Degradación Fotocatalítica Solar Heterogénea de Ácido Dicloroacético en un Reactor Placa Plana a Escala Piloto

Augusto Arce-Sarria⁽¹⁾, Fiderman Machuca-Martínez⁽¹⁾ y Miguel A. Mueses⁽²⁾

(1) GAOX Grupo de investigación, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali-Colombia (e-mail: augusto.arce@correounivalle.edu.co)

(2) Grupo de Investigación Modelado & Aplicación de Procesos Avanzados de Oxidación, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Cartagena, A.A. 1382-Postal 195, Cartagena-Colombia.

Recibido May. 10, 2018; Aceptado Jul. 18, 2018; Versión final Sep. 9, 2018, Publicado Feb. 2019

Resumen

La fotodegradación heterogénea solar de ácido dicloroacético (DCA) en un reactor placa plana a escala piloto, con los efectos de concentración inicial de sustrato y carga de catalizador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ fue evaluada. El análisis cinético mostró que la degradación de DCA es controlada por los efectos del proceso fotocatalítico solamente. Además, la concentración inicial del sustrato y la carga de catalizador afectan favorablemente el proceso. No se presentaron degradaciones por fotólisis directa y la adsorción molecular no afectó el desempeño. El seguimiento se llevó usando TOC y ion cloruro. Se obtuvieron conversiones entre 60% y 90% confirmando la efectividad del tratamiento. Las técnicas de seguimiento de TOC y cloruros (Cl^-) mostraron la ausencia de intermediarios de reacción. El modelo matemático propuesto garantizó la predicción de los datos experimentales con un coeficiente de correlación de 0.92 y un error medio global de 2.3%.

Palabras clave: fotocatalisis solar; modelo de seis flujos-HG; catalizador $\text{TiO}_2\text{-P25}$; análisis de Pareto; ácido dicloroacético

Heterogeneous Photocatalytic Solar Degradation of Dichloroacetic Acid in a Pilot-Scale Flat Plate Reactor

Abstract

Heterogeneous photocatalytic solar degradation of dichloroacetic acid (DCA) in a pilot-scale flat plate reactor, with effects of initial concentration of substrate and $\text{TiO}_2\text{-P25}$ catalyst loading, was evaluated. Kinetic analysis shown that DCA degradation is controlled by photocatalytic process effects only. Also, the initial concentration of substrate and catalyst load favorably affect the process. Degradation by direct photolysis was not observed and the molecular absorption does not affect the performance. The measurements were done using TOC and chloride ion. Conversions between 60% of 90% were obtained confirming the effectivity of treatment. Analysis of TOC and ion chloride did not show the presence of reaction intermediates. The proposed mathematical model guarantied the prediction of the experimental data with a regression coefficient of 0.92 and average global error of 2.3%.

Keywords: solar photocatalysis; six-flux-model-HG; $\text{TiO}_2\text{-P25}$ catalyst; pareto analysis; dichloroacetic acid

INTRODUCCIÓN

El creciente interés por la degradación de diferentes contaminantes presentes en el agua ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en procesos de destrucción de compuestos tóxicos por medio de sustancias químicas transitorias conocidas como los radicales hidroxilo, los cuales tienen la propiedad de ser altamente oxidantes. Estas tecnologías se conocen como *procesos avanzados de oxidación* (PAO) (Boczkaj y Fernandes, 2017). De todos los PAO uno de los más importantes en la actualidad es la fotocatalisis heterogénea asistida con dióxido de titanio como catalizador. Esto se debe a la posibilidad de utilizar la radiación solar como principal fuente de energía en el proceso de tratamiento aguas contaminadas. Además, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas convirtiéndose en un fácil y económico proceso de tecnología sostenible (Malato Rodríguez et al., 2004; Carbajo et al., 2016).

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor muy empleado en la fotocatalisis heterogénea, esto se debe a sus propiedades de absorción de energía radiante y a su elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH. Es capaz de mineralizar en un gran porcentaje la mayoría de los contaminantes orgánicos a baja concentración en condiciones ambientales de temperatura y presión, permitiendo también la eliminación de compuestos inorgánicos como los cianuros. Su irradiación es aplicable al tratamiento de aire, aguas y suelos contaminados (Valencia et al., 2011; Ivanova et al., 2013; Haider et al., 2017; Sillanpää et al., 2018).

La mineralización eficiente de contaminantes empleando fotocatalisis heterogénea requiere de un buen diseño y de una buena operación del reactor, para esto se deben tener en cuenta factores importantes como la necesidad de utilizar un catalizador sólido, la distribución de flujo, la interacción entre reactivos y catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), de igual forma se debe lograr la exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor) (Mueses et al., 2015) y además controlar variables como el pH, velocidad de flujo, concentración, etc. que son importantes en el proceso de fotodegradación (Malato et al., 2004; Colina-Marquez et al., 2016).

El ácido dicloroacético (DCA) es una sustancia que puede reaccionar a condiciones específicas, es térmicamente estable a las condiciones de operación y tiene un rango de longitud de onda bien definido que garantiza el entorno de activación-reacción e impide la cinética de reacciones secundarias, además, facilita el control de las condiciones experimentales lo que permite la extrapolación y escalamiento de datos cinéticos (Mueses et al., 2008; Czili y Horváth, 2009; Mesa et al., 2012; Mueses et al., 2013; Krivec et al., 2014). De otra parte, la implementación de un reactor solar de placa plana inclinada en procesos fotocatalíticos tiene ventajas ya que puede aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa, lo que conlleva a que su rendimiento pueda ser más alto. Además, posee una alta eficiencia óptica, debido a que no hay dispositivos reflectantes y la transmisión de luz es directa (Colina-Marquez et al., 2016). Los costos de construcción son generalmente bajos al ser sus componentes más simples, lo que también implica mantenimiento más sencillo y reducido. Asimismo, la superficie requerida para su instalación es menor porque al ser estáticos las sombras que proyectan son menores que las que proyectan los sistemas con seguimiento solar para la misma superficie de colector (Domènech et al., 2001; Malato et al., 2004).

METODOLOGÍA

Los experimentos emplearon ácido dicloroacético (DCA) Merck® (99.99%) como sustrato de reacción, TiO_2 -P25 Evonik (98.99% superficie específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$) como semiconductor fotocatalizador, agua potable del suministro municipal de Cali-Colombia y O_2 atmosférico. El seguimiento de la concentración del DCA se realizó por dos vías para garantizar la adecuada cuantificación de la mineralización: se empleó un analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-VCPH, equipado con auto-muestreador y un electrodo de ión selectivo de cloruros Inolab 740. Las pruebas experimentales se ejecutaron en un reactor solar de placa plana a escala piloto (véase Fig. 1), compuesto por una placa de vidrio comercial de 1.28 m de largo por 0.98 m de ancho y 0.5 m de espesor. El área total expuesta a la radiación es de 1.25 m^2 . La base del reactor es de hierro y la inclinación es de 3.5° correspondiente a la latitud de Santiago de Cali ($3^\circ 22' 33'' \text{N}$, $-76^\circ 32' 02'' \text{O}$), con una altura de 1.30 m en la parte más baja de la placa. El volumen de operación empleado en el tanque fue de 20 litros para todas las pruebas. Se realizaron pruebas preliminares de ajuste de oxígeno para garantizar saturación media del 80 %, fotólisis directa de soluciones de DCA a las mismas condiciones de operación (120, 60 y 30 ppm) sin presencia de catalizador y pruebas hidráulicas para ajuste del número de Reynolds que garantice turbulencia de flujo sin precipitación de la suspensión.

Parámetro del reactor	Valor
Densidad del agua, ρ (kg/m ³)	1000
Viscosidad de mezcla, μ (kg/m·s)	0.001
Ángulo de inclinación, β (°)	3.5
Espesor de la película, δ (m)	0.002
Ancho de la placa, ω (m)	0.98
Longitud de la placa, L (m)	1.28
Caudal, Q (gal/min)	20
Reynolds	66675

Fig. 1: Reactor de Placa Plana Solar a Escala Piloto y especificaciones. Laboratorio de Fotocatálisis Solar, Universidad del Valle, Cali-Colombia

Se implementó un diseño experimental factorial 3^2 , es decir, dos factores con tres niveles cada uno para un total de 9 tratamientos diferentes. Se establecieron como variables de proceso la concentración inicial del sustrato [DCA] y la carga de catalizador [TiO_2] (véase Tabla 1). Estas condiciones fueron adaptadas del trabajo de Ochoa-Gutiérrez et al. (2018). El diseño se ejecutó de manera aleatoria en el programa STATGRAPHICS® Centurion XV, que arrojó el orden aleatorio de las pruebas. Tanto las condiciones de las variables de entrada como la variable de respuesta se establecieron a partir de investigaciones previas reportadas en la literatura.

Tabla 1: Factores y Niveles en el Diseño de Experimentos.

Variable	Descripción	Nivel	Referencia
I	Concentración de Sustrato [DCA]	30 (ppm)	(Mueses et al., 2013)
		60 (ppm)	
		120 (ppm)	
II	Carga de Catalizador [TiO_2]	0.1 (g/L)	(Ochoa-Gutiérrez, et al, 2018)
		0.5 (g/L)	
		1.0 (g/L)	

La variable de respuesta fue el porcentaje de fotodegradación de DCA (%DCA) en función de concentración inicial de DCA, $C_{DCA(0)}$ y su concentración final, $C_{DCA(f)}$ (Mueses et al., 2008).

$$\% DCA = \frac{C_{DCA(0)} - C_{DCA(f)}}{C_{DCA(0)}} \times 100 \quad (1)$$

En el procedimiento experimental, inicialmente se realizó la preparación del sustrato, para esto se midió aproximadamente 500 ml de agua real en un balón aforado de 1000 ml, y se le agregó el DCA correspondiente a la concentración deseada en ppm (30, 60 y 120) para luego aforar. La solución se agitó magnéticamente por 15 minutos, con el fin de lograr una mezcla homogénea. También, se pesó la cantidad de TiO_2 necesaria para alcanzar las concentraciones indicadas de acuerdo a las condiciones del experimento a realizar (0.1 mg/l, 0.5 mg/l, 1 mg/l).

Para las pruebas fotocatalíticas se cargó el reactor con 19 litros de agua proveniente del acueducto municipal de la Ciudad de Cali, Colombia y se midió el pH, oxígeno disuelto y el ión Cl^- . Luego se encendió la bomba y se puso a recircular el fluido. Posteriormente se agregó la cantidad correspondiente de TiO_2 (2, 10, 20, gramos para 20 litros de carga) y se dejó recircular por 10 minutos. Seguidamente se agregó el litro de solución de DCA (sustrato preparado) al tanque de alimentación completando así 20 litros, y se dejó recircular durante 2 minutos. Pasado este tiempo se enciende el radiómetro, este correspondió al tiempo cero de fotodegradación, se tomó la muestra y se midieron las variables del proceso que pueden ser registradas simultáneamente (pH, Oxígeno Disuelto, Temperatura). Todos los ensayos se realizaron hasta una UV acumulada de $25 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ medido con un radiómetro ACADUS 85-PLS, y se tomaron muestras cada $2,5 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ para los primeros 4 puntos de cada prueba, mientras que para los restantes el muestreo fue cada $5 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$, considerando que la reacción es más rápida en la etapa inicial. Las muestras tomadas fueron centrifugadas a 3000 rpm durante 10 min en una centrifuga JANETZKI-T23 y filtradas con membranas ADVANTEC® de $0.45 \mu\text{m}$ de tamaño de poro y 47 mm de diámetro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las pruebas de adsorción molecular y fotólisis directa no mostraron degradación del sustrato, lo cual es consistente con estudios previos para este compuesto realizados por Zalazar y colaboradores en 2005 y Czili y Horvath en 2009. En las Figuras 2, 3 y 4 se muestra el comportamiento de la concentración de DCA en términos de la concentración adimensional χ , calculada con la (Ecuación 2) y medida con TOC e Ión Cl^- partiendo de distintas concentraciones iniciales de DCA y diferentes cargas de TiO_2 .

$$\chi = \frac{C_{DCA(Q)}}{C_{DCA(Q=0)}} \quad (2)$$

Donde $C_{DCA(Q)}$ corresponde a la concentración de DCA en un determinado valor de energía UV acumulada en el tiempo de operación, mientras que $C_{DCA(Q=0)}$ corresponde a la concentración DCA para una energía UV acumulada igual a cero. En las figuras se aprecia que las mediciones realizadas con los dos equipos fueron consistentes en cuanto a la tendencia en el seguimiento de la degradación del compuesto en estudio, lo que permite concluir la viabilidad de las dos técnicas.

Fig. 2: Comportamiento de la fotodegradación de DCA. $[\text{DCA}] = 120 \text{ ppm}$ y $[\text{TiO}_2] = 0.1 \text{ g/L}$.

Fig. 3: Comportamiento de la fotodegradación de DCA. $[\text{DCA}] = 30 \text{ ppm}$ y $[\text{TiO}_2] = 0.5 \text{ g/L}$.

Fig. 4: Comportamiento de la fotodegradación de DCA. $[\text{DCA}] = 60 \text{ ppm}$ y $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g/L}$.

Las medidas de iones cloro, muestran una mineralización global del DCA incluyendo sus compuestos intermedios. Esto se comprobó convirtiendo los valores de Cl^- experimentales (obtenidos con el medidor iónico) a concentraciones de DCA [DCA], en función de la energía acumulada, utilizando la reacción estequiométrica de mineralización dada por la Ecuación (3) (Zalazar et al., 2005a). Las concentraciones obtenidas fueron llevadas a su equivalente en carbono orgánico total y se validaron con los valores de TOC experimentales. Esto facilita el estudio cinético de esta sustancia.

Una comparación de los datos de concentración vía iones cloro y vía TOC mostró que son equivalentes, con una discrepancia media entre ellos de 1.7 %, lo cual corrobora la no presencia de compuestos intermedios y la viabilidad de las técnicas usadas.

En la Tabla 2 se muestran los resultados del porcentaje de fotodegradación total de DCA alcanzados en las 9 pruebas, para una energía UV acumulada de $25 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ calculados con la (Ecuación 1).

Tabla 2: Porcentaje de Degradación de DCA para una UV acumulada igual a $25 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$.

		Carga de TiO_2 (g/L)		
		0.1	0.5	1
Concentración DCA (ppm)	30	59.6	83.4	84.2
	60	74.0	88.7	87.7
	120	89.0	88.6	89.9

El desempeño del proceso solar fue altamente eficiente, logrando porcentajes superiores al 60% en todas las pruebas y alcanzando los más altos porcentajes con cargas de catalizador de 1.0 g/L y concentraciones altas de DCA. Para el caso del catalizador, un aumento de la carga representa mayor área superficial expuesta a los efectos de iluminación fotónica, logrando mayor eficiencia en su activación y por ende mayor producción de electrones-huecos y una mayor generación de los radicales hidroxilos. A las concentraciones trabajadas no se encontraron limitantes asociadas a los efectos de apantallamiento. Este resultado puede explicarse a través de la capa límite de absorción fotónica. Para un reactor de placa plana, el espesor hidrodinámico de la película de fluido es alrededor de 2 mm, y por tanto, puede iluminarse por completo a las condiciones de radiación solar incidente en Cali-Colombia, por lo tanto la capa límite de absorción de fotones coincide con la capa límite hidrodinámica de la placa (Otálvaro-Marín et al., 2014), logrando una alta eficiencia en el tratamiento fotocatalítico. En la Fig. 5 se presenta el comportamiento de la energía solar absorbida (*Local volumetric rate of photon absorption*, LVRPA) en el Reactor de Placa Plana a las diferentes concentraciones de catalizador, calculada usando el modelo SFM-HG (Acosta-Herazo et al., 2016).

Fig. 5: LVRPA a diferentes concentraciones de catalizador. Superior (1.0 g/L), media (0.5 g/L) e inferior (0.1 g/L).

Análisis del efecto de la concentración inicial de DCA y la carga inicial de TiO_2

Para analizar el efecto de la concentración inicial de DCA y la carga de catalizador se tomó como punto de comparación el porcentaje de fotodegradación de DCA a una energía UV acumulada igual a $25 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ (véase Tabla 2). Las concentraciones iniciales de DCA definidas en 30, 60, 120 ppm y las cargas iniciales de catalizador establecidas en 0.1, 0.5, 1 g/L, fueron normalizadas y definidas como x_1 y x_2 , respectivamente, antes de iniciar el análisis estadístico, utilizando las ecuaciones (4 a 7) (Machuca-Martínez et al., 2008).

$$x_1 = \frac{C_{DCA} - \bar{C}_{DCA,0}}{(C_{DCA,0,mayor} - C_{DCA,0,menor})/2} \quad (4)$$

$$\bar{C}_{DCA,0} = \frac{(C_{DCA,0,mayor} + C_{DCA,0,menor})}{2} \quad (5)$$

$$x_2 = \frac{C_{TiO_2,0} - \bar{C}_{TiO_2,0}}{(C_{TiO_2,0,mayor} - C_{TiO_2,0,menor})/2} \quad (6)$$

$$\bar{C}_{TiO_2,0} = \frac{(C_{TiO_2,0,mayor} + C_{TiO_2,0,menor})}{2} \quad (7)$$

Los subíndices “0,mayor y 0,menor”, corresponden a la concentración inicial mayor y menor de cada compuesto. Los valores de x_1 y x_2 , encontrados a partir de las ecuaciones (4 a 7) fueron: x_1 (-1, -0.33, 1) y x_2 (-1, -0.11, 1) (Machuca-Martínez et al., 2008). Esta parametrización permitió analizar de una manera más adecuada los efectos de las dos variables evaluadas, concentración inicial de DCA y carga de catalizador. Este análisis se realizó a través de una metodología de Pareto acoplada al análisis de varianza, AVA. Para el AVA, se estableció un intervalo de confianza del 95%. El diagrama de Pareto es mostrado en la Fig. 6.

Fig. 6: Diagrama de Pareto para la fotodegradación Solar de DCA.

Los efectos representados en color gris (+) son directamente proporcionales a la variable de respuesta (% Degradación de DCA), mientras que los de color azul (-) son efectos inversamente proporcionales a la variable de respuesta. Los efectos que sobrepasan la línea vertical azul son los de mayor influencia para el proceso, a partir de esto se puede concluir que los factores principales [DCA] y [TiO₂] son relevantes en el proceso teniendo en cuenta la variable de respuesta seleccionada. Este desempeño se puede asociar a los efectos del pH sobre la actividad fotocatalítica del TiO₂. Las soluciones diluidas de DCA presentaron un pH inicial consistente con los valores reportados en la literatura (Mueses et al., 2013). Para las menos concentradas (30 ppm) el pH estuvo entre 6.6 – 6.9 unidades, para las de 60 ppm se registró el pH entre 4.5 – 5.0 unidades y para las más concentradas (120 ppm) el pH estuvo entre 3.3 y 3.6 unidades. Las condiciones anteriores son adecuadas para la actividad fotocatalítica y el desempeño del catalizador cuando se utiliza DCA como sustrato, debido a que el punto cero de carga superficial (ZPC) del TiO₂ Evonik P25 utilizado es alrededor de 6.9 unidades (Ochoa-Gutiérrez et al., 2018) y el medio ácido beneficia la generación de duplas electrón/hueco y los radicales hidroxilos. La reacción es inducida por efecto neto del ataque de e⁻/h⁺ formados en la superficie del catalizador gracias a la absorción de radiación por parte de este y no debido a la absorción de radiación por parte del DCA (Zalazar et al., 2005b).

Finalmente, para la optimización experimental se utilizó un modelo matemático empírico multivariable que relaciona las variables de la función de Pareto, representado en la Ecuación (8):

$$\%Deg_{DCA} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2 + a_4x_1^2 + a_5x_2^2 \quad (8)$$

Los coeficientes a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , a_4 y a_5 son constantes y corresponden a los efectos lineales y cuadráticos de las variables del proceso. Estos se calcularon mediante ajuste de los datos experimentales utilizando un algoritmo optimizado de Newton-Raphson con amortiguamiento tipo Broyden (Mueses y Machuca-Martínez, 2010). La ecuación del modelo ajustado es:

$$\%Deg_{DCA} = 90.9817 + 6.5018 x_1 + 5.90659 x_2 - 5.51589 x_1x_2 - 3.6645 x_1^2 - 6.95394 x_2^2 \quad (9)$$

El coeficiente de correlación R^2 fue igual a 0.92 y el error medio global de 2.3%. Los coeficientes para el DCA y TiO_2 , son positivos, indicando que a valores altos de concentración inicial de DCA y TiO_2 favorecen a la degradación del sustrato; y es que el incremento en la concentración inicial de DCA y de catalizador aumenta la acidez y la generación de pares electrón-hueco respectivamente, lo cual a su vez favorece la generación de radicales hidroxilo quienes son los encargados de atacar al sustrato para producir su mineralización. Este resultado se corrobora con la gráfica de superficie de respuesta mostrada en la Fig. 7.

Fig. 7: Superficie de Respuesta Estimada

CONCLUSIONES

La degradación fotocatalítica heterogénea de ácido dicloroacético asistida con radiación solar y dióxido de titanio EVONIK-P25 fue realizada en función de la carga de catalizador y la concentración inicial de sustrato, en un reactor solar de placa plana inclinada en días claros y soleados. Los rendimientos asociados de la mineralización a las condiciones solares de Cali, Colombia, son altos y mayores al 80 % para concentraciones iniciales altas y cargas de catalizador de 1.0 g/L. Los efectos fotónicos de activación del material semiconductor benefician la óptima generación de duplas electrones-hueco, incrementos de la producción de radicales hidroxilo y por tanto, alto ataque al contaminante, reflejándose en mineralizaciones mayores a 60 % para energías acumuladas de $25 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ en todas las pruebas experimentales. Las técnicas de seguimiento para la concentración de DCA mostraron la no presencia de compuestos intermediarios globales y su viabilidad en la aplicación fue corroborada por comparación entre los datos de los dos métodos de medición implementados (Ion Cl^- y TOC). El error medio global fue de 1.7 % en los datos obtenidos. La optimización experimental usando Pareto y el análisis de varianza, mostraron que tanto la concentración inicial del DCA y la carga del catalizador influyen fuertemente en el tratamiento fotocatalítico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen de manera muy especial a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle en Santiago de Cali-Colombia, a la Universidad de Cartagena, a COLCIENCIAS y su programa de Doctorados nacionales mediante la convocatoria 567.

REFERENCIAS

- Acosta-Herazo, R., J. Monterroza-Romero y otros tres autores, Coupling the Six Flux Absorption-Scattering Model to the Henyey-Greenstein scattering phase function: Evaluation and optimization of radiation absorption in solar heterogeneous photoreactors, doi:10.1016/j.cej.2016.04.127, Chemical Engineering Journal, 302, 86–96 (2016)
- Boczkaj, G. y A. Fernandes, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review, doi:10.1016/j.cej.2017.03.084, Chemical Engineering Journal, 320, 608–633 (2017)
- Carbajo, J., M. Jiménez y otros cuatro autortes, Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices, doi:10.1016/j.cej.2016.01.092, Chem. Eng. J., 291, 64–73 (2016)
- Colina-Marquez, J., D. Castilla-Caballero y F. Machuca-Martinez, Modeling of a falling-film photocatalytic reactor: Fluid dynamics for turbulent regime, doi:10.1016/j.apm.2015.12.007, Applied Math. Modelling, 40(7–8), 4812–4821 (2016)
- Czili, H. y A. Horváth, Photodegradation of chloroacetic acids over bare and silver-deposited TiO_2 : Identification of species attacking model compounds, a mechanistic approach, doi:10.1016/j.apcatb.2008.12.012, Applied Catalysis B: Environmental, 89, 342–348 (2009)
- Haider, A.J., R.H. Al-Anbari y otros 2 autores, Exploring potential Environmental applications of TiO_2 Nanoparticles, doi:10.1016/j.egypro.2017.07.117, Energy Procedia, 119, 332–345 (2017)
- Ivanova, I., J. Schneider y otros 6 autores, Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO_2 coated metal substrates, doi:10.1016/j.cattod.2012.12.019, Catalysis Today, 209, 84–90 (2013)

- Krivec, M., R. Dillert y otros cuatro autores, The nature of chlorine-inhibition of photocatalytic degradation of dichloroacetic acid in a TiO₂-based microreactor, doi: 10.1039/c4cp01043d, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(28), 14867–14873 (2014)
- Machuca-Martínez, F., J.A. Colina-Márquez y M.Á. Mueses, Determination of quantum yield in a heterogeneous photocatalytic system using a fitting-parameters model, doi:10.1515/jaots-2008-0105, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11(1), 42-48 (2008)
- Malato, S., J. Blanco y otros seis autores, Engineering of solar photocatalytic collectors, doi:10.1016/j.solener.2004.03.020, *Solar Energy*, 77(5), 513–524 (2004)
- Mesa, J. A., F. Machuca-Martínez y M. A. Mueses, Efecto de la Dispersión de Radiación sobre el Rendimiento Cuántico en la Degradación Fotocatalítica de Ácido Dicloroacético, doi: 10.4067/S0718-07642012000300005, *Información Tecnológica*, 23(3), 33–42 (2012)
- Mueses, M. Á., J. Colina-Márquez y F. Machuca-Martínez, Degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético al aplicar un campo de radiación de baja energía, ISSN: 0122-3461, *Ingeniería & Desarrollo*, 24, 33–47 (2008)
- Mueses, M. A. y F. Machuca-Martínez, Una solución de la ecuación de rachford-rice para sistemas multifases aplicando el método newton-raphson, un parámetro de broyden y el flash negativo, doi:10.1612/inf.tecnol.4341it.09, *Información Tecnológica*, 21(4), 3–10 (2010)
- Mueses, M. A., F. Machuca-Martínez y otros dos autores, Effective radiation field model to scattering - Absorption applied in heterogeneous photocatalytic reactors, doi:10.1016/j.cej.2015.05.056, *Chemical Engineering Journal*, 279, 442–451 (2015)
- Mueses, M. A., F. Machuca-Martínez y G. Li Puma, Effective quantum yield and reaction rate model for evaluation of photocatalytic degradation of water contaminants in heterogeneous pilot-scale solar photoreactors, doi:10.1016/j.cej.2012.11.076, *Chemical Engineering Journal*, 215–216, 937–947 (2013)
- Ochoa-Gutiérrez, K.S., E. Tabares-Aguilar y otros tres autores, A Novel Prototype Offset Multi Tubular Photoreactor (OMTP) for solar photocatalytic degradation of water contaminants, doi:10.1016/j.cej.2018.02.068, *Chemical Engineering Journal*, 341(February), 628–638 (2018)
- Otálvaro-Marín, H.L., M. A. Mueses y F. Machuca-Martínez, Boundary layer of photon absorption applied to heterogeneous photocatalytic solar flat plate reactor design, doi:10.1155/2014/930439, *International Journal of Photoenergy*, 2014, 1–8 (2014)
- Sillanpää, M., M. C. Ncibi y A. Matilainen, Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review, doi:10.1016/j.jenvman.2017.12.009, *Journal of Environmental Management*, 208 (2018)
- Valencia, S. H., J. M. Marín y G. M. Restrepo, Efecto del pH en la Degradación Fotocatalítica de Materia Orgánica Natural, doi: 10.4067/S0718-07642011000500008, *Información Tecnológica*, 22(5), 57–66 (2011)
- Zalazar, C. S., C. A. Martín y A. E. Cassano, Photocatalytic intrinsic reaction kinetics. II: Effects of oxygen concentration on the kinetics of the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid, doi:10.1016/j.ces.2004.10.050, *Chemical Engineering Science*, 60(15), 4311–4322 (2005a)
- Zalazar, C. S., R. L. Romero y otros dos autores, Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid, doi:10.1016/j.ces.2005.04.050, *Chemical Engineering Science*, 60(19), 5240–5254 (2005b)