0761	0.05	0	
0.0005-0.0001	2.3111	0.1182	0.05	0	
0.0005-0.00025	-0.2414	1	0.05	0	

Tabla 3.11. Resultados de la Prueba Scheffe para eficiencia de remoción (factorConcentración de persulfato)					
[Persulfato]	<b>Coeficiente F</b>	Probabilidad	Alfa	Significancia	
0.00025-0.0001	3.2577	0.0741	0.05	0	
0.0005-0.0001	2.6706	0.1098	0.05	0	
0.0005-0.00025	0.0291	0.9714	0.05	0	

En las tablas 3.10 y 3.11 se muestra la comparación que hay entre la concentración de persulfato de sodio, donde en ambos casos (Bonferroni test y Scheffe test) nos dice que a concentración baja media y alta de oxidante no hay significancia alguna, por lo que si se agrega una concentración de 0.0001 M y 0.0005 M la eficiencia no se ve afectada, esto nos indica que se puede llevar a cabo la oxidación y se obtiene una eficiencia alta a consumir una cantidad menor de oxidante.

Las pruebas Post hoc también se aplicaron a la constante cinética de la reacción de oxidación de Acesulfame K, donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3.12. Resultados de la Prueba Bonferroni para constante cinética (factor pH)				
pН	Coeficiente F	Probabilidad	Alfa	Significancia
7-4	-3.9610	0.0134	0.05	1
9-4	-2.9363	0.0812	0.05	0
9-7	1.1614	1	0.05	0
12-4	-5.1127	0.0020	0.05	1
12-7	-0.9135	1	0.05	0
12-9	-2.1761	0.3133	0.05	0

Tabla 3.13. Resultados de la Prueba Scheffe para constante cinética (factor pH)					
pН	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia	
7-4	-3.9610	0.0134	0.05	1	
9-4	-2.9363	0.0812	0.05	0	
9-7	1.1614	1	0.05	0	
12-4	-5.1127	0.0020	0.05	1	
12-7	-0.9135	1	0.05	0	
12-9	-2.1761	0.3133	0.05	0	

Para ambas pruebas se obtuvo un resultado de significancia igual. A un pH de 4 y 7 resulta tener diferencia hablando en términos de contante cinética, es decir, si se usa un pH de 4 la constante cinética entre 0.0003 y 0.0011 y a un pH de 7 no rebasa de 0.0003. Caso similar de pH 12 y pH 4 donde a pH 12 las constantes obtenidas son por debajo de 0.000006, es decir una gran diferencia de unidades respecto a pH de 4. Ahora para el caso de significancia igual a 0, se observa que comparando los pH's de 9-4, 9-7, 12-7 y 12-9 los valores en su mayoría de las constantes no son extremadamente diferentes, aunque hablando de unidades si llegan a diferir algunas pruebas con otras.

Tabla 3.14. Resultados de la Prueba Bonferroni para constante cinética (factorConcentración de persulfato)					
[Persulfato]	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia	
0.00025-0.0001	0.6815	1	0.05	0	
0.0005-0.0001	1.1283	0.8496	0.05	0	
0.0005-0.00025	0.4624	1	0.05	0	

Tabla 3.15. Resultados de la Prueba Scheffe para constante cinética (factor Concentración de persulfato)					
[Persulfato]	[Persulfato] Coeficiente F Probabilidad Alfa Significancia				
0.00025-0.0001	0.2322	0.7966	0.05	0	
0.0005-0.0001	0.6365	0.5476	0.05	0	
0.0005-0.00025	0.1069	0.8996	0.05	0	

Donde resulta que, para ambas pruebas, el factor en cuestión, que es el persulfato de sodio no hay diferencia en la constante cinética al agregar una concentración mayor o una concentración menor, en términos estadísticos es más conveniente por ahorro de costos agregar una concentración de 0.0001 M de persulfato de sodio.

# 3.4. Fotocatálisis heterogénea solar en el reactor solar PTC

Una vez experimentando en el laboratorio, se encontraron las condiciones óptimas para la degradación de Acesulfame K, para ello se plantearon valores de pH (3.5, 4 y 5) y concentración de persulfato de sodio (1x10<sup>-4</sup> M, 1.75x10<sup>-4</sup> M y 2.5x10<sup>-4</sup> M). Estas pruebas se llevaron a cabo en el reactor solar PTC (Parabolic Trough Collector- Colector de Canal Parabólico) ubicado en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM. El periodo de experimentación fue de agosto a noviembre del año 2015.

Con ayuda del radiómetro marca Lutron® modelo YK35UV se pudo medir la radiación solar para las pruebas, en donde en términos de energía acumulada, la radiación es variable, debido a la interferencia de nubes en cada prueba realizada.

La ecuación general de radiación captada en el tubo es:

$$G_{UV,tubo} = G_{UVdifusa} + G_{UVdirecta}$$
 Ec. 3.5

Donde

 $G_{UV difusa}$  = la radiación captada directamente por el radiómetro [W/m<sup>2</sup>]

 $G_{UVdirecta}$  = la radiación que incide sobre los espejos del reactor al tubo [W/m<sup>2</sup>]

Para obtener la energía acumulada durante las pruebas, se considera que esta no es constante (interferencia de nubes) para ello, se utilizó el programa Origin Pro8® integrando todos los valores de la radiación de cada una de las pruebas:

$$\int_0^t G_{UV,tubo} dt = E_{UV,tubo}$$
 Ec. 3.6

Donde  $E_{UV,tubo}$  es la energía acumulada en términos de J/m<sup>2</sup>

# Condiciones soleadas:

$$G_{UV,tubo} = RC_g * \eta_o * G_{UVespejos}$$
 Ec. 3.7

Donde

 $RC_g =$  la relación de concentración geométrica ( $\frac{\acute{A}readelespejo}{\acute{A}readeltubo}$ )

 $\eta_o$  = es la eficiencia óptica de los espejos del colector (Almanza, 2003)

 $G_{UVespejos}$  = la irradiancia leída en el radiómetro

Para obtener la energía acumulada por unida de volumen se utilizó la ecuación 3.8:

$$Q_{UV} = \frac{E_{uv,tubo} * A_{tubo}}{V_{total}}$$
 Ec. 3.8

# > Condiciones nubladas:

La irradiancia en condiciones nubladas es:

$$G_{UV,tubo} = G_{UVespejos}$$
 Ec. 3.9

La ecuación 3.8 nos dice que en condiciones nubladas la irradiancia que incide directamente al tubo es la irradiancia que nos marca el radiómetro, esto es porque con la presencia de nubes no existe radiación que incida en los espejos.

Los parámetros utilizados en las ecuaciones mencionadas anteriormente se plasman en la tabla 3.16:

Tabla 3.16. Parámetros utilizados en el cálculo de la energía acumulada para las pruebas en el reactor solar PTC			
V <sub>total</sub> [L] 20			
34.776			
1.0838			
32.08			
0.1739			

Cada prueba del reactor solar PTC se realizó por duplicado. Para obtener la eficiencia de la reacción de oxidación de Ace K en cada prueba, se realizó el procedimiento de ajuste exponencial aplicado a las pruebas en el simulador solar, el objetivo es tener una uniformidad en las lecturas, descartando errores al momento de leer la muestra en el espectrofotómetro. Las siguientes gráficas representan el comportamiento de la reacción de oxidación de la molécula de Ace K a diferentes concentraciones y diferentes pH´s de la solución.



Figura 3.14.- Reacción fotocatalítica del Ace K en el reactor solar PTC a pH 3.5



Figura 3.15.- Reacción fotocatalítica del Ace K en el reactor solar PTC a pH 4



Figura 3.16.- Reacción fotocatalítica del Ace K en el reactor solar PTC a pH 5

Las eficiencias de remoción obtenidas en el reactor solar PTC a un pH de 3.5 (Figura 3.14) alcanzaron hasta el 55.10%. Se puede observar que a una concentración de persulfato de  $2.5 \times 10^{-4}$  M es donde se obtiene la eficiencia más alta, no muy alejado de la concentración de  $1 \times 10^{-4}$  M donde el valor es de 52.10%, se usa más del doble de concentración de persulfato para obtener una diferencia de eficiencias apenas del 3%.

Para el caso de un pH de 4 (Figura 3.15), las eficiencias alcanzadas fueron hasta del 53.78% similar al experimentado con un pH de 3.5, en este caso, la eficiencia más alta encontrada fue utilizando una concentración de persulfato de  $1 \times 10^{-4}$  M, en segundo lugar, la eficiencia más alta es de 52.59% con una concentración de persulfato de  $1.75 \times 10^{-4}$  M, es decir, el agregar una cantidad de persulfato mínima se alcanza la mayor eficiencia; con una concentración de persulfato de 39.46%.

Caso contario a un pH de 5 (Figura 3.16), la mayor eficiencia obtenida fue de 52.25% con una concentración de oxidante de  $2.5 \times 10^{-4}$  M, a diferencia de una concentración menor de persulfato ( $1 \times 10^{-4}$  M) en la cual se obtuvo una eficiencia de remoción de hasta 41.71%; este caso es muy peculiar ya que el comportamiento de la reacción hablando de eficiencias es distinto a los dos mencionados anteriormente.

Comparando con los resultados de las pruebas en el simulador solar, se observa que, a un pH neutro, las eficiencias son menores; este fenómeno ocurrió con el reactor solar PTC ya que las eficiencias menores fueron a un pH 5 cercano al pH neutro.

En las figuras 3.14, 3.15 y 3.64 se observa el comportamiento que tuvo la oxidación de Ace K a diferentes condiciones; cabe mencionar que entre las pruebas y su repetición existió diferencia de porcentaje de remoción, esto puede ser debido al cambio climático que se presentaron en los días de experimentación.

Otro punto a tratar es acerca de los tiempos de reacción, para estas pruebas, se observa que la reacción de oxidación fue muy rápida, es decir la oxidación se llevó a cabo entre los 15 y 20 minutos de reacción, pasando ese tiempo, la absorbancia es relativamente constante. Por ello es que el punto de energía a tomar para todas las pruebas fue de 18 kJ/L puesto que, en todos los casos, la reacción fue rápida y a valores de energía acumulada mayores, la

concentración se mantuvo constante. En los tres casos de pH´s propuestos el porcentaje de remoción más alto se dio arriba del 50%, ya considerando las pruebas particularmente, las eficiencias más altas se dieron a un pH de 3.5.

Tabla 3.17 Eficiencias de la oxidación de Acesulfame K a diferentes pH´s y concentraciones de oxidante inicial para una dosis de 18 kJ/L en el reactor solar PTC				
рН	Persulfato inicial (M)	Eficiencia (%)		
	0.0001	52.10		
	0.0001	37.28		
35	0.000175	46.06		
5.5	0.000175	37.90		
	0.00025	55.10		
	0.00025	38.69		
	0.0001	53.78		
	0.0001	36.97		
4	0.000175	52.59		
+	0.000175	35.88		
	0.00025	39.46		
	0.00025	37.32		
	0.0001	41.71		
	0.0001	33.07		
5	0.000175	45.53		
5	0.000175	31.17		
	0.00025	52.25		
	0.00025	35.92		

# 3.4.1. Cinética química de la fotocatálisis heterogénea en el reactor solar PTC

Al igual que en las pruebas en el simulador solar, se utilizó el modelo de L-H para las pruebas en el reactor PTC, obteniendo los siguientes valores de  $k'_{app}$  mostrados en la tabla 3.18.

Se puede observar en la tabla 3.18 las constantes cinéticas resultantes de las pruebas en el reactor solar PTC, los valores de las constantes son muy similares, esto quiere decir que, en las diferentes condiciones de trabajo, el ajuste cinético de la oxidación de Ace K es de pseudo-primer orden. Para todas las pruebas en el reactor solar, los puntos tratados para la cinética fueron de 3 a 4 valores, esto es porque en general, la reacción fue muy rápida y el valor máximo de energía necesaria para la oxidación de Ace K fue hasta 25 kJ/L.
Tabla 3.18 Constantes cinéticas de las pruebas   realizadas en el reactor solar PTC					
nH	Porsulfato	Númoro			
hu	inicial (M)	de datos	K app (L/KJ)		
3.5	0.0001	5	0.3908		
3.5	0.0001	3	0.0502		
3.5	0.000175	3	0.0658		
3.5	0.000175	3	0.0724		
3.5	0.00025	4	0.6396		
3.5	0.00025	3	0.0646		
4	0.0001	4	0.0457		
4	0.0001	3	0.0413		
4	0.000175	4	0.3588		
4	0.000175	3	0.038		
4	0.00025	3	0.0523		
4	0.00025	3	0.0404		
5	0.0001	3	0.0467		
5	0.0001	3	0.0354		
5	0.000175	3	0.0582		
5	0.000175	3	0.0268		
5	0.00025	3	0.0712		
5	0.00025	3	0.0359		

Con un pH de 3.5 y una concentración de oxidante de  $2.5 \times 10^{-4}$  M se reporta una constante cinética de hasta 0.6396 L/kJ, este valor, es el más alto de k<sub>'app</sub> puesto que la reacción fue muy rápida, se volvió constante es decir ya no hubo oxidación de la molécula en un valor de energía acumulada de 18.06 kJ/L.

A un pH de 4 y una concentración de persulfato de  $1.75 \times 10^{-4}$  M se obtuvo una constante de 0.3588 L/kJ, este valor es uno de los reportados experimentalmente más altos, ya que la relación de Abs/Abs<sub>o</sub> se vuelve constante en un valor de energía acumulada de 9.52 kJ/L. el mismo caso para un pH de 3.5 y una concentración de oxidante de  $1 \times 10^{-4}$  M donde la k<sub>app</sub> obtenida fue de 0.3908 L/kJ.

Cabe mencionar que, al tener un valor de constante cinética alto, es decir donde la reacción fue rápida, no significa que se obtiene una eficiencia mayor.

3.4.2. Análisis estadístico de las pruebas realizadas con el reactor solar PTC

### 3.4.2.1. Análisis de varianza

En las tablas 3.19 y 3.20 se muestra el resultado del análisis de varianza para la eficiencia de remoción y la constante cinética, el cual nos da como resultado que para los dos casos no hay significancia entre los factores de pH y concentración de persulfato de sodio, es decir con los valores reportados experimentalmente de eficiencia no influye el pH inicial que tenga la solución así como que concentración de persulfato inicial se agregue, la eficiencia que se obtenga será no significativa si es un pH de 3.5 o un pH de 5 o si es una concentración de 1x10<sup>-4</sup> M o una de  $2.5x10^{-4}$  M; lo mismo aplica para la constante cinética de reacción, hablando estadísticamente la diferencia de valores de la k<sub>app</sub> es insignificante en las condiciones que se someta a la fotocatálisis heterogénea.

Tabla 3.19. Resultados del ANOVA para la eficiencia de remoción						
Suma de cuadrados   Coeficiente F   Coeficiente P						
рН	63.6975	0.3433	0.7183			
[Persulfato]	7.8042	0.04206	0.959			
Interacción	124.9486	0.3367	0.8466			

Tabla 3.20. Resultados del ANOVA para la constante cinética							
	Suma de cuadradosCoeficiente FCoeficiente P						
рН	0.0894	1.4577	0.2829				
[Persulfato]	0.0093	0.1514	0.8617				
Interacción	0.1025	0.8357	0.5356				

### 3.4.2.2. Pruebas estadísticas (Post-Hoc)

Se realizaron unas pruebas estadísticas, las cuales nos hablan de la significancia de los valores de cada condición a la que se sometió la fotocatálisis heterogénea solar, una de las pruebas realizadas es la de Bonferroni, Scheffe, Tukey, Sidak, Fisher y Bonholm. Estas pruebas resultaron dar el mismo valor de significancia para los dos casos generales: Eficiencia de remoción y constante cinética. En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para la prueba de Fisher:

Tabla 3.21. Resultados de la Prueba Fisher para eficiencia de remoción (factor pH)						
pН	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia		
4-3.5	-0.3334	0.7465	0.05	0		
5-3.5	-0.8237	0.4314	0.05	0		
5-4	-0.4903	0.6357	0.05	0		

Tabla 3.22. Resultados de la Prueba Fisher para eficiencia de remoción (factor Concentración de persulfato)							
[Persulfato] Valor de t Probabilidad Alfa Significance							
0.000175-0.0001	-0.1732	0.8664	0.05	0			
0.00025-0.0001	-0.1149	0.9110	0.05	0			
0.00025-0.000175	-0.2801	0.7798	0.05	0			

El valor de significancia para los dos factores en cuestión es 0, esto quiere decir que, en términos de eficiencia, no hay significancia si se somete la solución a un pH de 3.5 o a un pH 5, de igual manera para la concentración de persulfato de sodio, la significancia es igual a 0, por lo que el agregar una concentración de oxidante menor la eficiencia no se ve afectada si se agrega una concentración mayor  $(2.5 \times 10^{-4} \text{ M})$ .

Tabla 3.23. Resultados de la Prueba Fisher para constante cinética (factor pH)						
pН	Valor de t	Probabilidad	Alfa	Significancia		
4-3.5	-1.1652	0.2739	0.05	0		
5-3.5	-1.6635	0.1306	0.05	0		
5-4	-0.4983	0.6302	0.05	0		

Tabla 3.24. Resultados de la Prueba Fisher para constante cinética (factor   Concentra sién de manufate)							
		centración de persu		<b>CI 10 1</b>			
[Persulfato]	[Persulfato] Valor de t Probabilidad Alfa Significancia						
0.000175-0.0001	0.0163	0.9873	0.05	0			
0.00025-0.0001	0.4844	0.6397	0.05	0			
0.00025-0.000175	0.4681	0.698	0.05	0			

En términos de constante cinética en la prueba de Fisher, la significancia es 0, por lo que los factores de pH y concentración de oxidante no influyen numéricamente en el valor de la k´<sub>app</sub>. Estadísticamente los factores no afectan en la cinética de la reacción, esto se puede comprobar con los valores de la constante que se obtuvieron en la experimentación, como se menciona en la tabla 3.18, donde se observa que los valores de la constante cinética son muy

similares en todos los casos, e inclusive se confirma con las gráficas de la fotocatálisis donde se puede ver que solo se toman los primeros 3 o 4 valores de Abs/Abs<sub>o</sub>.

# **4.- CONCLUSIONES**

- Se logró oxidar la molécula de Acesulfame K por medio de fotocatálisis heterogénea en el reactor solar PTC con un porcentaje hasta de 55.10%.
- El reactor solar PTC funcionó en la oxidación fotocatalítica solar de Acesulfame K, aún en días con nubes.
- La presencia de un agente oxidante (persulfato de sodio en este caso) es determinante en la reacción de fotocatálisis heterogénea, con un efecto favorable.
- La eficiencia más alta encontrada en las pruebas en el laboratorio y en el reactor solar (81.40 y 53.78%, respectivamente) fue a un pH de 4 y una concentración inicial de persulfato de sodio de 1x10<sup>-4</sup> M (concentración y pH recomendada).
- La cinética química de la reacción de oxidación fotocatalítica de Acesulfame K se ajustó a un orden de reacción de pseudo-primer orden (Langmuir-Hishelwood).
- El ANOVA para las pruebas del laboratorio nos indica que existe una diferencia significativa en las eficiencias a los diferentes pH's de la solución, así como en la modificación de la concentración del oxidante.
- En dicho ANOVA resulta existir una diferencia en las constantes cinéticas si variamos el pH de la solución de Acesulfame K en las pruebas de laboratorio, en cambio sí modificamos la concentración del oxidante, la constante cinética no tiene una diferencia significativa.
- De acuerdo con las pruebas Post Hoc realizadas a los resultados experimentales en el simulador solar, no hay diferencia significativa en términos de eficiencia y constante cinética si se somete a la reacción a un pH de 4 que a un pH de 9.

- El ANOVA de las pruebas en el reactor solar PTC indican que no existe diferencia significativa en términos de eficiencia y constante cinética en las diferentes condiciones de pH's y concentración de persulfato de sodio propuestos.
- De acuerdo a la prueba de Fisher para los resultados obtenidos en el reactor solar PTC, no hay diferencia significativa de eficiencia y constante cinética si la solución tiene un pH de 3.5 o un pH de 5 y si se utiliza una concentración de oxidante de 1x10<sup>-4</sup> <sup>4</sup> M o 2.5x10<sup>-4</sup> M.
- Se comprobó el beneficio de la energía solar para la oxidación fotocatalítica de Acesulfame K, el uso de esta fuente natural de energía es amigable con el medio ambiente.
- El tipo de agua que se utiliza en la experimentación es un factor importante para la oxidación de Acesulfame K, teniendo que para las pruebas de laboratorio se utilizó agua destilada obteniendo una eficiencia hasta del 90.42%, en cambio, para las pruebas solares, se utilizó agua municipal, teniendo una eficiencia hasta del 55.10%.
- Los minerales, los cloruros y las sales presentes en el agua, intervienen en la oxidación por fotocatálisis heterogénea.

### **REFERENCIAS**

- 1. Almanza R., Muñoz, F. Ingeniería de la energía solar. Cromo color. (2003) Pág. 91
- 2. Blanco, J. *Detoxification. Plataforma Solar de Almeria*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization. España (2003).
- 3. Calza, P., Gionco, C., Giletta, M., Kalaboka M., Sakkas, V. A., Albanis, T., *Assement* of the abatement of acesulfame K using cerium doped ZnO as photocatalyst. En Journal of Hazardous Materials 323 (2017) 471-477.
- 4. Coliffard, C. A. C., Coliffard L. J. M., De Roeck-Holtzhauer, Y. M. R. *Photodegradation kinetics of Acesulfame-K solutions under UV light: effect of pH*. En Z. Lebensm Unters Forsch A (1999) 6-9.
- 5. CONAGUA, *Normas Oficiales Mexicanas*. Recuperado el 26 de diciembre del 2016 de: www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/NormasOficialesMexicanas.pdf
- 6. Das, A., Chakraborty, R., *Sweeteners: Classification; Sensory and Health Efeccts*. Elsevier (2016) 234-240.
- 7. De Lasa, Hugo., Serrano, B., Salaics, M., *Photocatalytic reaction engineering*. En New York: Spriger, (2005).
- 8. Echeverría, A. *Diseño de un colector cilíndrico parabólico con aplicación para el calentamiento de agua*. Tesis de licenciatura. Universidad de Piura (2011).
- 9. Estrucplan. *Efluentes líquidos y gaseosos*. Recuperado el dia 27 de julio del 2017 de: www.estrucplan.com.ar
- 10. Gan, Z. Transformation of acesulfame in wáter under natural sunlight: Join effect of photolysis and biodegradation. En Water Research 64 (2014) 113-122.
- Garcés, L., Mejía, E., Santamaría, J., *La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*. En Revista Lasallista de investigación. I (2004) 83-92.
- 12. Gert-Wolfhard von Rymon Lipinski. *The New Intense Sweetener Acesulfame K*. En Food Chemistry 16 (1985) 259-269.
- Herrera, O. G., Degradación de contaminantes presentes en aguamediante fotocatálisis solar. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. 2014
- 14. Herrmann, J. M. Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea. En Solar Safe Water (2010) 153-170.
- 15. Herrmann, J. M. *Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment*. En Catalysis Today 17 (1993) 7-20.
- Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. En Catalysis Today 53 (1999) 115-129.
- 17. Herrmann, J. M. *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*. En Applied Catalysis B: Enviromental 99 (2010) 461-468.

- Mack, A., Long, W. Fast, low pressure analysis of food and beverage additives using a superficially porous Agilent Poroshell 120 EC-C18 column. Agilent Technologies, Inc. (2010)
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D., Maldonado, M., Fernández-Ibáñez, P., Gernjak, W. *Photocatalytic decontamination and disinfection of wáter with solar collector*. En: Elsevier 122 (2007) 137-149.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. En Elsevier, Catalysis Today 147 (2009) 1-59.
- 21. Metcalf & Eddy, Inc. *Watewater Engineering. Treatment and Reuse*. McGraw -Hill. China. (2003).
- 22. Nollet, M.L, Tolfrá, F. Food Analysis by HPLC. Ed. CRC press, Third edition, 532 (2013).
- Preočranin, T., Kallay, N. Point of zero charge and surface charge density of TiO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration. En Ccacca 79 (2006) 95-106
- 24. Pelizzetti, E., Minero, C., Serpone N., Terzian, R., *Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous medio with irradiated titania*. En Elsevier 128 (1991) 352-365.
- 25. Puma, G. Li. *Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts*. Institution of Chemical Engineers, 820(2005).
- 26. Ramalho, R. S., Tratamiento de aguas residuales, Londres (1993).
- 27. Rao, D. G., Senthilkumar R., Byrne, J., Feroz, S. Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies. London: CRC Press (2013).
- 28. Rashidi, H. *Application of wastewater treatment in sustainable design of green built enviroments*: A review. En Renewable & Sustainable Energy Reviews 49 (2015) 845-856.
- 29. Ren, Y., Gen, J., Li, F., Ren, H., Ding, L., Xu, K. *The oxidative stress in the liver of Carasius auratus exposed tu aceulfame and its UV iirradiance products*. En Science of the Total Environment 571 (2016) 755-762.
- Rodriguez-Sanchez, D., Rosengarten, G. Improving the concentration ratio of parabolic troughs using a second-stage flat mirror. En Ensevier, Applied Energy 159 (2015) 620-632.
- Solis, Y. Remoción del compuesto emergente carbamazepina mediante Fotocatálisis Heterogénea con TiO<sub>2</sub>. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México (2013).
- 32. TORRESOL ENERGY. Recuperao el 01 de Mayo del 2017: www.torresolenergy.com/TORRESOL/tecnologia-colectores-cilindroparabolicos/es
- 33. Yalamanchi, S., Srinath, R., et. al. Acesulfame-K. En Elsevier (2016) 1-5.

## **ANEXO 1**

Para el cálculo de la eficiencia del colector solar PTC utilizado en la experimentación del presente trabajo, se utilizó la siguiente ecuación (Almanza, 2003):

 $\eta_0 = \varrho_R \tau \alpha \gamma F f_t$  Ec. A1

Donde:

ft= fracción de apertura no sombreada por soportes y absorbedor

F= error de seguimiento

 $\alpha$ = absorbancia del absorbedor

 $\gamma$ = factor de forma que depende de los errores en la pendiente del espejo y de la dispersión que sufre la radiación solar directa incidente

Q<sub>R</sub>= reflectancia del espejo

 $\tau$ = transmitancia del absorbedor

Según Almanza, todos los parámetros son adimensionales y su valor típico se encuentra entre 0.90 y 1, a excepción de  $Q_R$  la cual va a variar.

Integrando la ecuación a un barrido de longitud de onda que es entre 300 y 400 nm (valor máximo del espectro de TiO<sub>2</sub> es de 390 nm), la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\eta_o = \int_{\lambda_0}^{\lambda} d\tau(\lambda) \, . \int_{\lambda_0}^{\lambda} d\varrho_R(\lambda) \, . \, cte \qquad \text{Ec. A2}$$

Donde el valor de la constante es:

$$cte = \alpha * \gamma * F * f_t = 1 * 0.9 * 0.9 * 0.97 = 0.7857$$

De acuerdo a las reflectancia y transmitancia medidas, se realiza la integral para cada valor de longitud de onda con ayuda del programa Origin Pro:

Tabla 3.16.1 Valores de la diferencial e integral de transmitancia y reflectancia						
Longitud de onda (λ)	Transmitancia (τ)	dτ/dλ	Integral	Reflectancia (ρ)	dρ/dλ	Integral
300	0.4416	0.0213	0.0000	0.1463	-0.0021	0.0000
301	0.4628	0.0206	0.0209	0.1441	-0.0028	-0.0025
302	0.4834	0.0199	0.0411	0.1413	-0.0036	-0.0057
303	0.5033	0.0192	0.0607	0.1377	-0.0030	-0.0090
304	0.5225	0.0160	0.0783	0.1347	-0.0016	-0.0113
305	0.5385	0.0179	0.0952	0.1331	-0.0005	-0.0124
306	0.5564	0.0197	0.1140	0.1326	0.0003	-0.0125
307	0.5761	0.0161	0.1319	0.1329	-0.0010	-0.0128
308	0.5922	0.0156	0.1478	0.1319	-0.0032	-0.0149
309	0.6078	0.0148	0.1630	0.1287	-0.0047	-0.0189
310	0.6226	0.0138	0.1773	0.1240	-0.0048	-0.0236
311	0.6364	0.0132	0.1908	0.1192	-0.0029	-0.0274
312	0.6496	0.0126	0.2037	0.1163	-0.0007	-0.0292
313	0.6621	0.0118	0.2159	0.1156	0.0013	-0.0289
314	0.6740	0.0111	0.2273	0.1170	0.0015	-0.0275
315	0.6851	0.0105	0.2382	0.1184	-0.0001	-0.0268
316	0.6956	0.0099	0.2484	0.1184	-0.0014	-0.0275
317	0.7055	0.0095	0.2580	0.1170	-0.0016	-0.0290
318	0.7150	0.0090	0.2673	0.1154	0.0000	-0.0298
319	0.7239	0.0081	0.2758	0.1153	0.0023	-0.0287
320	0.7321	0.0075	0.2836	0.1176	0.0059	-0.0246
321	0.7395	0.0072	0.2909	0.1236	0.0080	-0.0176
322	0.7467	0.0066	0.2979	0.1316	0.0087	-0.0093
323	0.7534	0.0060	0.3042	0.1403	0.0087	-0.0005
324	0.7594	0.0056	0.3100	0.1490	0.0084	0.0080
325	0.7649	0.0053	0.3154	0.1574	0.0086	0.0165
326	0.7702	0.0050	0.3205	0.1660	0.0108	0.0262
327	0.7752	0.0044	0.3253	0.1767	0.0138	0.0385
328	0.7797	0.0042	0.3296	0.1906	0.0174	0.0541
329	0.7839	0.0039	0.3336	0.2079	0.0191	0.0723
330	0.7878	0.0035	0.3373	0.2271	0.0192	0.0915
331	0.7913	0.0034	0.3408	0.2462	0.0196	0.1108
332	0.7947	0.0030	0.3440	0.2658	0.0195	0.1303
333	0.7977	0.0028	0.3470	0.2853	0.0205	0.1503
334	0.8006	0.0024	0.3496	0.3058	0.0204	0.1708
335	0.8030	0.0022	0.3519	0.3261	0.0210	0.1914
336	0.8052	0.0022	0.3541	0.3471	0.0219	0.2129
337	0.8074	0.0020	0.3562	0.3690	0.0216	0.2346
338	0.8094	0.0019	0.3582	0.3906	0.0197	0.2553

339	0.8114	0.0016	0.3600	0.4103	0.0199	0.2751
340	0.8130	0.0015	0.3615	0.4303	0.0168	0.2935
341	0.8144	0.0015	0.3630	0.4471	0.0165	0.3101
342	0.8160	0.0014	0.3645	0.4635	0.0156	0.3261
343	0.8173	0.0014	0.3658	0.4791	0.0156	0.3417
344	0.8187	0.0012	0.3672	0.4947	0.0165	0.3577
345	0.8200	0.0011	0.3683	0.5112	0.0157	0.3738
346	0.8211	0.0012	0.3695	0.5269	0.0145	0.3889
347	0.8223	0.0010	0.3706	0.5414	0.0129	0.4026
348	0.8233	0.0007	0.3714	0.5542	0.0094	0.4137
349	0.8240	0.0007	0.3722	0.5636	0.0095	0.4232
350	0.8247	0.0008	0.3729	0.5731	0.0070	0.4314
351	0.8255	0.0008	0.3737	0.5801	0.0067	0.4383
352	0.8263	0.0005	0.3743	0.5868	0.0075	0.4454
353	0.8268	0.0004	0.3748	0.5943	0.0078	0.4530
354	0.8271	0.0008	0.3753	0.6021	0.0081	0.4610
355	0.8279	0.0004	0.3759	0.6102	0.0088	0.4694
356	0.8283	0.0004	0.3763	0.6190	0.0089	0.4783
357	0.8287	0.0003	0.3767	0.6279	0.0070	0.4862
358	0.8290	0.0003	0.3770	0.6349	0.0046	0.4920
359	0.8294	0.0004	0.3774	0.6395	0.0054	0.4970
360	0.8298	0.0012	0.3782	0.6448	0.0040	0.5017
361	0.8310	0.0012	0.3794	0.6489	0.0064	0.5069
362	0.8321	0.0003	0.3801	0.6553	0.0023	0.5112
363	0.8324	0.0003	0.3804	0.6575	0.0023	0.5135
364	0.8327	0.0004	0.3807	0.6598	0.0025	0.5159
365	0.8331	0.0005	0.3812	0.6623	0.0033	0.5188
366	0.8336	0.0002	0.3815	0.6656	0.0044	0.5226
367	0.8338	0.0003	0.3818	0.6700	0.0043	0.5270
368	0.8341	0.0001	0.3820	0.6743	0.0038	0.5310
369	0.8342	0.0000	0.3820	0.6781	0.0013	0.5335
370	0.8342	0.0000	0.3820	0.6794	0.0033	0.5358
371	0.8342	0.0000	0.3820	0.6827	0.0006	0.5378
372	0.8342	-0.0002	0.3819	0.6833	0.0002	0.5382
373	0.8340	-0.0003	0.3816	0.6834	0.0000	0.5383
374	0.8337	-0.0001	0.3814	0.6835	0.0007	0.5386
375	0.8336	-0.0002	0.3813	0.6842	0.0017	0.5399
376	0.8334	-0.0003	0.3810	0.6859	0.0025	0.5419
377	0.8331	0.0000	0.3809	0.6884	0.0032	0.5448
378	0.8331	0.0002	0.3811	0.6916	0.0035	0.5482
379	0.8334	0.0003	0.3813	0.6951	0.0038	0.5519

380	0.8337	0.0003	0.3816	0.6990	0.0016	0.5545
381	0.8340	0.0002	0.3819	0.7005	0.0020	0.5563
382	0.8342	0.0005	0.3822	0.7025	0.0009	0.5578
383	0.8347	0.0005	0.3827	0.7034	0.0002	0.5583
384	0.8352	0.0003	0.3831	0.7036	-0.0001	0.5584
385	0.8355	0.0004	0.3835	0.7035	0.0000	0.5583
386	0.8359	0.0004	0.3839	0.7035	0.0004	0.5585
387	0.8362	0.0003	0.3842	0.7039	0.0008	0.5591
388	0.8365	0.0003	0.3844	0.7047	0.0018	0.5604
389	0.8368	0.0003	0.3847	0.7065	0.0033	0.5630
390	0.8370	0.0002	0.3849	0.7098	0.0017	0.5655
391	0.8372	0.0002	0.3852	0.7115	0.0025	0.5676
392	0.8375	0.0001	0.3853	0.7140	0.0022	0.5699
393	0.8376	0.0001	0.3854	0.7162	0.0018	0.5719
394	0.8377	0.0001	0.3855	0.7181	0.0013	0.5735
395	0.8378	0.0001	0.3856	0.7194	0.0003	0.5743
396	0.8379	0.0001	0.3857	0.7196	-0.0004	0.5743
397	0.8379	0.0001	0.3858	0.7193	-0.0006	0.5738
398	0.8380	0.0001	0.3859	0.7186	-0.0006	0.5731
399	0.8382	0.0000	0.3860	0.7180	0.0008	0.5732
400	0.8382	0.0000	0.3860	0.7188	0.0000	0.5736

Donde se obtienen los siguientes valores:

$$\eta_o = 0.3860 \ x \ 0.5736 \ x \ 0.7857 = 0.1739$$

El valor de la eficiencia del reactor PTC es de 0.1739, el cual va a afectar nuestros resultados de las pruebas solares.