

NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA PURIFICACIÓN DE AGUAS

(ELECTROQUÍMICA Y MEDIO
AMBIENTE)

ÍNDICE

CONTAMINACIÓN DE AGUA SUBTERRÁNEAS.....	4
1. DEFINICIÓN: AGUA SUBTERRÁNEA	4
2. RECURSO HÍDRICO EN EL PLANETA	4
3. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN.....	4
4. DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN IN SITU	5
5. REDES DE CALIDAD DE AGUAS SUBTERRÁNEAS	5
6. CONTAMINACIÓN POR NITRATOS	6
7. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS	6
8. CONTAMINACIÓN POR COMPUESTOS ORGÁNICOS	7
9. REMEDIACIÓN IN SITU DE AGUAS SUBTERRÁNEAS QUE CONTIENEN COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS.....	8
10. OTRAS TÉCNICAS.....	9
11. DATOS DE INTERÉS	10
12. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN	11
13. SOLUCIONES MEDIOAMBIENTALES CANADIENSES	12
COVS.....	14
1. INTRODUCCIÓN	14
2. REDUCCIÓN DE EMISIONES DE COVS.	14
3. COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE VOCs	15
4. CATALIZADORES.....	19
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (TAOS).....	25
1. INTRODUCCIÓN	25
2. TIPOS DE PROCESOS:	26
3. APLICACIONES:.....	27
4. VENTAJAS DE LAS TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN.	27
5. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICAS.....	28
5.1. <i>Ozonización en medio alcalino</i>	28
5.2. <i>Ozono/H₂O₂</i>	31
5.3 <i>Oxidación química directa:</i>	33
5.4. <i>Plasmas fríos:</i>	34
6. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICAS	36
6.1. <i>Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)</i>	36
6.2. <i>UV/H₂O₂</i>	37
6.3. <i>UV/O₃</i>	38
7. PROCESOS FOTOCATALÍTICOS	40
7.1. INTRODUCCIÓN.....	40
7.2. <i>FUNDAMENTOS DEL PROCESO</i>	42
7.3. <i>CONTROL DEL PROCESO</i>	45
7.4. <i>PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO</i>	48
7.5. <i>APLICACIONES POTENCIALES</i>	53
7.6. <i>TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS</i>	60
7.7. <i>TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE RADIACIÓN SOLAR</i>	61

CONTAMINACIÓN DE AGUA SUBTERRÁNEAS

1. DEFINICIÓN: AGUA SUBTERRÁNEA

Es toda **agua del subsuelo**, que se encuentra en la **zona de saturación** (se sitúa debajo del nivel freático donde todos los espacios abiertos están llenos con agua, con una presión igual o mayor que la atmosférica)

Las aguas subterráneas son un medio especialmente **vulnerable a los contaminantes** y pese a presentar una elevada inercia a los cambios de calidad y una amortiguación, retraso o dilación de la propagación de los fenómenos contaminantes, una vez producidos éstos, sus efectos resultan difícilmente reversibles. Este hecho se puede ver agravado por una explotación inadecuada. Por este motivo, las aguas subterráneas son motivo de una **protección especial**.

2. RECURSO HÍDRICO EN EL PLANETA

El agua, que cubre un 70% de la superficie total del planeta Tierra, se encuentra distribuida de la siguiente forma:

- ☆ Océanos y mares: 97.20%
- ☆ Hielos y glaciares: 2.15%
- ☆ Aguas subterráneas: 0.62%
- ☆ Lagos y ríos: 0.017%
- ☆ Atmósfera: 0.001%
- ☆ Seres vivos: 0.0001%

Aún estando en una baja proporción frente a océanos y mares, el agua subterránea constituye el recurso que suele garantizar mejor el abastecimiento de agua en las colectividades. Para esto es preciso que sea *perenne*, de *buena calidad* y que se pueda coseguir en *condiciones económicas aceptables*.

3. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN

Debemos distinguir entre contaminación natural y artificial:

— Contaminación natural

Es la que existe siempre, originada por restos de animales y vegetales y por minerales y sustancias que se disuelven cuando los cuerpos de agua atraviesan diferentes terrenos

— Contaminación artificial

Va apareciendo a medida que el hombre comienza a interactuar con el medio ambiente (contaminación antropogénica) y surge con la inadecuada aglomeración de las poblaciones, y como consecuencia del aumento desmesurado y sin control alguno, de industrias, desarrollo y progreso. Es gravísima. Podemos decir que es preocupante el uso del agua para fines como: lavado de automóviles, higiene, limpieza, refrigeración y procesos industriales en general, ya que si no son debidamente tratados, retornan al ciclo con distintos niveles de contaminación

Además, podemos clasificar la contaminación dependiendo de las características de los compuestos que la provocan:

– Contaminación orgánica

En los cuerpos de agua ¿De dónde proviene?: fundamentalmente de efluentes cloacales (contaminación bacteriana) e industriales (compuestos organoclorados y organofosforados de pesticidas, fenoles, etc.), que a veces son volcados en cuerpos receptores (ríos, lagos y mares) con ningún tratamiento o insuficiente. O aguas subterráneas destinadas a consumo humano son contaminadas con organismos patógenos por infiltraciones de los pozos absorbentes de las casa en zonas sin red cloacal. También es importante la contaminación que proviene de derrames de petróleo y todos sus derivados, ya sea de la actividad petrolífera o por mal manejo de aceites usados y otros combustibles en las estaciones de servicio

– Contaminación inorgánica

Se debe a concentraciones peligrosas de sustancias inorgánicas, fundamentalmente los metales pesados; como plomo que es sumamente tóxico al acumularse en el organismo, mercurio más tóxico aún, o el cromo, cobre, zinc, etc. Están presentes en los líquidos que salen de las industrias, o en los compuestos químicos pesticidas.

– Otros tipos de contaminación

→**Térmica:** Producida por vertido de líquidos calientes que origina un gran aumento de temperatura, disminuyendo por lo tanto el oxígeno disuelt, lo que acarrea graves consecuencias en la vida acuática

→**Física:** Donde materiales inactivos como latas, vidrio, plásticos, entorpecen acciones biológicas

→**Radiactiva:** Cuando son introducidos elementos que emiten radiaciones peligrosas

→**Eutrofización:** También merece citar la contaminación producida en las aguas por vertidos con alto contenido de nutrientes (compuestos de fósforo y nitrógeno), presentes en cloacales o líquidos con fertilizantes o pesticidas, que producen la eutrofización de las aguas, es decir, un crecimiento excesivo de las algas, que disminuyen el oxígeno disuelto, con las consecuencias ya prescritas

4. DIAGNÓSTICO DE LA CONTAMINACIÓN IN SITU

El diagnóstico in situ, permite obtener información de manera simple y rápida de la contaminación del agua subterránea. Dos métodos de diagnósticos más comunes son los **geoeléctricos** y la **gasometría**. Éstos permiten detectar los niveles de concentración de los contaminantes. Dependiendo de la naturaleza de la contaminación se emplearán distintos métodos.

5. REDES DE CALIDAD DE AGUAS SUBTRRÁNEAS

Como ocurre con las aguas superficiales, los objetivos de calidad de las aguas subterráneas se fijan en **función del uso** que se hace de ellas, según establece el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica.

Por lo que respecta a las aguas subterráneas, mientras no se determine una limitación de uso, los controles de calidad se realizan atendiendo al uso más restrictivo, es decir, el **consumo humano**

6. CONTAMINACIÓN POR NITRATOS

El origen de este importante problema, se atribuye a la agricultura (aplicación de fertilizantes) y a la ganadería, aunque en menor medida también los vertidos líquidos urbanos son fuente de compuestos nitrogenados, si bien sus consecuencias suelen ser más restringidas y localizadas en el entorno próximo a los puntos de vertido.

La contaminación por nitratos afecta de forma importante al litoral mediterráneo y es especialmente acusada en el Maresme, donde se llega a superar los 500 mg/l (la Reglamentación Técnico-Sanitaria obliga a que las aguas potables no superen los 50 mg/l), y en grandes áreas de las planas costeras del Júcar (Castellón y Valencia), donde se superan 100 mg/l. Entre las unidades interiores, la Llanura Manchega, el aluvial del Ebro y algunos sectores del valle del Guadalquivir (aluviales del Guadalquivir y Cuadalete) son las más afectadas, con contenidos entre 50 y 100 mg/l de nitratos. De forma local la presencia de nitratos afecta a diversas áreas de las cuencas del Duero (región central del Duero, Esla-Valderaduey y Arenales), Tajo (La Alcarria, Tiétar y Ocaña), Sur (Campo de Níjar, Dalías y Fuente Piedra), y Segura (Campo de Cartagena, Guadalentín, y Vegas del Segura). El problema no es generalizado en todo país, pero la gravedad de la situación en algunas zonas, en las que se usan estas aguas con destino a abastecimientos, requiere de la mayor atención por parte de los usuarios y de las Administraciones públicas concurrentes.

7. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS

Los vertidos de efluentes derivados de actividades urbanas, mineras y, fundamentalmente, industriales provocan la presencia de metales pesados en las aguas subterráneas, que en ocasiones inciden en su calidad hasta el punto de que resultan no aptas para el consumo humano.

El hierro, el manganeso y el aluminio, en particular los dos primeros, son los metales que aparecen con mayor frecuencia y en todos los ámbitos de planificación, en contenidos que exceden los límites permitidos por el Reglamento Técnico Sanitario (RTS). El origen del problema está tal vez más relacionado con un efecto litológico que con un fenómeno contaminante. También otros metales de carácter más tóxico como cadmio, plomo, cobre, zinc, selenio, arsénico y cromo se han detectado con cierta frecuencia aunque de manera muy puntual, principalmente en algunas zonas de las cuencas del Tajo, Guadalquivir, Sur, Ebro y Cuencas Internas de Cataluña.

8. CONTAMINACIÓN POR COMPUESTOS ORGÁNICOS

La contaminación de las aguas subterráneas por compuestos orgánicos es un problema cuyo alcance todavía no es bien conocido en nuestro país. El origen de este tipo de contaminación es diverso, aunque frecuentemente está relacionado con la utilización inadecuada de productos fitosanitarios en agricultura. Cabe mencionar asimismo como fuentes contaminantes las fugas en depósitos y conducciones, la eliminación y vertido -urbano e industrial- de residuos que contienen disolventes, desengrasantes, conservantes, agentes de limpieza etc. y los vertederos de residuos sólidos.

Los compuestos que se han detectado con mayor frecuencia en los estudios y en otros trabajos puntuales realizados por diversos organismos e investigadores pertenecen al grupo de organoclorados, entre los que destacan clorobencenos, cloroetanos, cloroetilenos, tetracloruro de carbono y hexaclorociclohexano.

Es destacable la presencia, aunque en contenidos bajos, de una gran variedad de compuestos no deseables en las aguas subterráneas de las cuencas del Duero y del Tajo. Conviene reseñar que en la práctica totalidad de los casos -en estos y en los restantes ámbitos de planificación que a continuación se mencionan- los pozos afectados no se destinan al abastecimiento de agua potable.

La contaminación debida a la utilización de productos fitosanitarios ha ocasionado en la cuenca del Guadiana la acumulación de aldrín, DDT, antraceno, HCH y atrazina en zonas regables de la Mancha Occidental, que en ocasiones exceden los límites máximos autorizados para aguas potables.

La aplicación de plaguicidas en la agricultura tiene como consecuencia la aparición de forma generalizada de compuestos volátiles -cloroetilenos, clorobencenos y etilbenceno- en las aguas subterráneas de la cuenca del Guadalquivir, en concentraciones que, en ocasiones superan los límites máximos permitidos por la RTS, caso de la Depresión de Granada, Almonte-Marismas y Aluvial del Barbate. En estas unidades se ha detectado asimismo contaminación procedente de derivados del petróleo. También de forma generalizada aparecen contaminantes procedentes de alinazaras, refinado y envasado de aceites, tales como ácidos grasos y sus ésteres. En la depresión de Baza están presentes, aunque en bajas concentraciones, compuestos organoclorados y organofosforados; en el aluvial del Guadalquivir se ha descrito la presencia de hexaclorociclohexano.

En los acuíferos detríticos en zonas de regadío del Guadalquivir es frecuente la presencia de tetracloroetileno, triclorobenceno, alquilbenceno y aldrín en contenidos que superan los límites de potabilidad. Las unidades más afectadas son las de Andarax-Almería y Campo de Dalías.

La presencia de compuestos orgánicos ocasiona también problemas de contaminación en numerosas unidades detríticas de la cuenca del Júcar, en las que se han detectado ciertas sustancias en contenidos superiores a los permitidos por la RTS. En ocasiones el problema afecta a aguas de abastecimiento a poblaciones. En las Planas de Sagunto y Valencia Sur y el Caroch Sur el dicloroetano alcanza puntualmente contenidos muy altos, del orden de 14.000, 13.000 y 17.000 ng/l, respectivamente. En la Plana de

Castellón se han identificado una serie de compuestos que sólo ligeramente y de forma puntual superan los límites máximos establecidos por la RTS.

La eliminación de residuos industriales en la cuenca del Ebro ha contaminado las aguas subterráneas en la cuenca alta del Gállego, indicada por la presencia de compuestos orgánicos volátiles. En las aguas subterráneas del acuífero aluvial de Vitoria se han detectado atrazinas, lindano y otros pesticidas procedentes de prácticas agrícolas.

En razón de la toxicidad de algunos de los compuestos incluidos en este grupo de contaminantes y habida cuenta del conocimiento insuficiente del alcance del problema en España, resulta necesario continuar los trabajos actualmente en curso, estableciendo criterios de muestreo basados en las características hidrogeológicas de los acuíferos y en los usos del agua y del suelo en cada caso.

Es importante recordar que la información relativa a problemas de contaminación de las aguas subterráneas procedente de determinadas fuentes de tipo puntual es inexistente o muy dispersa y difícilmente accesible. Tal es el caso de depósitos enterrados, gasolineras, fugas de alcantarillado, vías de comunicación, etc. Aunque el elevado coste de mejorar el conocimiento sobre este tipo de problemas parece en ocasiones disuasorio, sólo con una investigación rigurosa podrá determinarse si los problemas detectados hasta la fecha son los de mayor incidencia, por su gravedad y extensión, en el deterioro de la calidad de los recursos hídricos subterráneos.

9. REMEDIACIÓN IN SITU DE AGUAS SUBTERRÁNEAS QUE CONTIENEN COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS

1. Degradación reductiva de compuestos con cloro

Uno de los principales problemas en el tratamiento de aguas subterráneas, es la presencia de compuestos orgánicos clorados volátiles. Para la eliminación de dichos compuestos, lo que se hace es llevar a cabo una ***degradación reductiva***.

La razón que explica el uso de una degradación reductiva es que algunos compuestos halogenados, reaccionan lentamente con OH^- y por tanto, no se degradan eficientemente por los sistemas PAOs.

Se ha verificado, que para estas especies halogenadas, la reacción ocurre de manera más rápida cuando las etapas iniciales del proceso son de reducción en lugar de oxidación.

⇒ Los pasos que se siguen son los siguientes:

- a) **Creación de un anión electrón-donador:** Este anión transferirá su carga al contaminante halogenado
- b) **Reacción del halógeno:** El halógeno reacciona deshaciéndose del anión haluro, quedando así un radical libre reactivo el cual se degradará rápidamente por oxidación

⇒ EJEMPLO:



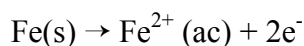
2. Técnica

Recientemente, un grupo de científicos (liderados por Robert Gillham. Universidad de Waterloo, Ontario) han desarrollado una técnica prometedora para el tratamiento in situ de agua subterránea con compuestos orgánicos clorados volátiles.

Este grupo construyó una “pared” subterránea de material permeable (la mayor parte de arena gruesa) en medio de la trayectoria del agua. La arena proporciona la limpieza del agua como consecuencia de su paso a través de la pared (sin necesidad de bombearla hacia la superficie)

En la pared de arena se coloca hierro metálico en pequeños trozos. Este hierro es de fácil obtención ya que es un producto residual típico de muchos procesos de fabricación.

Al ponerse en contacto el hierro con los compuestos orgánicos clorados disueltos en el agua, el hierro actúa como agente oxidante, cediendo electrones y formando el ión ferroso, el cual es capaz de disolverse en agua:



Habitualmente estos electrones son cedidos a moléculas organocloradas que están temporalmente absorbidas sobre la superficie metálica: los átomos de cloro contenidos en estas moléculas son reducidos a iones cloruro, los cuales son liberados a la fase acuosa. De este modo vemos como esta técnica es un ejemplo de la degradación reductiva descrita anteriormente.

Ensayos realizados sobre el terreno, indican que esta nueva tecnología puede funcionar con éxito durante al menos varios años y en el futuro podrá reemplazar los métodos de “bombeo y tratamiento” en muchas situaciones que impliquen metanos y etanos disueltos en el agua subterránea. Hay también alguna posibilidad de que la técnica pueda usarse para remediar el suelo contaminado con metales pesados muy oxidados.

10. OTRAS TÉCNICAS

— Tratamientos *In Situ*

a) Air Sparging

Se lleva a cabo mediante la inyección de gas (generalmente aire u oxígeno) bajo presión con el fin de llegar a la zona saturada y poder volatilizar los contaminantes disueltos en el agua subterránea, presentes como líquido no acuoso de la fase o adheridos a la matriz del suelo.

Los contaminantes, una vez volatilizados, emigran hacia arriba y son eliminados mediante la extracción del vapor del suelo.

b) Blast-Enhanced Fracturing

Es una técnica que se usa en las zonas donde las formaciones rocosas están fracturadas de manera que el agua contaminada tenga una mayor accesibilidad. Cuando no existen dichas fracturas o éstas no son lo suficientemente grandes, se provocan detonaciones de explosivos

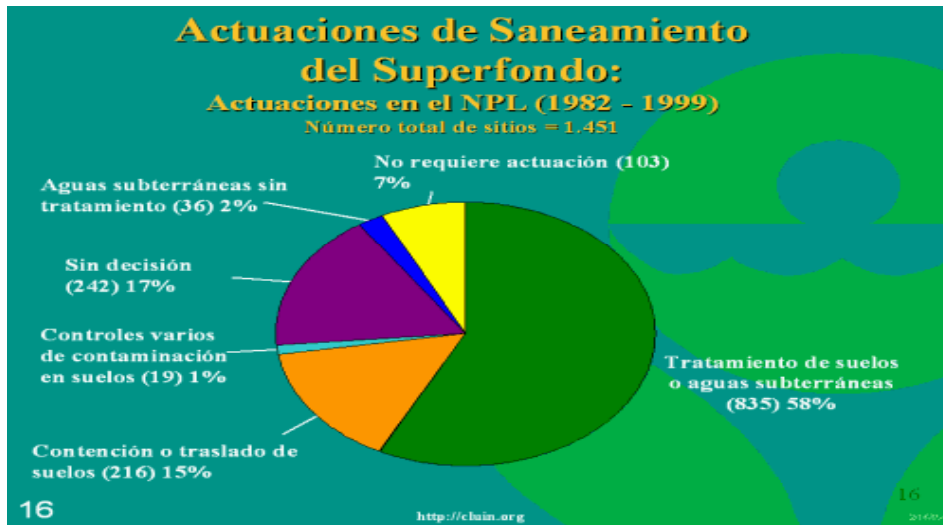
c) Pozos direccionales:

Estos pozos se sitúan de manera horizontal y son especialmente útiles cuando el contaminante cubre grandes áreas y tiene geometría lineal o cuando las obstrucciones superficiales están presentes

d) Pozos de recirculación:

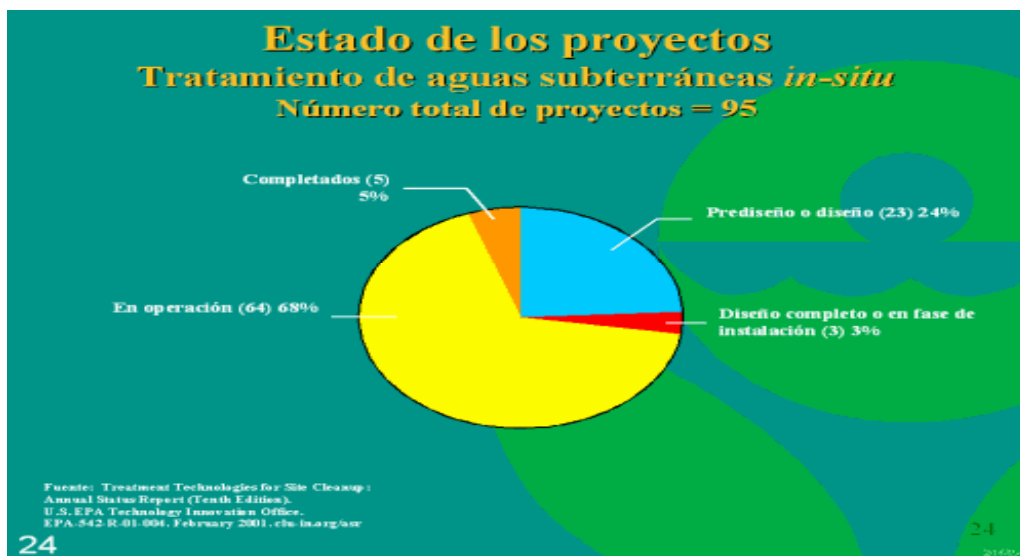
Se crea una circulación del agua subterránea, mediante la inyección de aire o gas inerte. Dicha inyección crea un sistema de bombeo debido al gradiente de densidades

11.DATOS DE INTERÉS



NPL= Listado Nacional de Prioridad

Como podemos ver en el gráfico anterior, el mayor porcentaje de las aguas subterráneas estudiadas está bajo tratamiento (58%) Aún así, existe una gran proporción de zonas que carecen de tratamiento y zonas en las que aún no se ha tomado ninguna decisión (19%) Ya que las aguas subterráneas constituyen el recurso que suele garantizar mejor el abastecimiento de agua en las colectividades, se debería tener más en cuenta el tratamiento de las mismas.



Como vemos en este gráfico, el tratamiento de aguas subterráneas está totalmente en pleno desarrollo. Los proyectos que han sido finalizados suponen una muy baja proporción frente a los que todavía están en operación

Actuaciones de Superfondo:
Tecnologías de Tratamiento de Aguas Subterráneas *In Situ* en 81
Proyectos (1982 - 1999)

Tecnología	Número de Proyectos
Aspersión de aire	48
Biocorrección	21
Extracción bi-fásica	10
Barreras Reactivas Permeables	8
Fitocorrección	4
Tratamiento químico	2
Aspersión en pozos	2
TOTAL	95

32 <http://chain.org> 32

Por último, vemos cuáles son algunas de las técnicas utilizadas en el tratamiento de las aguas subterráneas, siendo la de *aspersión de aire* una de las más extendidas

12. PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

La conservación de la calidad de las aguas subterráneas debe regirse por el principio de prevención, evitando que se produzca su contaminación, estableciendo los medios y normativas que limiten el vertido incontrolado, la instalación de actividades peligrosas sin las debidas medidas de seguridad, y la aplicación indiscriminado de productos agroquímicos.

Una vez que se ha contaminado un acuífero, la recuperación de su calidad, aunque es factible, es de gran complejidad técnica y supone un elevado coste. Es a estos efectos a los que las autorizaciones de vertido previstas en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (RDPH) establecen la obligatoriedad del titular de la actividad generadora del vertido de aportar un estudio hidrogeológico demostrando su inocuidad.

Las primeras actuaciones que se plantean para controlar la calidad de las aguas subterráneas consisten en determinar la existencia de los procesos de contaminación, su intensidad y extensión, tipos de compuestos, posibles causantes en el entorno y vulnerabilidad de los acuíferos sobre los que se asientan o van a instalarse las actividades potencialmente contaminantes.

Este planteamiento requiere mejorar los sistemas de vigilancia para el control y el seguimiento temporal de la calidad de las aguas. Ello permitirá establecer el estado de las aguas y evaluar las tendencias en función de las actividades antrópicas desarrolladas sobre los mismos. Para que tales sistemas de vigilancia sean eficaces han de cumplir al

menos dos objetivos: detectar cualquier variación en la composición del agua y detectar la contaminación con tiempo suficiente para poder actuar.

En la propuesta del Plan de Acción de Aguas Subterráneas comunitario se dispone que los Estados miembros deben determinar en qué zonas es el agua subterránea particularmente vulnerable a la contaminación, por motivos geológicos o climáticos, tipo de suelo o actividades humanas.

En la legislación española, el Reglamento del Dominio Público Hidráulico establece que los estudios de evaluación de efectos medioambientales, en los casos de contaminación que pudieran afectar a las aguas subterráneas, incluirán la evaluación de las condiciones hidrogeológicas de la zona afectada, el eventual poder depurador del suelo y del subsuelo y los riesgos de contaminación y alteración de la calidad de las aguas subterráneas.

En ambos casos, la obligación parece dirigirse a la evaluación del riesgo de contaminación más que a la determinación de la vulnerabilidad, entendida ésta como una función de las características intrínsecas del acuífero. En cualquier caso, parece necesario realizar una zonificación o caracterización del territorio de cada ámbito de planificación mediante mapas que diferencien distintos ámbitos hidrogeológicos, en función de la importancia relativa de cada uno de los factores que, conjuntamente, determinan la vulnerabilidad de los acuíferos a la contaminación -edafología, características de la zona no saturada, profundidad del nivel del agua, litología, régimen hidráulico del acuífero, recarga. Dicha zonificación servirá como herramienta de ayuda en la ordenación de los vertidos potencialmente contaminantes, y podrá utilizarse asimismo en la aplicación de medidas de prevención contra la contaminación y en la elaboración de planes de ordenación del territorio.

Una vez conocidos los diferentes parámetros relativos al uso del suelo y la vulnerabilidad de los acuíferos, se pueden establecer medidas concretas. Tal es el caso del Plan Nacional de Residuos Sólidos Urbanos, y del Plan Nacional de Residuos Industriales algunos de cuyos fines consisten en la caracterización de los emplazamientos, tanto de las instalaciones como de los residuos generados y la evaluación de las afecciones hídricas, y en particular, de la incidencia que sobre las aguas subterráneas puede tener cada tipo de residuo.

La protección de las captaciones destinadas a abastecimiento urbano está contemplada en la Ley de Aguas y el RDPH, que establecen la figura del perímetro de protección. La implantación real de estos perímetros es hasta ahora muy escasa, seguramente debido a las aplicaciones jurídicas y sociales sobre la ordenación del territorio y de los usos del suelo. La administración ha lanzado una iniciativa tendente a sistematizar los procedimientos a emplear en el establecimiento de esta figura normativa, y a facilitar la coordinación de competencias entre los Organismos de cuenca y las Comunidades Autónomas.

13.SOLUCIONES MEDIOAMBIENTALES CANADIENSES

Cuando hay grandes volúmenes de suelos o aguas subterráneas contaminados, grandes obstáculos en el aire o en las aguas subterráneas, y condiciones complejas de carácter geológico e hidrogeológico, la Technisol Environment puede realizar programas de

remediación en que se integran diversas técnicas de tratamiento in situ y ex situ. En los proyectos de remediación de gran escala, se efectúan estudios de factibilidad que comprenden estudios de tratabilidad antes de preparar los planes y especificaciones.

Además de evaluar la factibilidad técnica, los estudios permiten determinar el plazo del proceso de remediación y establecer el programa garantizado de tratamiento que suministra la Technisol Environment. Cada proyecto de remediación que se realiza comprende un programa de monitoreo importante enfocado en la optimización del tratamiento.

Las técnicas in situ y ex situ que aplica la Technisol Environment comprenden biolavado, biobarboteo, bioextracción, bioventeo, volatilización, desorción térmica y biodegradación pasiva. En los últimos años, la Technisol Environment ha ejecutado más de 50 proyectos de remediación de suelos y aguas subterráneas de escala mediana y grande, en los que se han aplicado técnicas de tratamiento in situ y ex situ. La integración de una combinación de técnicas correctivas in situ y ex situ presenta varias ventajas: (1) la presencia de infraestructura no plantea problemas; (2) las obras pueden realizarse in situ a pesar de la heterogeneidad de las condiciones geológicas; (3) los contaminantes pueden hacerse degradar y no sólo desplazarse; y (4) es posible adoptar las soluciones más eficaces y económicas.

COVs

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) forman la mayor parte de las emisiones de los procesos industriales. Se encuentran presentes en bajas concentraciones en las corrientes de salida de gases y son considerados contaminantes atmosféricos debido a su toxicidad o a los malos olores que producen y contribuyen a la formación de smog. La mayor fuente de emisión de COVs son los autos, camiones y las plantas industriales como la industria química orgánica, polímeros, fibras y unidades más pequeñas tales como las de pinturas, impresiones, etc. Generalmente se encuentran dos grupos de COVs los hidrocarburos, incluyendo los compuestos oxigenados como ser alcoholes y los hidrocarburos halogenados de C1 y C2.

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), debido al aumento continuo de emisiones, en relación con restricciones legislativas cada vez mayores principalmente en los países industrializados. Los métodos para la eliminación se pueden clasificar en dos grupos: destructivos y no destructivos. En los métodos destructivos, los COVs se transforman en compuestos inertes o menos tóxicos que los de partida. En los métodos no destructivos, los COVs presentes en las corrientes gaseosas son retenidos pero no son transformados. Entre los primeros se encuentran la incineración o quemado térmico y la oxidación catalítica, mientras que entre los métodos no destructivos están la adsorción (generalmente sobre un carbón activo), la condensación y la absorción sobre agua o compuestos orgánicos. La selección de uno u otro método depende de: la naturaleza, el caudal y la concentración del contaminante, la concentración permitida en la corriente de salida y la presencia de venenos para el catalizador o de sólidos en la corriente gaseosa.

2. REDUCCIÓN DE EMISIONES DE COVs.

El primer paso es conocer las causas y efectos de las emisiones: fuentes, vías, inventario, exposición y riesgo de la misma (problemática). Después, una revisión de las operaciones, equipos y tecnologías disponibles, para identificar las oportunidades de reducir las emisiones mediante la sustitución o modificación de los procesos y/o productos, y de los sistemas adicionales de control de los mismos.

Las mayores fuentes de emisiones estacionarias de COVs son las industrias químicas, petrolíferas, de plásticos, alimentarias y otras, el uso de disolventes y productos químicos, y el tratamiento de residuos.

Las medidas preventivas incluyen la reformulación de los productos de entrada (que es la única o la mejor opción viable en muchos casos, como los usos domésticos y los industriales a pequeña escala, en caso de ser posible), así como mejoras en el proceso (desde la inspección y mantenimiento para evitar fugas, que es la medida más efectiva en algunos sectores como el petrolífero, hasta el rediseño de las instalaciones para minimizar los productos orgánicos residuales.

Cuando no son posibles o suficientes dichas actuaciones sobre los productos o los propios procesos, deben aplicarse los sistemas de control final de tubería.

3. **COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS PARA LA ELIMINACIÓN DE VOCs**

❖ Adsorción sobre carbón activo

En este proceso los compuestos orgánicos son retenidos sobre la superficie de un sólido. Como adsorbentes generalmente se usan carbón, silicagel o alúmina. Cuando el carbón se satura se puede regenerar con vapor o aire caliente o por combinación con vacío y aire caliente, pero no es posible conseguir una desorción completa después de cada regeneración, por lo tanto al cabo de un cierto tiempo se debe reemplazar el carbón del lecho por uno fresco. El tiempo de duración de un carbón es de cinco años. La eficiencia de este proceso depende de la concentración y composición de COVs en la corriente de entrada. Entre las ventajas de este método se encuentran la recuperación del producto así como la alta eficiencia (del 95%) cuando la concentración en la corriente de entrada es mayor de 1000 ppm. Como desventajas se puede mencionar la generación de residuos y de agua contaminada si la regeneración del carbón es con vapor.

▪ Aplicaciones:

- ✓ Aguas residuales industriales.
- ✓ Flujos de residuos acuosos que contengan: fenoles, cresoles, poliéteres, orgánicos halogenados, cianuros y cromo.

❖ Condensación

En este proceso de separación, la corriente gaseosa se lleva a saturación y los contaminantes se condensan como líquidos. Los condensadores pueden ser de superficie o de contacto. Entre las ventajas de este método se puede mencionar la posibilidad de recuperar el producto, no se generan residuos sólidos o líquidos y bajo requerimiento de espacio. Como desventajas se encuentran la aplicación limitada a corrientes con alta concentración de contaminantes orgánicos y a corrientes de un solo componente si éste debe ser reciclado y utilizado.

❖ Absorción

En esta forma de eliminación hay transferencia de materia de determinados compuestos de una corriente gaseosa a un líquido no volátil. La elección del adsorbente depende de la solubilidad de los compuestos orgánicos gaseosos y del costo del adsorbente. En este tipo de procesos se alcanzan eficiencias del 98% cuando la concentración de entrada es del orden de 5000 ppm y cuando el compuesto orgánico es muy soluble en el adsorbente.

❖ Quemado térmico

Las emisiones de vapores orgánicos se convierten en dióxido de carbono y agua, mediante un proceso de combustión total. Entre las ventajas se pueden mencionar : operación simple de llevar a cabo, eliminación completa de los contaminantes, no se

generan residuos sólidos ni líquidos, costo inicial relativamente bajo, y bajo costo de mantenimiento. La principal desventaja de este tipo de proceso está centrada en el costo del combustible.

❖ Separación o Arrastre por Aire ("Stripping" por aire)

Este proceso utiliza la fuerza del aire para eliminar componentes no deseados de una fase líquida.

- Tipos de equipos:
 - ✓ Pulverizadores
 - ✓ Torres de pulverización
 - ✓ Aireación mecánica
 - ✓ Aireación difusa
 - ✓ Torres de relleno
 - Aplicaciones:
 - ✓ Residuos líquidos que contengan compuestos orgánicos volátiles ligeramente solubles en agua.
 - ✓ Flujos residuales con concentraciones de compuestos orgánicos volátiles inferiores a 100 mg/l

Antes de aplicar este tratamiento a un residuo industrial peligroso, es necesario por tanto realizar una caracterización del mismo, ya que, si además de los compuestos orgánicos volátiles contuviese otros constituyentes, sería preciso aplicar tecnologías de pre y postratamiento.

Así, los sólidos suspendidos y los metales disueltos, que mediante estos procesos se oxidarían a una forma insoluble, tienen que ser eliminados antes de introducir los residuos en la torre de tratamiento.

❖ Separación por Vapor ("Stripping" por vapor)

Este proceso consiste en la transferencia de compuestos orgánicos de la fase líquida a la fase vapor. El flujo acuoso debe ser precalentado cerca del punto de ebullición antes de pasar a través del separador.

- Aplicaciones:
 - ✓ Eliminación de compuestos orgánicos volátiles solubles en agua.
 - ✓ Recuperación de acetona, etanol, etc.

❖ Adsorción en Resina

Este es un proceso por el cual se elimina o recupera una sustancia orgánica de un residuo en fase líquida sencilla al pasarlo a través de columnas rellenas de resinas sintéticas. La adsorción estará en función del pH y será necesario ajustarlo antes del tratamiento.

- Aplicaciones:
 - ✓ Residuos fenólicos
 - ✓ Flujos de residuos que contengan materiales explosivos

❖ Decloración

El proceso de decloración elimina el cloro presente en las moléculas cloradas, rompiéndolas o cambiando su estructura molecular mediante la adición de un reactivo químico. Este reactivo suele ser el sodio metálico y el calcio. La reacción entre el residuo y el reactivo suele ser exotérmica produciéndose gran cantidad de calor que es difícil de controlar. En el caso de que el residuo contenga agua, la reacción entre ésta y el sodio puede resultar explosiva. El proceso resulta más controlable si previamente se hace reaccionar el sodio con el 2-etilhexanol, ya que el compuesto resultante es menos reactivo y más manejable que el sodio metálico.

- Aplicaciones:
 - ✓ PCBs
 - ✓ Dioxinas
 - ✓ Disolventes
 - ✓ Pesticidas

❖ Oxidación Química.

Este proceso oxida iones y compuestos químicos mediante agentes oxidantes, haciéndolos menos peligrosos o más susceptibles de sufrir un proceso ulterior de eliminación o destrucción. La oxidación se efectúa mediante la adición de un agente oxidante químico, que a su vez es reducido durante el proceso.

Los agentes oxidantes más utilizados son gas cloro, dióxido de cloro, hipoclorito sódico o cálcico, permanganato potásico, peróxido de hidrógeno y ozono.

- Aplicaciones:
 - ✓ Oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos en solución acuosa.
 - ✓ Tratamiento de cianuros contenidos en los residuos de galvanoplastia. En este proceso se utiliza normalmente gas cloro, dióxido de cloro e hipoclorito sódico o cálcico para destruir los cianuros, los cuales se convierten en nitrógeno y dióxido de carbono.
 - ✓ Destrucción de fenoles, aldehídos y mercaptanos, presentes en algunos residuos peligrosos.
 - ✓ Tratamiento de pesticidas no clorados.

❖ Oxidación por aire húmedo.

Este proceso consiste en la reacción de los compuestos de un residuo peligroso con el oxígeno disuelto en el agua. Es, por tanto, una oxidación en fase acuosa de los contaminantes disueltos o en suspensión, que se realiza a elevada temperatura (177°C - 315°C) y alta presión (300-3000psi), se utiliza una presión elevada con objeto de mantener el agua en estado líquido.

- Aplicaciones:
 - ✓ Residuos orgánicos
 - ✓ Hidrocarburos policíclicos
 - ✓ Regeneración de carbón activado
 - ✓ Destrucción de cianuros

❖ Extracción mediante Fluido Supercrítico

Consiste en la separación de compuestos orgánicos de una solución acuosa mediante una extracción con un disolvente en estado fluido supercrítico o líquido casi crítico (CO₂). El concentrado orgánico extraído se puede utilizar para el reciclado de productos químicos. En el caso de emulsiones grasas, el extracto puede ser utilizado como combustible.

- Aplicaciones:
 - ✓ Compuestos orgánicos volátiles en fase acuosa.
 - ✓ Mezclas de aceite, agua y sedimentos.

❖ Oxidación por Agua Supercrítica

Los compuestos orgánicos normalmente inmiscibles en agua se solubilizan cuando una mezcla acuosa alcanza el estado supercrítico. Consiste en la destrucción de estos compuestos orgánicos mediante la oxidación total a CO₂, H₂O y sales inorgánicas por medio de agua supercrítica a temperatura de 347°C y presión de 218 atmósferas

- Aplicaciones:
 - ✓ Pesticidas clorados y compuestos de alto peso molecular
 - ✓ Residuos con cianuros
 - ✓ Disolventes

❖ Combustión catalítica

Este proceso es similar a la incineración térmica pero requiere una energía de activación menor que el quemado térmico, ya que la oxidación completa se produce a temperaturas cercanas a 400 °C.

Históricamente los catalizadores se desarrollaron para las emisiones de automóviles, que consisten de uno o más metales nobles disperso en un soporte cerámico. Al mismo tiempo, la mayoría de los catalizadores de oxidación y procesos de oxidación han sido desarrollados para obtener productos parcialmente oxidados que son muy importantes industrialmente. Sin embargo existen diferencias importantes entre los procesos comerciales de oxidación parcial y la oxidación catalítica total de COVs en corrientes gaseosas y acuosas. Por ejemplo en la oxidación parcial la producción de CO₂ y H₂O son reacciones indeseables que ocurren en serie o en paralelo con la reacción de interés. Otras diferencias son la concentración de reactivos, temperatura, tipo de catalizador usado y la naturaleza química del compuesto a oxidar.

La oxidación catalítica de COVs se lleva a cabo a bajas concentraciones de reactivos y con alta concentración de oxígeno. Las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas y cuando se llevan a cabo con alta concentración de reactivos estos procesos son realmente generadores de calor. Cuando la concentración de reactivos es baja, el proceso es un consumidor de calor y la corriente gaseosa debe ser precalentada hasta cierta temperatura. En consecuencia, puede ser un proceso costoso calentar la corriente gaseosa para alcanzar niveles de velocidad de reacción apreciables. Como resultado, la oxidación catalítica de COVs resulta más económica si la reacción se lleva a cabo a temperaturas más bajas. La combustión catalítica de COVs presentes

en bajas concentraciones (10-10.000 ppm) en efluentes gaseosos es una técnica promisoría en la tecnología de decontaminación.

En la mayoría de los casos la combustión catalítica parece ser la tecnología óptima para reducir drásticamente las emisiones de COVs , sin embargo la formulación catalítica no parece ser tan fácil debido a la gran variedad de moléculas de COVs y a la naturaleza complicada de las mezclas de COVs.

La combustión catalítica permite alcanzar conversiones cercanas al 99% operando a temperaturas mas bajas (300-500 °C) comparada con la combustión térmica (700-1200 °C). La disminución de la temperatura de operación significa un ahorro en combustible para precalentar la corriente gaseosa y el reactor.

4. CATALIZADORES

Los requisitos que debe cumplir un catalizador son:

1. *Actividad a baja temperatura*: en algunos casos la mitad de los costos de operación de un sistema de oxidación catalítica corresponden al combustible para precalentar el gas, por lo tanto cuanto menor sea la temperatura de operación del catalizador, menores serán los costos de combustible auxiliar y en consecuencia la oxidación catalítica se vuelve más competitiva.

2. *Actividad para una amplia gama de COVs*: como la composición química de las emisiones de COVs varía de una fuente a otra, es necesario desarrollar catalizadores que oxiden una amplia gama de compuestos de forma completa y no selectiva

3. *Diseño de catalizadores que minimicen su desactivación*: La desactivación debido a impureza o por envenenamiento con átomos de cloro es inevitable pero se debe minimizar. Por lo tanto las propiedades físicas y químicas deben optimizarse para lograr una mayor vida útil del catalizador.

4. *Multifuncionalidad*: Investigaciones recientes han mostrado que la destrucción de COVs sobre ciertos catalizadores no solo ocurre por oxidación sino que también lo hace por hidrólisis. Sin embargo, actualmente se están llevando a cabo investigaciones hacia el desarrollo de catalizadores multifuncionales para mejorar la destrucción de los COVs hacia productos finales más benignos.

De acuerdo a las consideraciones anteriores, se requiere un catalizador altamente activo (>95% de conversión), selectivo, es decir que no de productos de oxidación parcial y estables, la velocidad de desactivación debe ser baja.

No existe una teoría general acerca del mecanismo de oxidación catalítica de hidrocarburos . Sin embargo se pueden formular algunas observaciones que conducen a la hipótesis general acerca de como la reacción tiene lugar. El mecanismo para la oxidación catalítica total depende del tipo de catalizador usado. Como el oxígeno está siempre presente en gran exceso, la concentración superficial de oxígeno es siempre relativamente alta. Esto significa que la concentración de oxígeno es constante y la velocidad de reacción es solamente función de la concentración de COVs.

Los catalizadores utilizados se clasifican en dos tipos óxidos metálicos y metales nobles.

Los catalizadores de óxidos metálicos se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estados de oxidación positivos. Son menos activos que los metales nobles soportados, pero son más resistentes al envenenamiento. Los catalizadores de óxidos más estables son los de los metales alcalinos, alcalino-térreos, tierras raras y actínidos.

Los óxidos de estabilidad intermedia incluyen los de Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb. Los óxidos que son inestables son los de los metales nobles Ru, Pd, Rh, Pt, Ir, Au y Ag. La ventaja de esta clasificación se debe a que los metales que no forman óxidos estables permanecen como metales reducidos durante las reacciones de oxidación a temperaturas moderadas. Esto sugiere que el mecanismo de oxidación, incluso si estos óxidos están soportados puede implicar solamente oxígeno molecular del gas de entrada.

Los catalizadores de metales nobles son a base de Pt, Pd, Ag y Au y suelen estar soportados sobre óxidos del tipo g -Al₂O₃ o SiO₂. Aunque cualquiera de estos metales se puede utilizar como catalizador, en la mayoría de los casos se utilizan el Pt y el Pd . Se admite comunmente que los metales nobles como el Pt y Au trabajan en condiciones reducidas en cualquier condición. Numerosos estudios de oxidación de hidrocarburos han sido realizados utilizando catalizadores a base de metales nobles y las conclusiones a las que se ha llegado son:

1. Pueden seguir tanto un mecanismo Langmuir-Hinshelwood (reacción entre el oxígeno y el reactivo ambos adsorbidos), como el mecanismo de Downie (reacción entre oxígeno adsorbido y una molécula de reactivo en fase gaseosa).

2. Sobre Pt, se ha demostrado que la oxidación ocurre más rápido en el aire que con oxígeno puro debido a la formación de óxidos relativamente inactivos de Pt(IV) en atmósferas altamente oxidantes

3. El Pt y el Pd tienen alta actividad para la oxidación total de parafinas, y son más activos que los óxidos metálicos.

4. El mecanismo general de oxidación sobre metales nobles implica la adsorción disociativa del oxígeno.

TABLA I: Tecnologías separativas de eliminación de COVs

Tecnología.	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m ³ /h)	Eficiencia. (%)	Pdtos obtenidos.	Ventajas.	Inconvenientes.
Adsorción	20-5000	100-6000	90-98	Carbón contaminado Orgánicos recogidos	Alta eficiencia, por lo que el producto recuperado puede compensar los costes anuales de operación. Puede emplearse como concentrador en conjunción con otro tipo de tecnología de control Aplicable para corrientes muy poco concentradas. Bajos costes de operación.	No aplicable para altas temperaturas o alta humedad relativa. Cetonas aldehídos y esterres, pueden obstruir los poros del carbón activo y disminuye la eficiencia. Necesita regenerar el lecho. Puede necesitar prefiltrar el gas de alimentación Ineficiente para corrientes fácilmente inflamables.
Absorción.	500-5000	2000-10000	95-98	Partículas capturadas Aguas residuales	El producto recuperado puede compensar los coste de operación. Bajas perdidas de presión. Bajo consumo de energía.	No es eficiente para bajas concentraciones o pequeños flujos. El producto recuperado puede necesitar ser separado. El relleno puede obstruirse debido a las partículas de la corriente a tratar. Dificultades en el diseño, por los datos de equilibrio.
Condensación.	>5000	100-20000	50-90	condensado	El producto recuperado puede compensar los costes de operación. Se recuperan los productos puros. Aplicable para altas concentraciones.	No recomendable para compuestos con puntos de ebullición < 45 °C. Altos costes de energía Baja o media eficiencia. No aplicable para bajas concentraciones. Requiere flujos y concentraciones constantes.
Membranas	>1000	-	90-99	Corriente de COV Condensado (si hay condensación previa)	Es independiente de las variaciones de flujo y concentración de la alimentación. Grandes eficiencias (con condensación)	Necesita combinarse con otras tecnologías. Dificultad en la construcción de la membrana.

TABLA II: Tecnologías destructivas

Tecnología.	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m ³ /h)	Eficiencia. (%)	Pdtos obtenidos.	Ventajas.	Inconvenientes.
Oxidación térmica recuperativa	100-2000	1000-100000	95-99	Productos de combustión	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Bajos costes de mantenimiento	Se requiere combustión auxiliar en la mayoría de los casos. Posible generación de NOx. Posibilidad de combustión incompleta. Requiere tratamientos adicionales para los compuestos halogenados.
Oxidación térmica regenerativa	100-2000	1000-100000	95-99	Productos de combustión	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Bajos costes de mantenimiento. Alta recuperación energética. Aprox. 40%. Autotermicidad en muchos casos.	Coste adicional de los sistemas de control para el intercambiador. Posible generación de NOx. Posibilidad de combustión incompleta.

TABLA III: tecnologías destructivas catalíticas.

Tecnología.	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m ³ /h)	Eficiencia. (%)	Pdtos obtenidos.	Ventajas.	Inconvenientes.
Oxidación catalítica recuperativa	100-2000	1000-100000	90-99	Productos de combustión.	Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Reduce los costes de combustión y de operación comparado con la oxidación térmica. No produce la formación de NOx, debido a que se opera a menor temperatura. Menores tamaños de equipos que en los térmicos.	Se requiere combustión auxiliar en la mayoría de los casos. Recuperación energética aproximada del 60%. Mayor coste de inversión que térmicos. Posible envenenamiento del catalizador. Coste de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.
Oxidación catalítica regenerativa.	100-2000	1000-100000	90-99	Productos de combustión	Alta recuperación energética alrededor del 90%. Autotermicidad en la mayoría de los casos. Alta eficiencia. Posibilidad de variación en el flujo y en la concentración. Reduce los costes de combustión y de operación comparado con la oxidación térmica. No produce la formación de NOx, debido a que se opera a menor temperatura. Menores tamaños de equipos que en los térmicos.	Mayor coste del intercambiador debido sobre todo al sistema de control. Mayor coste de inversión. Altas pérdidas de presión. Posible envenenamiento del catalizador. Coste de reposición del catalizador. Posiblemente no compatible con compuestos halogenados.

TABLA IV: Otras tecnologías destructivas.

Tecnología.	Rango conc. (ppm)	Rango capacidad (m ³ /h)	Eficiencia. (%)	Pdtos obtenidos.	Ventajas.	Inconvenientes.
Oxidación ultravioleta.	(solo se ha probado a escala de laboratorio)	(solo se ha probado a escala de laboratorio)	>99 a escala de laboratorio	Productos de combustión. Compuestos intermedios de oxidación	Alta eficiencia al menos a escala de laboratorio y de planta piloto. Los lechos de carbón activo que retienen los VOCs residuales no oxidados, pueden regenerarse con el mismo oxidante empleado en el reactor (oxígeno activo) por lo que también son oxidados.	Alto coste de la instalación. Solo se han desarrollado a escala de laboratorio. Dificultad de seleccionar la frecuencia adecuada para la completa la oxidación, en el caso de mezclas de VOCs
Técnicas basadas en el plasma.	(solo se ha probado a escala de laboratorio)	(solo se ha probado a escala de laboratorio)	>99 a escala de laboratorio	Productos de combustión.	Alta eficiencia al menos a escala de laboratorio y de planta piloto. Se puede trabajar a muy bajas temperaturas. Especialmente interesante para oxidar compuestos orgánicos halogenados.	Alto coste de la instalación. Solo se han desarrollado a escala de laboratorio. Dificultad de mantener el estado de plasma continuamente.
Biofiltración.	(solo se ha probado a escala de laboratorio)	(solo se ha probado a escala de laboratorio)	>99	Productos de oxidación. Microorganismo nuevos. Biomasa muerta	Alta eficiencia, con el biofiltro adecuado. Bajos costes de operación. Segura Muy barata, sobre todo para masa de aire a temperatura ambiente y bajas concentración de COVs	No existen criterios, métodos o normas para l diseño. Cada biofiltro debe diseñarse en base a investigaciones de laboratorio y pruebas en plantas piloto. El comportamiento de los microorganismos es poco conocido e impredecible. Dificil de obtener modelos matemáticos.

PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (TAOs)

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado, en la última década, al desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más frecuentemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs son especialmente útiles como **pretratamiento** antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de **postratamiento** para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

La conciencia sobre el efecto de contaminantes sobre la salud y los riesgos ecológicos asociados, ha contribuido en la última década al desarrollo de estas tecnologías ambientales con el fin de cumplir dichos requerimientos.

Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica.

¿Cuál es la explicación de la eficiencia de estas técnicas? Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO•. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10⁶-10¹² veces más rápido que oxidantes alternativos como el O₃. La Tabla I, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO• es el oxidante más energético. En la Tabla II se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Tabla I. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes .

<u>Especie</u>	<u>E₀ (V, 25 °C)</u>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

2. TIPOS DE PROCESOS:

Estos procesos involucran generalmente la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o no fotoquímicos y posee una alta efectividad para la oxidación de contaminantes ambientales. Los procesos pueden también transformar otros contaminantes tóxicos como los iones metálicos y pueden aplicarse a la recuperación de metales nobles.

A continuación se da un listado de las TAOs, clasificadas en procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos**.

Cuadro I: Las Tecnologías avanzadas de oxidación.

Procesos no fotoquímicos

- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
- Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados
- Oxidación electroquímica
- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Descarga electrohidráulica – Ultrasonido

Procesos fotoquímicos

- Oxidación en agua sub y supercrítica
- Procesos fotoquímicos
- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
- UV/peróxido de hidrógeno UV/ O_3
- Foto-Fenton y relacionadas
- Fotocatálisis heterogénea

3. APLICACIONES:

La mayoría de las TOAs se aplican a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña escala, ya sean solas o combinadas entre ellas o con métodos convencionales. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Una de ellas, la fotocatalisis heterogénea, se aplica muy exitosamente al tratamiento de contaminantes en fase gaseosa (ambientes exteriores o interiores).

A continuación se resumen las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.

4. Ventajas de las Tecnologías avanzadas de oxidación.

--No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.

- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las TAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están total o parcialmente comercializadas.

5. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICAS

Estas TAOs originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa.

5.1. Ozonización en medio alcalino

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, ecuación (1), o de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva), ecuación (2) :

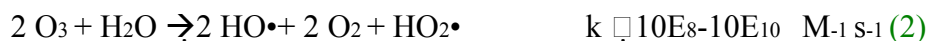


Tabla II. Constantes de velocidad (k en $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

Compuesto	HO•	O₃
Alquenos clorados	10E9-10E11	10E-1-10E3
Fenoles	10E9-10E10	10E3
Aromáticos	10E8-10E10	1-10E2
Cetonas	10E9-10E10	1
Alcoholes	10E8-10E9	10E-2 -1
Alcanos	10E6-10E9	10E-2

Las constantes de velocidad con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos tipos de procesos, tal como se ha mostrado en la Tabla II. La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO-, HO₂-, HCOO-, Fe²⁺ o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos. La Figura 1 muestra un esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

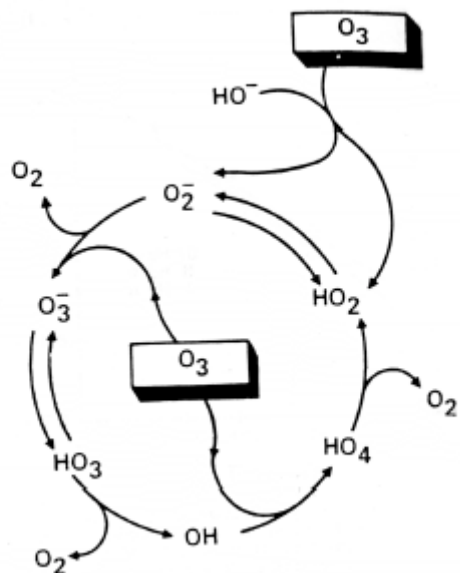


Figura 1. Esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

Este camino indirecto es menos selectivo, ya que las especies formadas tienen gran capacidad oxidante. Existen sin embargo compuestos refractarios, como los ácidos acético y oxálico, productos de oxidación intermedia en ozonización y otros procesos de hidroxilación, que resisten la mineralización. La materia orgánica reaccionará, por lo tanto, por una combinación de ambas reacciones, dependiendo de la composición del agua tratada, del pH y de la dosis de ozono. Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción atrapadora de HO• competitiva de los iones bicarbonato y carbonato (esta competencia ocurrirá en toda TOA cada vez que se formen HO• en soluciones carbonatadas):



El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas.

Se ha empleado con éxito en la decoloración de caolín y de pulpa de celulosa y, en general, como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. El ozono se transforma sólo en O₂ y H₂O, y el método no es tan tóxico como otros tratamientos convencionales que usan Cl₂ o ácido crómico. Como los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, la ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas. No produce

trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el óxido de cloro. El ozono puede producirse fácilmente *insitu* por descarga eléctrica en corriente de aire, y no deja olores ni gustos residuales. En contraposición con los beneficios anteriores y desde el punto de vista operacional y de ingeniería, el uso de ozono no es trivial como el uso de un oxidante totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno, puesto que involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa. Por ello, el proceso requiere eficiente agitación, haciendo necesario el uso de difusores, mezcladores en línea, venturis y torres de contacto. Este aspecto agrega altos costos de inversión a su utilización. Para la destrucción completa de un compuesto se necesita, además, una relación molar bastante alta de O₃ a contaminante (mayor que 5:1), con el consiguiente aumento de costos. Como hemos dicho, en algunos casos el método no conduce a mineralización completa. No permite trabajar a temperaturas muy altas, ya que el burbujeo del gas puede volatilizar compuestos iniciales o intermedios. El tratamiento no tiene propiedades de desinfección residuales. Como las aguas tratadas no deben contener ozono residual, deben introducirse desgasadores finales en el circuito, aumentando más aún el costo del proceso.

5.2. Ozono/H₂O₂

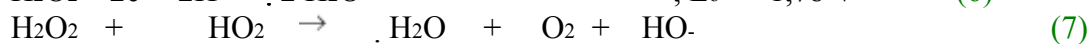
Se utiliza para la descomposición de sustancias acuosas indeseables, el Ozono representa una rápida y efectiva resolución. Estos contaminantes, orgánicos e inorgánicos pueden ser destruidos sin dejar efectos residuales al medio ambiente. El **Ozono** produce sobre los microorganismos (bacterias-virus-hongos-líquenes-algas) un verdadero cracking, actuando por un proceso de oxidación catalítica sobre las proteínas de los mismos, sin producción de toxinas residuales.

En grado comparativo, con elementos desinfectantes halógenos como el Cloro, Bromo,

Yodo, estos actúan por envenenamiento enzimático selectivamente, siendo un proceso

lento y con alto residual contaminante.

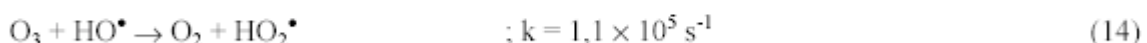
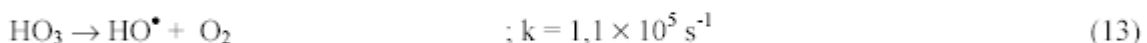
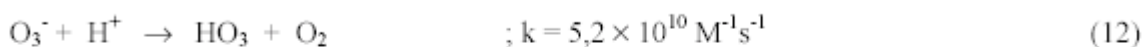
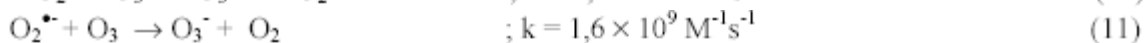
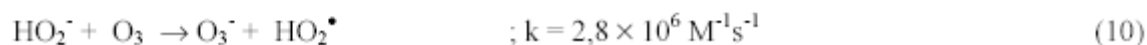
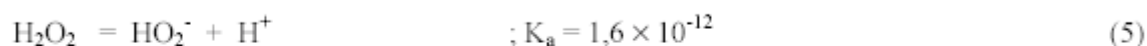
La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, más refractarios al reactivo. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada. El H₂O₂ es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pK_a:



El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin

embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO• con los compuestos orgánicos.

El H₂O₂ puede iniciar la descomposición de O₃ por transferencia de electrones . La reacción genera HO• consumiendo H₂O₂ y O₃, ecuación (8), a través de un mecanismo en cadena mostrado en las Ecuaciones (5) y (9) a (15):



Este proceso es rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima O₃/H₂O₂ es 2:1, por su acción triatómica representa uno de los mayores oxidantes naturales con que cuenta la naturaleza.

El proceso se acelera a pH alcalino, como se deduce de los pre-equilibrios (5) y (9).

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas .

- **Ventajas:**

- Su tratamiento es ecológico, eficaz y económico.
- No es contaminante del medio ambiente, dado que por su carácter alotrópico, se inicia su producción por medio del oxígeno del aire y termina como oxígeno nuevamente que se incorpora al medio ambiente. Los otros tratamientos, transforman su disposición final al medio ambiente, gases de **CLORO, ANHIDRIDO CARBONICO** o sustancias fermentadas que polulan el ecosistema.

-Genera una rápida oxidación eliminando Bacterias, Virus, Hongos y Gérmenes Indeseables

-Este método ozono/ H₂O₂ es más barato y fácil de adaptar a los sistemas existentes de tratamiento de agua que cualquier otro sistema PAO.

- **Residuos:**

Los residuos están desactivados, conociendo su concentración, tiempo de contacto, caudal adecuado y transferencia deseada, su operación lo convierte en un gran amigo poco conocido. En sustancias donde los indeseables son sales inorgánicas factibles de oxidación (plomo, hierro, magnesio, manganeso, etc.), el Ozono produce una rápida precipitación de los mismos.

- **Capacidad de desinfección química del ozono**

El ozono es un gas inestable producido in-situ por descargas eléctricas sobre el oxígeno.

La capacidad de desinfección del ozono es muy buena, pero a pH altos. En general no se generan productos residuales, aunque pueden resultar productos secundarios por reacciones con sustancias orgánicas.

Es efectivo como bactericida y para eliminar sabores y olores.

Algunos países lo emplean en la desinfección del agua.

La susceptibilidad de los virus es variable, algunos son más susceptibles que otros de acuerdo a los tiempos empleados.

Su efectividad se manifiesta luego de la determinación previa de la demanda de ozono en el agua. Hasta la fecha el uso del ozono como desinfectante se ha expandido particularmente para medios líquidos.

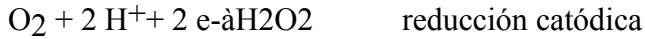
También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelería y otros procesos industriales.

5.3 Oxidación química directa:

El **tratamiento electroquímico** de aguas residuales es una tecnología basada en la degradación oxidativa de compuestos químicos a través de reacciones anódicas para la destrucción de residuos orgánicos líquidos y sólidos en fase acuosa. En los procesos electroquímicos de tratamiento de aguas residuales se aplican dos tratamientos energéticos en serie. El resultado es un doble tratamiento que alcanza disminuciones de la DQO/DBO y Toxicidad del orden del 95%.

La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados. En agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de HO•, que oxida luego la materia orgánica:





• Los pasos del tratamiento y en este orden son:

- Destrucción química de materia orgánica oxidable mediante el par redox OXD/RED.
- Destrucción electroquímica de materia orgánica oxidable directamente sobre el electrodo.
- Regeneración y separación electroquímica del par redox OXD/RED.

El proceso electroquímico utiliza "dos tipos de herramientas de oxidación o tratamiento" en serie, oxidación química + oxidación electroquímica, que se complementan. Cuando la primera (química) ya no puede oxidar más, la segunda acaba el tratamiento (electroquímicamente) llegando a disminuciones finales cercanas al 95%. Existen productos que pueden ser estables a una oxidación química o electroquímica, pero ya es más difícil encontrar sustancias que sean estables a los dos tipos de oxidación.

La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II), y el proceso se conoce como **electro-Fenton**. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como **peroxicoagulación**. Por ejemplo, la degradación por oxidación anódica de una solución de anilina mediante una corriente de 20 A conduce a un 18 % de eliminación del carbono orgánico total (COT) al cabo de 6 horas. Si el proceso se lleva a cabo empleando el método electro-Fenton, se consigue un 61% de disminución del COT al cabo de 2 horas, mientras que por peroxicoagulación se elimina un 91 % en sólo 1 hora en iguales condiciones

5.4. Plasmas fríos:

El plasma puede generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía.

La energía de los electrones en el plasma es de unos 10 eV, lo que equivale a temperaturas elevadas.

Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes, como O(3P), HO•, N, H, NH, CH, O3, O2(1.), los propios electrones de plasma, etc.

Existen facilidades a gran escala en Europa que usan generadores de plasma de distintos tipos: de barrera dieléctrica, corona pulsado, de lecho electrificado empaquetado, de haces de electrones, etc...

• Principales aplicaciones:

La presencia de estas especies permite la utilización del método en múltiples aplicaciones:

- remoción de SO_x y NO_x de gases de escape,

- descomposición de hidrocarburos alifáticos y alifáticos halogenados,
- tratamiento de gases de salida industriales y de incineradores - tratamiento de VOCs en suelos y aguas subterráneas (previa transferencia a la fase vapor por bombeo)- tratamiento de sólidos contaminados con VOCs (previa aplicación de calor y fluidización en un gas inerte), etc...

•Ventajas:

- La técnica no genera subproductos tóxicos, como dioxinas o furanos, opera a presiones y temperaturas cercanas a la ambiente,
- No requiere combustible (minimiza residuos secundarios), y puede eliminar simultáneamente orgánicos peligrosos y emisiones del tipo SO_x/NO_x,
- No requiere catalizadores.

6. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICAS

La discusión de las tecnologías no fotoquímicas debe haber dejado en claro que las mismas proveen una amplia batería de métodos, cada uno de los cuales tiene una serie de capacidades y de limitaciones. La excelente capacidad de los radicales hidroxilo de oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. A continuación se muestra que el uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del HO• como oxidante.

Ventajas de las tecnologías fotoquímicas.

--En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO•.

--Evita el uso de O₃ o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.

--Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.

--Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O₃ necesita pH altos).

--Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.

--Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO•.

La eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos. Las TAOs mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

6.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

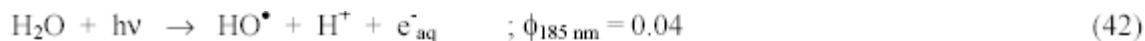
Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe^{*}(= 172 nm).

La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (por ejemplo, hidrocarburos fluorados y

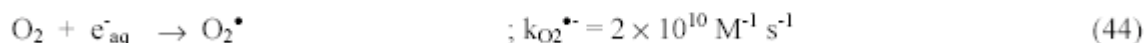
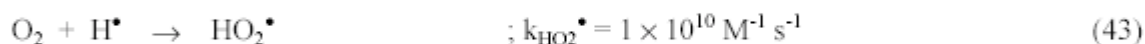
clorados). Sin embargo, el uso más importante de la radiación VUV es la fotólisis del agua (ecuación (29)) en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente):



También se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos:



A partir de los radicales primarios se generan rápidamente HO_2^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$:



Los oxidantes (HO^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) y reductores (H^\bullet , e^-_{aq} , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados como ClCH_3). El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta sección eficaz de absorción del H_2O a las longitudes de onda usadas.

Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos, y resulta un método competitivo y simple. Sin embargo requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia. La técnica no está aún comercializada, y se encuentra en la etapa de desarrollo.

6.2. UV/ H_2O_2

El clivaje de la molécula de H_2O_2 por fotones con energía superior a la de la unión OO1 : tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{\text{HO}^\bullet} = 0,98$ a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos HO^\bullet por cada molécula de H_2O_2 :



La fotólisis del H_2O_2 se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo.

Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H_2O_2 es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm.

Además del H_2O_2 ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm), otras especies pueden absorber los

fotones. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻) tiene una absorptividad mayor ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

El uso de UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar (con los recaudos necesarios). Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Ya hemos mencionado que es una fuente efectiva de HO•, produciendo 2 HO• por cada H₂O₂. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H₂O₂ a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por HO•, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300 \text{ nm}$.

En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO•, tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO• son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema :



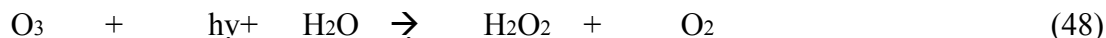
Las reacciones (23) y (24) consumen HO• y disminuyen la probabilidad de oxidación.

Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂, para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

El método UV/H₂O₂ es uno de los PAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas .

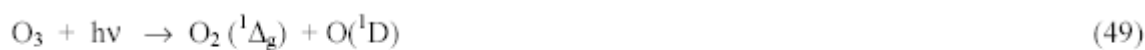
6.3. UV/O₃

La irradiación del ozono en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales HO•, y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales (ecuación (8)):



Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma cara de

generar H₂O₂ y luego HO•. En realidad, se trata de una combinación de UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂, de acuerdo al mecanismo visto en secciones previas, pero la ventaja es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el H₂O₂ ($\epsilon_{254} 3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), y puede usarse, por consiguiente, para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de O₃ o UV directa, y el reactor no necesita ser de cuarzo pues se puede irradiar con luz UV-B (280-330 nm). El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel, en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados (saturados e insaturados). Es el mejor método para el tratamiento de PCBs. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O₃, que produce una cantidad adicional de HO• y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia



El uso de ozono, como ya se ha comentado, implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O₃ en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de VOCs causado por el burbujeo del reactivo.

También puede utilizarse la **combinación UV/H₂O₂/O₃**, que acelera el proceso térmico. La adición de luz al proceso H₂O₂/O₃ produce un aumento neto de la eficiencia, y los estudios de aplicación se encuentran ya a escala de planta piloto. Las técnicas UV/O₃ y UV/H₂O₂ están comercialmente disponibles. Los tres procesos UV/H₂O₂, UV/O₃ y UV/H₂O₂/O₃ han mostrado ser muy efectivos para la descontaminación de aguas subterráneas y remediación de suelos .

7. PROCESOS FOTOCATALITICOS

7.1. Introducción

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional.

La fotocatalisis heterogénea muestra una serie de ventajas, ya que evita la formación de compuestos halogenados, que pueden ser peligrosos (carcinogénicos o mutagénicos) o malolientes; por otra parte, no es una técnica cara, parece actuar sobre todos los tipos de bacterias, incluyendo Gram (+) y (-), y sobre otros microorganismos. El fotocatalizador es abundante y barato y su recuperación es fácil o puede ser inmovilizado sobre soportes adecuados. Por otro lado, la fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Y la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental, constituyendo un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La tecnología Fotocatalítica es relativamente nueva (70's). La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976. Entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta. A mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90 hay una creciente preocupación e inquietud sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. A finales de los 80, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

Entre mediados y finales de la década de los 90, se registran una serie de resultados contradictorios, y los estudios de investigación generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global.

Actualmente tenemos una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. Ya no se cree que el proceso de fotocatalisis, pueda ser algo universal, pero se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, puede resultar viable y competitiva.

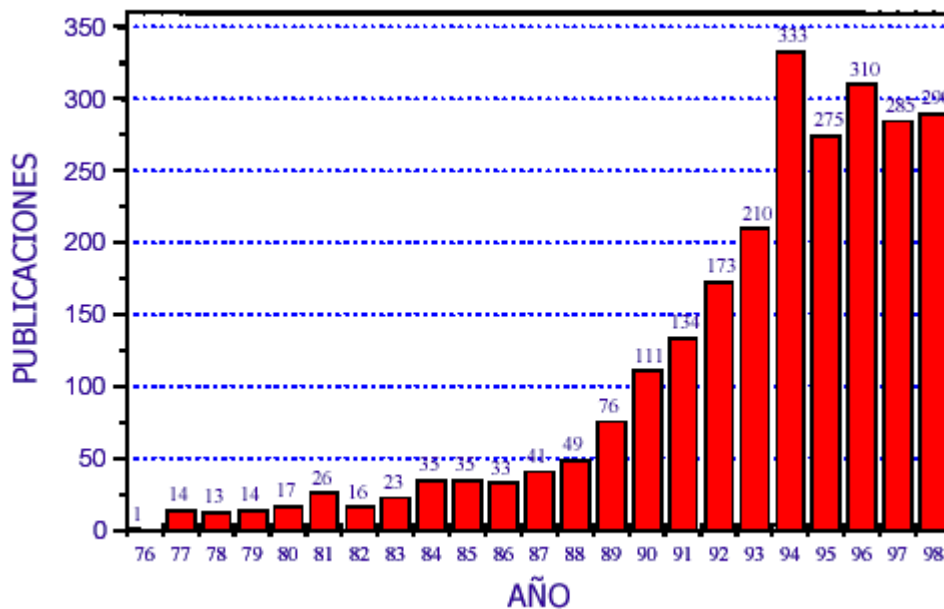


Figura 1. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocatalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998.

La Figura 1 muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del conductor puede tener lugar de dos formas: 1) por excitación directa del semiconductor, de manera que este es el que absorbe los fotones usados en el proceso. 2) por excitación inicial de moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

La fotocatalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's), conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes, utilizado para el tratamiento de aguas. Las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatalisis son:

1) *Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg L⁻¹.*

Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis

no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 gr L⁻¹ (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).

2) *Contaminantes no biodegradables.*

Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.

3) *Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos.*

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

4) *Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.*

La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.

7.2. FUNDAMENTOS DEL PROCESO

Hay una serie de procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. Esta irradiación con luz de longitudes de onda inferiores a 385 nm, crea pares electrón-hueco (produce electrones, e⁻, en la banda de conducción y huecos positivos, h⁺, en la banda de valencia del semiconductor) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) (figura 2). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O₂ y materia orgánica).

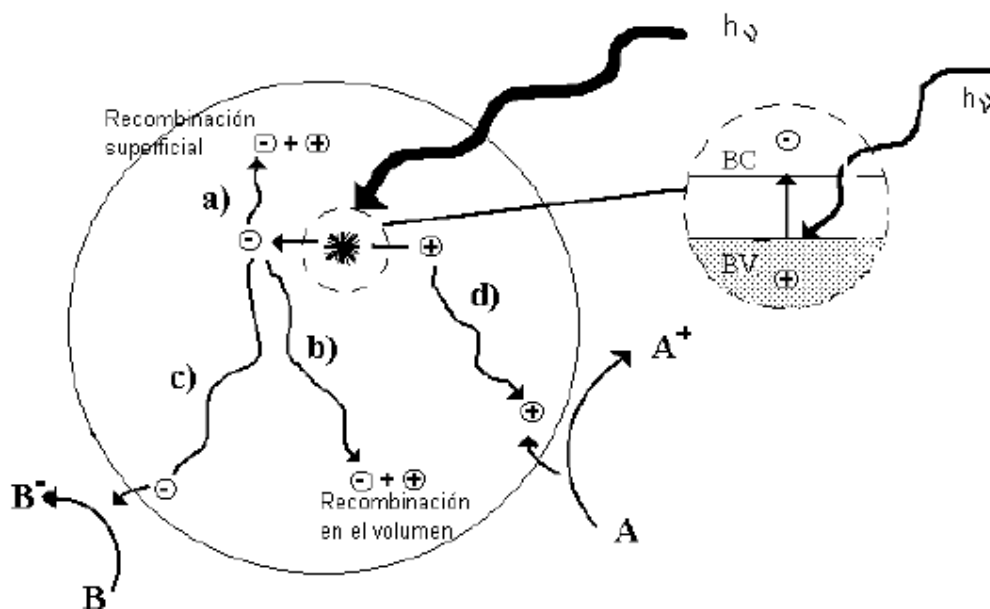
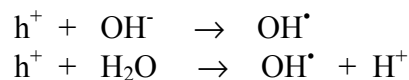


Figura 2. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Los huecos en la banda de valencia del semiconductor pueden reaccionar con iones hidroxilos enlazados en la superficie o con moléculas de agua, produciendo radicales hidroxilo en ambos casos:



los huecos pueden reaccionar, también directamente, con las moléculas de contaminante absorbidas, produciendo cationes radicales con los que inician reacciones subsiguientes de degradación.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales pueden excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A).

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 3 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

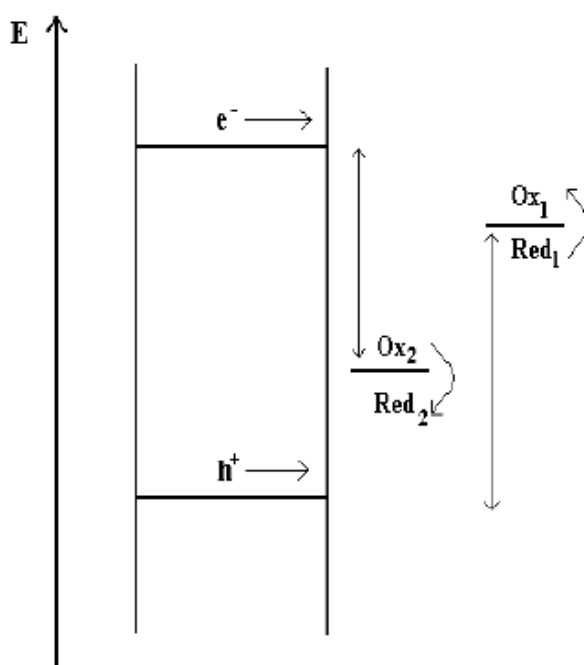


Figura 3. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias, que se resumen en el cuadro siguiente.

7.3. CONTROL DEL PROCESO

Para llegar a la completa mineralización de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermedios de la reacción. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables, aún en el caso de tener inicialmente un único contaminante.

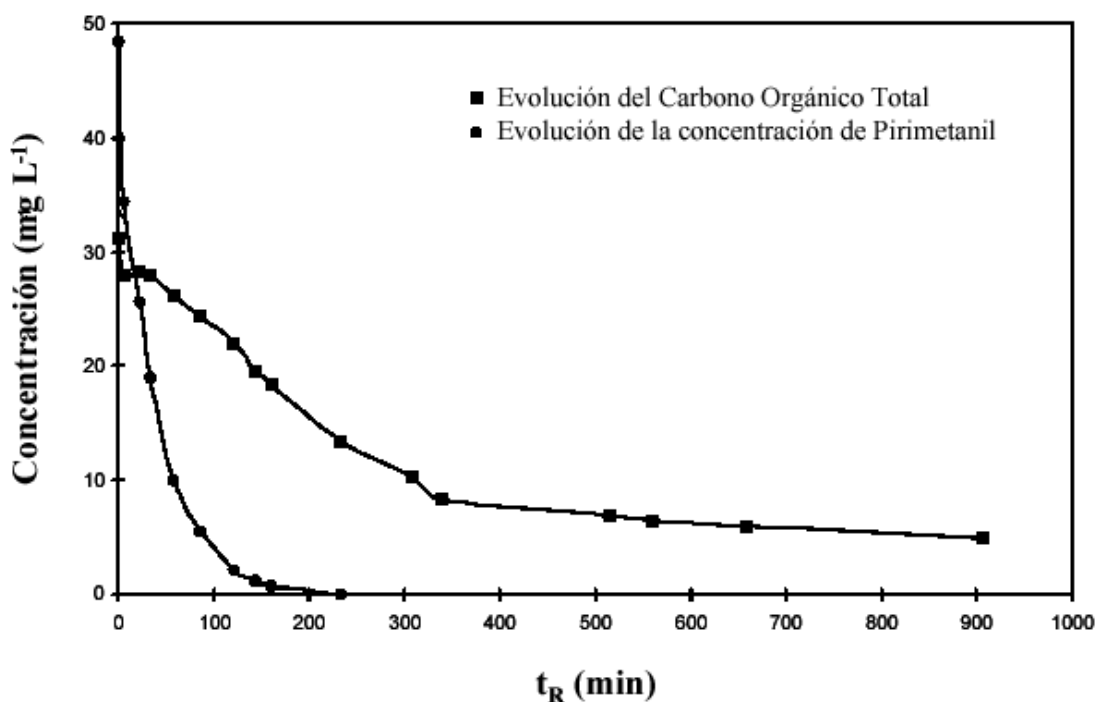


Figura 4. Degradación de 48 mg/L de Pirimetanil (□) y evolución del Carbono Orgánico Total (△) utilizando luz y tecnología solar. Concentración de TiO₂: 200 mg L⁻¹.

Un ejemplo de este proceso es el que aparece representado en la Figura 4, que muestra, bajo irradiación solar y en presencia de TiO₂ en suspensión, la fotodescomposición del pesticida pirimetanil (insecticida no sistémico con una solubilidad en agua de 0.12 g/L a pH 6.1 y 25°C). Como puede observarse, mientras que el compuesto inicial se degrada totalmente de forma rápida, el carbono orgánico total lo hace mucho más lentamente y queda remanente una pequeña proporción del mismo.

Gran número de compuestos intermedios detectados durante la degradación del contaminante demuestra la complejidad del proceso fotocatalítico y sugiere la existencia de varias rutas de degradación. Estos compuestos intermedios aparecen y se degradan de forma simultánea, quedando solamente dos de ellos remanentes y resistentes al proceso fotocatalítico. Estos compuestos, identificados como los compuestos 15 y 16, presentan

estructuras nitrogenadas que se encuentran entre las pocas que presentan una elevada resistencia al ataque del radical hidroxilo.

Dada la elevada dificultad de seguimiento de todos los productos intermedios posibles, se puede seguir la evolución del proceso de fotocátalisis de forma fiable mediante el seguimiento del Carbono Orgánico Total, también realizado en el ejemplo. Otra forma de realizar este seguimiento de la mineralización final puede ser a través de la evolución de la formación de CO₂. La identificación de los distintos productos intermedios es útil para comprender el mecanismo del proceso de foto-oxidación hasta CO₂ y elementos simples que normalmente van a ser inorgánicos.

En las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO₂. El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas; las más importantes se describen brevemente a continuación.

Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).

Este parámetro se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra. El oxígeno se consume también en la oxidación de materia inorgánica como sulfuros o sales ferrosas. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO₅) es la más comúnmente empleada. Puede medirse también el oxígeno consumido hasta que no haya modificación alguna en la concentración de éste, lo que puede tomar entre 30 y 90 días de incubación (DBO_{última}). El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecido. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto.

Carbono Orgánico Total (COT).

El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. Por ejemplo, iguales concentraciones de CH₄, CH₃OH o CH₂O dan idénticos valores de COT. El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta

temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO₂ y agua. El CO₂ generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales. La determinación del COT es un índice del grado de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

Las mediciones de DBO, DQO y COT dan diferente información del estado del sistema y en cierta medida son complementarias. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables. Combinada con el COT permite conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatalisis. De igual forma, el cambio de concentración de la DQO a lo largo del tiempo, genera una estimación de la susceptibilidad a la oxidación química por parte de la materia presente a lo largo del tratamiento. En tanto, el COT provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatalisis. El COT es la manera más conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica, pero para conocer cuáles son las fracciones del COT que pueden ser oxidados ya sea química o bioquímicamente deben medirse la DQO y la DBO, respectivamente.

Determinación de productos inorgánicos.

El seguimiento del proceso de fotocatalisis también puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros, que resultan de la eliminación u oxidación de los heteroátomos presentes en la estructura química de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo. En muchos casos, la determinación de la variación de la concentración de los iones respecto a tiempo es una manera simple y barata de llevar a cabo el control del proceso. Existen varias metodologías para estas determinaciones, que van desde métodos rápidos y precisos que requieren instrumentación importante, hasta simples valoraciones volumétricas.

Toxicidad.

La determinación de la toxicidad provee una prueba clave de la eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica, cuyo resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente. En el caso del agua, el producto deseable es un efluente que pueda ser vertido en cualquier cuerpo receptor sin afectar a ninguna de las especies del ecosistema. No existe una metodología única, o un organismo único de prueba de toxicidad que demuestre el cumplimiento de esta norma de conservación y protección ambiental, y es necesario usar un amplio repertorio de pruebas y organismos acuáticos bien definidos. El tipo de prueba y los organismos empleados dependerán del tipo de toxicidad que se desea determinar y el nivel de la cadena trófica sobre el cual se requiere determinar el efecto. Las metodologías más comunes para la determinación de toxicidad aguda son el sistema Microtox®, mortalidad de *Daphnia magna* y peces (*Pimephales promelas*) para la evaluación en bacterias, invertebrados y vertebrados, respectivamente. La toxicidad crónica se determina mediante pruebas de crecimiento de *Ceriodaphnia dubia* y

Arbacia punctulata e inhibición de crecimiento de *Selenastrum capricornutum*, invertebrados los dos primeros y alga la tercera. La determinación de toxicidad es también un parámetro vital en el acoplamiento de los procesos de degradación fotocatalítica con tratamientos biológicos.

7.4. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

pH

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido (3 \leq pH \leq 5). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. diremos que el dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 [3] mientras que para el TiO₂ de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es pH_{pie} ≈ 2. El control del valor pH – pH_{pie} es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Características del catalizador.

En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos. La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón. Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química. Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO₂ ha sido sometido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora, no se han obtenido resultados plenamente positivos.

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja (50 m²/g), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo.

Temperatura.

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación

solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Intensidad de la radiación.

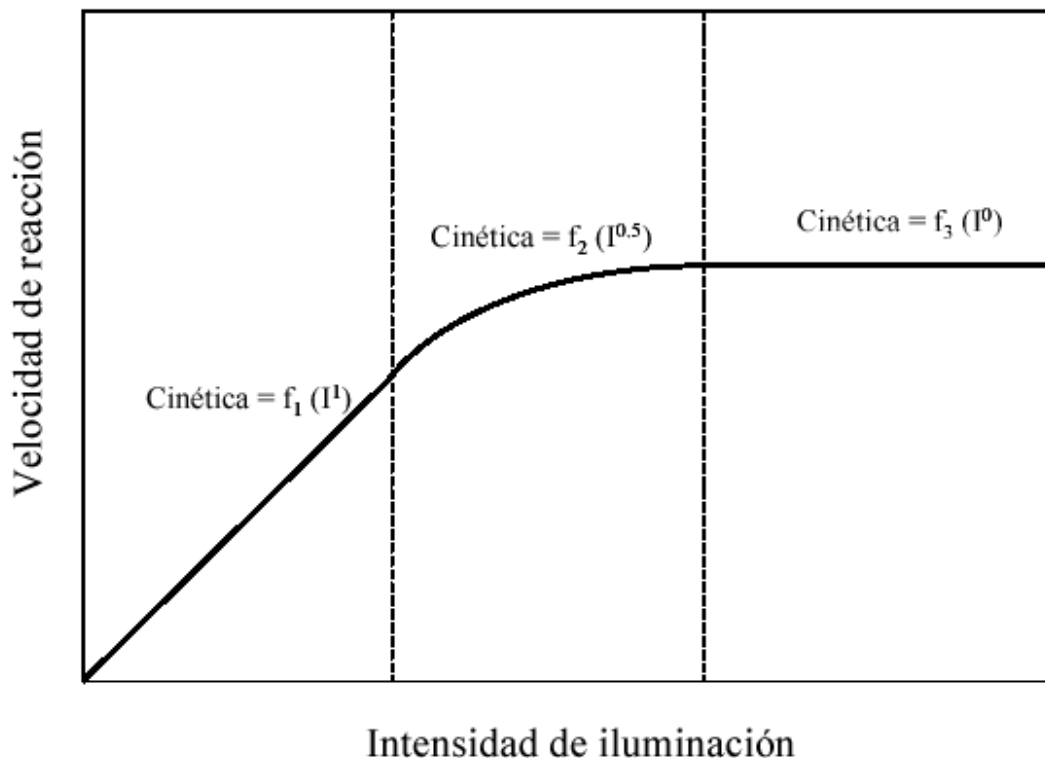


Figura 5. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

La Figura 5 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de ebv y hbc comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevante para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiativo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación.

Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiativo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotorreactor.

Diseño del reactor.

Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo.

Naturaleza y concentración del contaminante.

Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = - k K C / (1 + K C) \quad (1)$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. La ecuación (1) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K . Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante.

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta este hecho, que provoca una ralentización del proceso de desaparición del reactivo de acuerdo con la ecuación (2), donde la del denominador corresponde a todos los compuestos intermediarios que aparezcan en el proceso.

$$dC / dt = - k K C / (1 + KC + \sum KiCi) \quad (2)$$

Aditivos.

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $h\nu^- - h\nu^+$.

Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso.

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Las moléculas de O_2 disueltas en el agua reaccionan con los electrones producidos en la superficie del semiconductor, que es un proceso que en último término, produce más radicales libres reactivos, pero que son relativamente lentos en reaccionar.

Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.

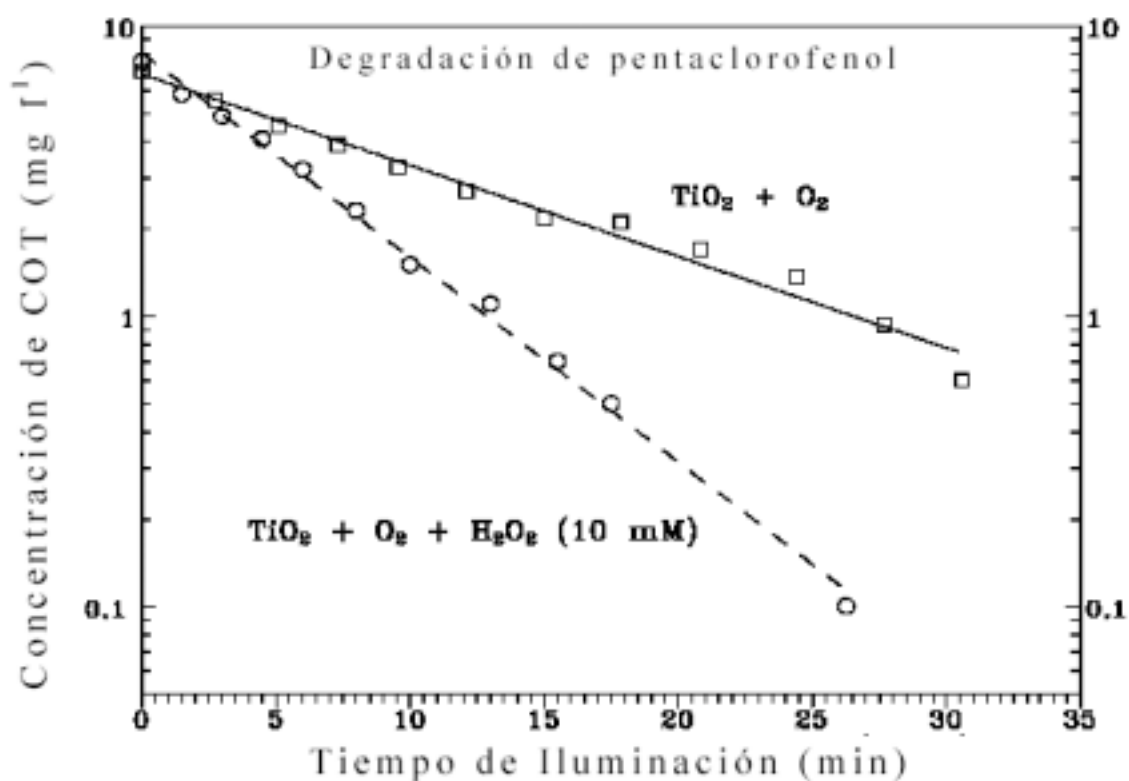
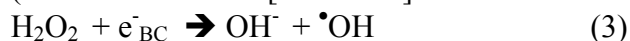


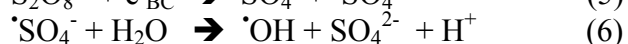
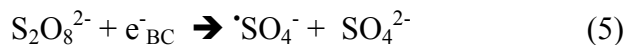
Figura 6. Influencia de la adición de H_2O_2 en la degradación fotocatalítica de pentaclorofenol, utilizando TiO_2

La Figura 6 muestra el caso de la degradación de pentaclorofenol por O₂ y por mezclas H₂O₂ + O₂.

Al añadir peróxido, es éste el que reacciona con el electrón para formar el anión radical, que evoluciona para generar después un radical reactivo más rápido. El papel del H₂O₂ es múltiple; en el proceso de fotocatalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos radicales $\bullet\text{OH}$; además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales $\bullet\text{OH}$ adicionales. El peróxido de hidrógeno se usa en los procesos de fotooxidación homogénea, con radiación UV de longitud de onda entre 290 y 320 nm. Puesto que el electrón de más en el H_2O_2^- ocupa un orbital molecular antienlazante, el enlace O-O ya de por sí débil de la molécula neutra aún se debilita más, así, el ion radical transitorio se disocia a radical hidroxilo y a ion hidróxido



También se utilizó exitosamente el ión persulfato (S₂O₈²⁻) con compuestos muy diferentes. El persulfato aumenta la velocidad de la reacción fotocatalítica porque evita y reduce la probabilidad de recombinación, genera radicales hidroxilo adicionales y, además, produce radicales $\bullet\text{SO}_4$ que son también fuertemente oxidantes:



La captura de electrones (ecuación (5)) y la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ adicionales es responsable de un aumento aproximado en un orden de magnitud de la velocidad cuando se agrega peroxodisulfato.

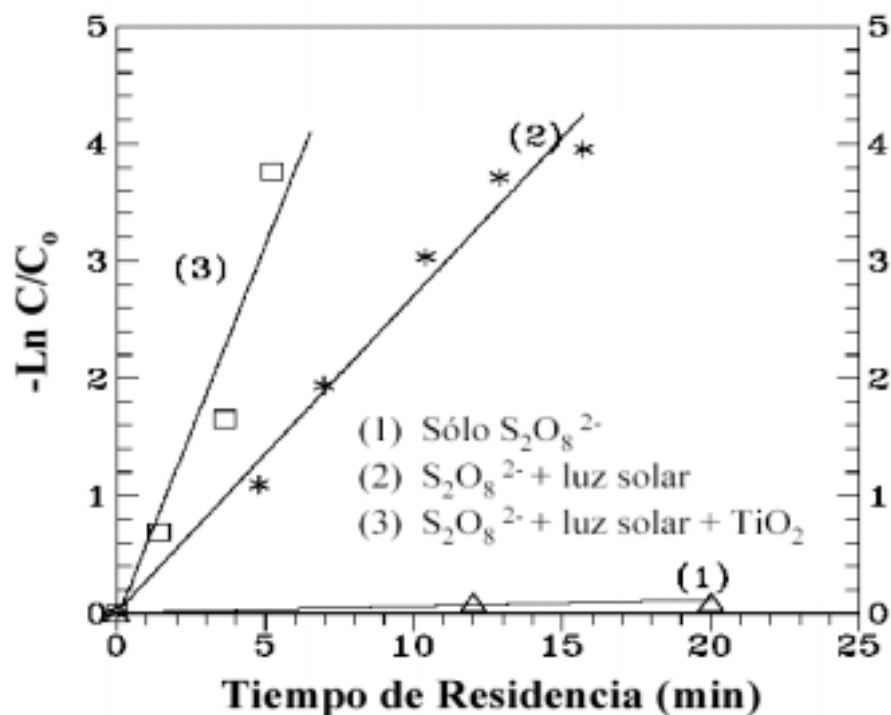


Figura 7. Influencia del persulfato en la degradación fotocatalítica de pentaclorofenol: 1) ensayo realizado con $S_2O_8^{2-}$ (0,001 molar) pero sin luz ni TiO_2 ; 2) con $S_2O_8^{2-}$ (0,001 molar) + iluminación solar sin TiO_2 ; 3) con $S_2O_8^{2-}$ (0,001 molar) + luz solar UV + TiO_2 (200 mg/L en suspensión) (CIEMAT).

En la Figura 7 puede apreciarse que la adición de persulfato, a pesar de ser un agente oxidante de por sí, en ausencia de luz y de TiO_2 , no da lugar a un fenómeno apreciable de degradación del compuesto pentaclorofenol (PCP). Bajo iluminación se observa la degradación fotoquímica, que se vuelve mucho más rápida cuando se añade, finalmente, TiO_2 .

7.5. APLICACIONES POTENCIALES

Pondremos el énfasis en las aplicaciones de las tecnologías que aprovechan la luz solar para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes no biodegradables; en este caso, los tratamientos biológicos, obviamente, no son viables. La capacidad de tratamiento con esta tecnología es linealmente dependiente del flujo energético, y su aplicación se considera que normalmente va a estar en el rango de varias decenas hasta varios cientos de m^3 por día. En el caso de usar radiación solar, sólo se podrán tratar aquellos residuos que se adapten a un modo de recirculación con cargas discontinuas, lo que significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual. Dentro de este marco, la experiencia acumulada en estos

últimos años muestra que el proceso de fotocatalisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de los siguientes contaminantes en agua, usando radiación solar.

Fenoles.

Los fenoles son compuestos muy tóxicos que producen un sabor desagradable en el agua incluso a muy bajas concentraciones (1-10 mg/L). Su concentración máxima en plantas de tratamiento biológico no debe de superar 1-2 mg/L. Los fenoles son degradados fácilmente mediante fotocatalisis.

Los fenoles y otros compuestos fenólicos son contaminantes que suelen estar presentes en forma diluida en el agua subterránea y en las aguas superficiales. La etapa determinante de velocidad en su degradación por parte de suspensiones de TiO_2 en agua, resulta ser la etapa de reacción entre el electrón con las moléculas de oxígeno disuelto. La velocidad de reacción global con los fenoles aumenta de forma significativa si se añade algo de peróxido de hidrógeno, de forma que ésta, en lugar del oxígeno, la especie que se reduce.

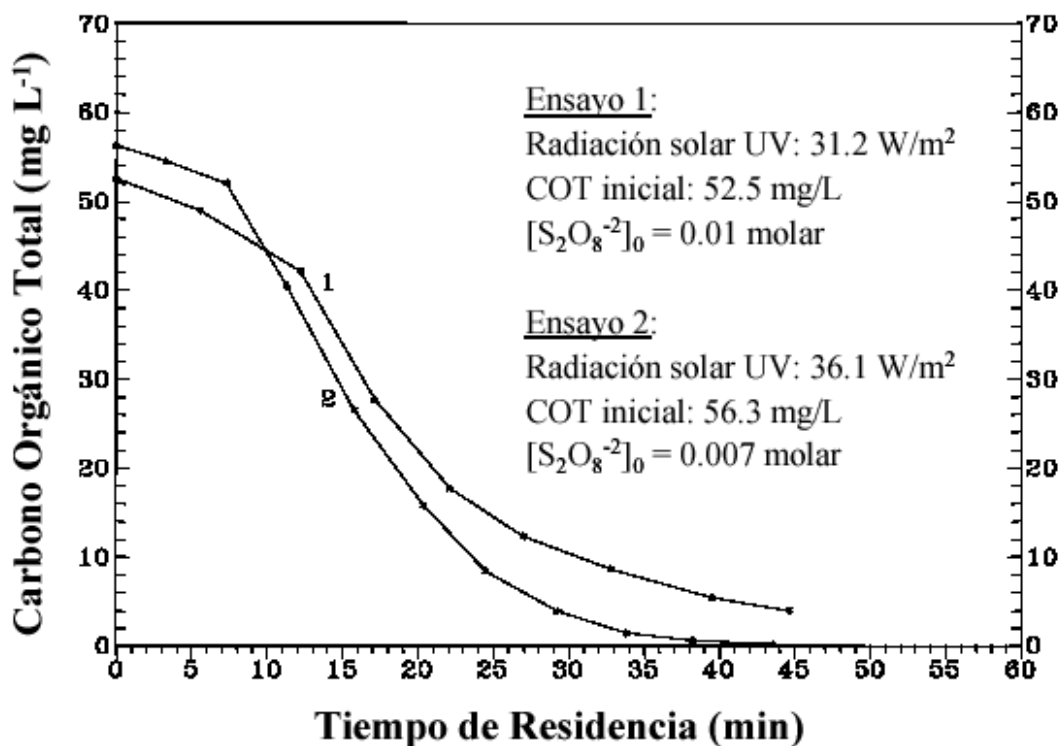


Figura 8. Degradación fotocatalítica, con tecnología solar, de aguas residuales con fenoles procedentes de una planta producción de resinas (CIEMAT).

La Figura 8 muestra dos ensayos de degradación de agua residual procedente de una industria de fabricación de resinas fenólicas. El agua tratada contenía, además de fenol, otros muchos contaminantes como formol, ácido ftálico, ácido fumárico, ácido maleico, glicoles, xileno, tolueno, metanol, butanol, feniletileno, etc.

Compuestos orgánicos clorados.

El proceso de detoxificación solar ha demostrado su eficiencia en la degradación de solventes halogenados, que pertenecen al grupo de los llamados VOCs (*Volatile Organic Compounds*). Estos compuestos son difíciles de tratar y, dada su peligrosidad, las distintas normativas son muy estrictas respecto a ellos. Su velocidad de oxidación aumenta mucho al añadir agentes oxidantes fuertes.

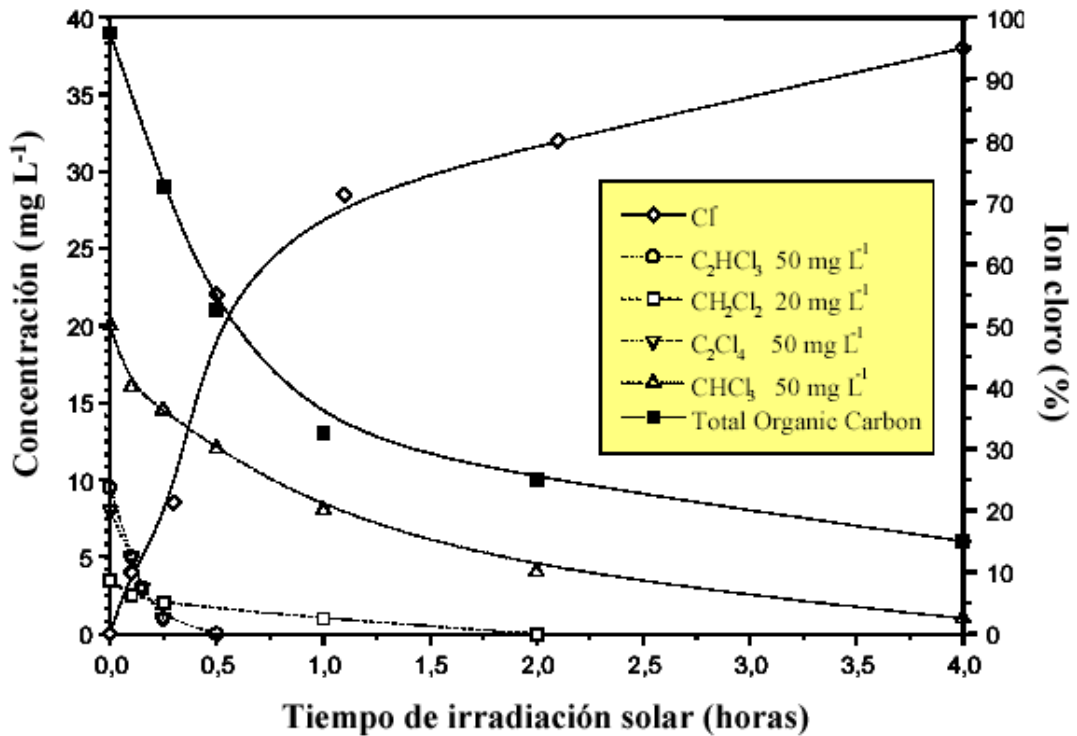


Figura 9. Degradación de compuestos clorados mediante fotocatalisis heterogénea (CIEMAT).

La Figura 9 ilustra la degradación mediante tecnología solar de varios compuestos orgánicos clorados volátiles: diclorometano, cloroformo, tricloroetileno y tetracloroetileno.

Una posible aplicación interesante de este caso es el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado (*scrubbers*) que controlan e impiden la emisión de VOCs a la atmósfera. Las plantas de producción de PVC también producen efluentes que contienen multitud de polímeros de cadena corta o monómeros del PVC que podrían ser tratados fotocatalíticamente.

Productos farmacéuticos.

La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas. La Figura 10 muestra un ejemplo de degradación de aguas residuales de una industria farmacéutica; dos catalizadores comerciales distintos (ambos TiO₂) demostraron similar, y adecuada, efectividad.

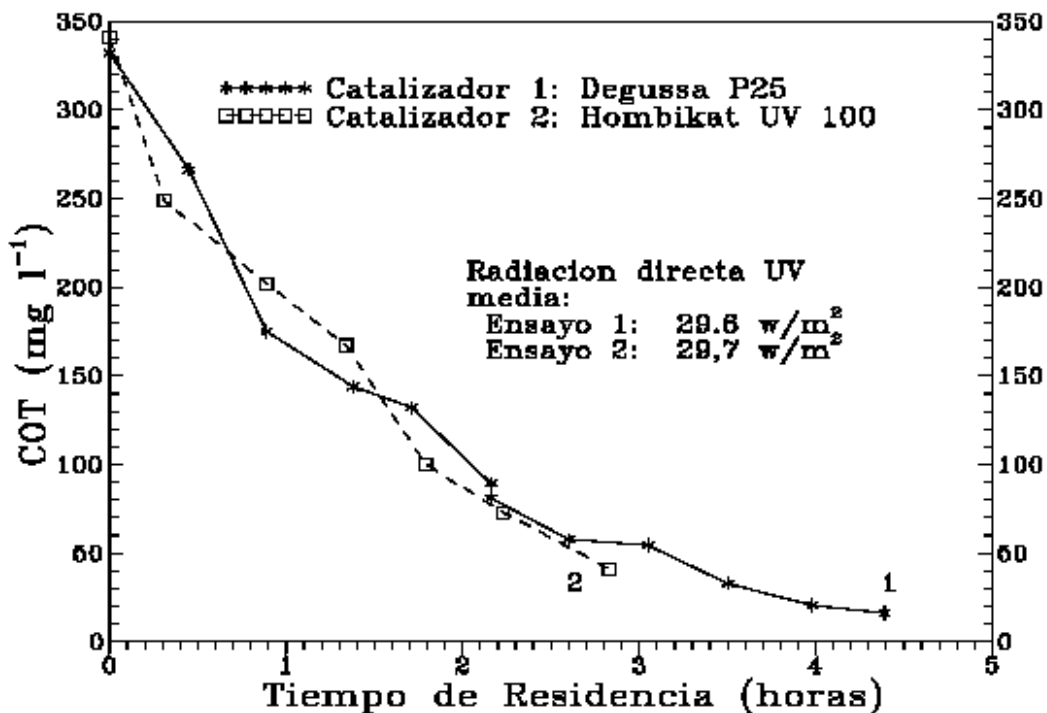


Figura 10. Degradación de aguas residuales de proceso de una industria farmacéutica, utilizando luz solar y 200 mg/L de TiO₂ en suspensión (CIEMAT).

Compuestos preservadores de la madera.

El compuesto más tóxico y persistente entre los usados para el tratamiento de la madera es el pentaclorofenol. Aunque el uso de este compuesto se encuentra ya prohibido en muchos países, todavía es ampliamente usado. La madera, en bruto o en piezas cortadas, se trata normalmente en baños que contienen este u otros productos. Estos baños pierden su actividad cada cierto número de procesos por lo que deben ser regenerados. El proceso fotocatalítico, en sus diversas variantes, se ha demostrado altamente eficiente para el tratamiento de este tipo de aguas con residuos de este tipo de procesos.

Residuos de la limpieza de tanques portuarios.

Un gran porcentaje del transporte internacional de productos químicos se realiza por mar y, normalmente, existen multitud de tanques portuarios para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos básicos para la industria química. Estos depósitos portuarios deben de ser limpiados periódicamente o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente de la que contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza generan grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos que podrían ser tratados mediante fotocátalisis solar. Entre las sustancias tratadas con éxito con esta tecnología se encuentran metham sodio, percloroetileno, tricloroetileno, fenoles, cloruro de metileno etc. Es posible aplicar el proceso para el tratamiento de aguas del lavado de tanques cisternas para el transporte de ese producto.

Eliminación de iones metálicos.

Si bien hasta ahora nos hemos centrado en la oxidación de materia orgánica, la fotocátalisis en esencia es una forma de acelerar una reacción redox, entre un oxidante y un reductor. Los oxidantes que hemos mencionado incluyen al oxígeno, al agua oxigenada y al peroxodisulfato; sin embargo, es posible también reducir iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la solución acuosa. Es más, es posible acoplar la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos. La factibilidad de la remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par Mn^{+}/M^0 . Así, por ejemplo, se puede remover $Ag(II)$, $Cr(VI)$, $Hg(II)$ y $Pt(II)$, pero no Cd^{2+} , Cu^{+2} , y Ni^{+2} . El requisito de factibilidad está también vinculado con un aumento de la insolubilidad al reducirse; no es realmente imprescindible llegar al estado metálico.

Una aplicación interesante es la reducción de $Cr(VI)$ a $Cr(III)$ (Figura 9). El potencial redox $E^0(Cr(VI)/Cr(III))$, y la posibilidad de reducción fotocatalítica, es muy sensible al pH. El proceso es más eficiente por debajo de $pH \approx 2$; en estas condiciones, el producto de reducción, Cr^{+3} , es soluble; es necesario neutralizar parcialmente el ácido, hasta alcanzar $pH \approx 5$, para precipitar el óxido de cromo(III) hidratado, $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$. La velocidad de reducción de $Cr(VI)$ es muy sensible a la naturaleza del reductor orgánico que se oxida simultáneamente. Generalmente, cuanto más fácilmente oxidable el compuesto orgánico, mayor es la velocidad de reducción fotocatalítica, y diferentes aguas residuales pueden exhibir velocidades muy diferentes de tratamiento, dependiendo de su composición química.

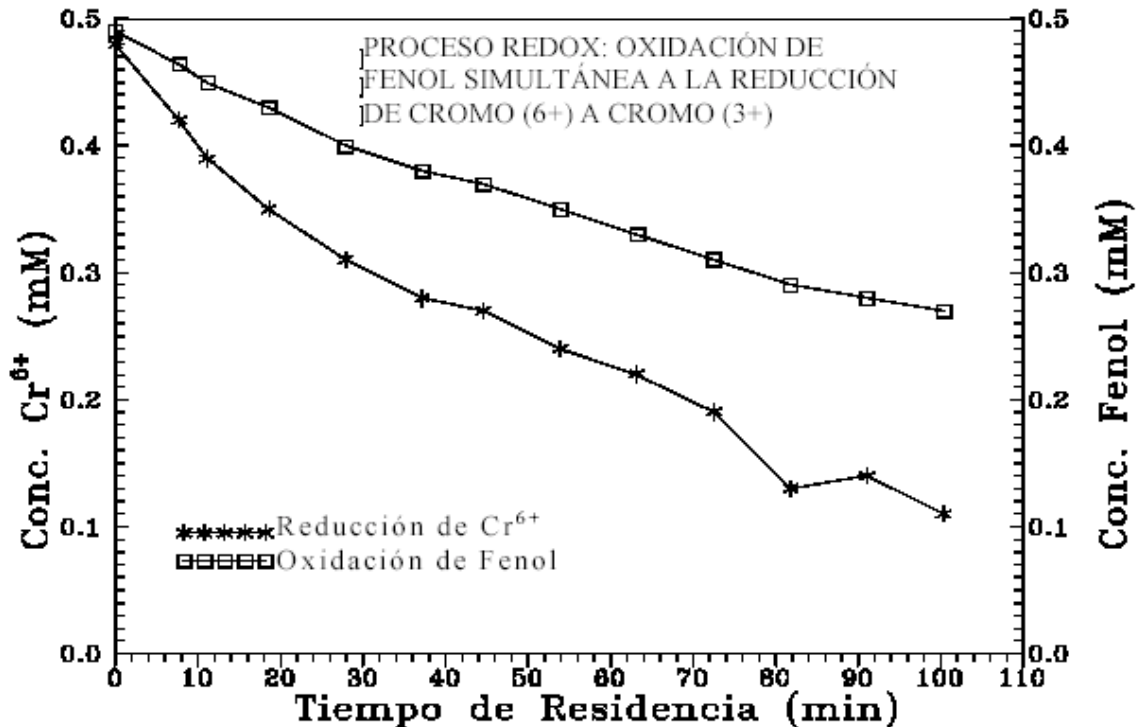
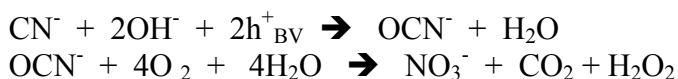


Figura 11. Reducción fotocatalítica de Cr⁶⁺ a Cr³⁺ simultánea a la oxidación de fenol utilizando luz solar y 200 mg/L de TiO₂ en suspensión; pH = 1 [23].

Degradación de cianuros.

La degradación fotocatalítica de cianuros es otra aplicación interesante ya que con esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos. Otra ventaja adicional es la posible recuperación del metal normalmente complejado al cianuro. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el CN⁻ en productos como el cianato, OCN⁻ (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción. Una vez lograda esta conversión, el OCN⁻ se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO₂ y NO₃⁻.



Plaguicidas.

Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. Algunos compuestos son solubles en agua, otros son dispensados como suspensiones, otros tienen base oleica y otros son utilizados como polvos. Sin embargo, la mayoría de ellos están disueltos, suspendidos o emulsionados en agua antes de pulverizar y la cantidad de residuos generados varía enormemente dependiendo del manejo y del proceso (limpieza y enjuague del equipo de pulverización, modo de disposición del caldo de pulverización sobrante, reciclado de botellas de plástico, etc). La destrucción de

plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocátalisis porque generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes muy diluidas (concentración típica inferior a los 1000 mg/L), en pequeños volúmenes que pueden recircularse. Se han obtenido muy buenos resultados con pesticidas organohalogenados y organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triacinas, etc. Además de la gran cantidad de residuos de pesticidas generados en agricultura, hay también una gran cantidad de residuos industriales de fábricas que producen ingredientes activos y, especialmente, de fábricas que almacenan ingredientes activos y otros aditivos para ser fraccionados, mezclados y envasados.

Limpieza de suelos contaminados.

La descontaminación de suelos contaminados es otra interesante aplicación potencial del proceso de fotocátalisis. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa, dependiendo de si la limpieza se realiza con agua o con aire.

Desinfección de agua.

El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua debido a su capacidad para inactivar bacterias y virus. Sin embargo, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados, tales como halometanos y otros compuestos cancerígenos; por estas razones se está estudiando la factibilidad de aplicar en ciertos casos tecnologías alternativas de desinfección de agua. Entre ellas se encuentra el uso de radiación ultravioleta de 254 nm, mediante lámparas. El proceso de fotocátalisis mediante TiO₂, utilizando luz solar con longitudes de onda desde 290 hasta 400 nm, es mucho menos activo como germicida. Sin embargo, el efecto antibacteria ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, etc., y también la desinfección de virus tales como Phage MS2 y poliovirus1. En todos los casos, la oxidación superficial inducida fotocatalíticamente produce una división entre la pared de la célula y la membrana, resultando en su desintegración y, por tanto, en la aniquilación de las bacterias existentes en el medio.

A pesar del amplio espectro de investigaciones realizadas hasta la fecha sobre el proceso de fotocátalisis, el uso potencial de esta técnica para la desinfección de agua se encuentra todavía esencialmente inexplorado. De todo lo expuesto anteriormente se deduce que, mediante técnicas de fotocátalisis, se puede tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales. El proceso es capaz, en la gran mayoría de casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio; es más, en las aplicaciones comerciales no será necesario alcanzar el 100% de mineralización, ya que mucho antes se habrá alcanzado siempre un nivel suficiente de biodegradabilidad que va a permitir transferir el agua a un proceso de tratamiento biológico, más sencillo y económico que cualquier tratamiento terciario de oxidación avanzada. Un buen indicador del momento adecuado para transferir las aguas de un proceso a otro es la toxicidad residual del efluente durante el proceso de mineralización.

7.6. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatalisis se emplean lámparas como fuente de luz. Las lámparas más empleadas son de mercurio de xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, esencial para la excitación del TiO₂. Algunas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática. Las intensidades empleadas van de los 2 a los 135 mW cm⁻² y las potencias de unas pocas decenas a cientos de vatios (Figura 18). Para eliminar la radiación infrarroja y evitar el sobrecalentamiento, se han utilizados filtros especiales o de agua. El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros.

Existen varios sistemas comerciales basados en los distintos tipos de lámparas indicados anteriormente. Uno de estos sistemas se muestra en la Figura 19; el agua a tratar circula a través del espacio existente entre dos tubos concéntricos de vidrio, y el foco de luz está situado dentro del tubo interior. La luz UV es suministrada por lámparas tipo fluorescente de 40 vatios como las caracterizadas en la Figura 18. Otros dispositivos existentes están basados en lámparas de mayor potencia, como es el caso de los sistemas denominados “Solarbox”.

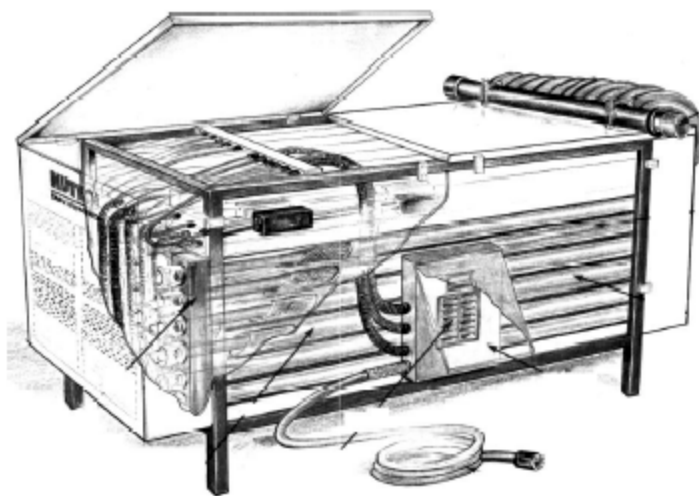


Figura 12. Sistema fotocatalítico comercial con 72 lámparas fluorescentes UV para tratamiento de aguas.

Una característica usual de los sistemas existentes basados en lámparas es el uso de catalizador soportado, fijado en algún tipo de soporte inerte dentro del reactor. De esta forma se elimina la necesidad de recuperar el catalizador, a costa de una importante reducción en el rendimiento del sistema. La configuración del soporte es crítica, pues debe garantizar simultáneamente una buena iluminación del catalizador, y una buena dinámica del fluido en las zonas iluminadas. Un sistema de catalizador soportado razonablemente eficiente debe tener una actividad fotocatalítica adecuada (comparable a sistemas en los que el catalizador se encuentra suspendido), una baja pérdida de carga, larga duración y coste razonable. Hasta el momento, sin embargo, no ha sido posible alcanzar simultáneamente todas estas características. Uno de los principales inconvenientes, además de la menor actividad fotocatalítica, es la necesidad de reemplazar el catalizador (y el soporte en el que se encuentre fijado) una vez éste pierde su actividad, lo que supone un importante aumento en el coste global del sistema. Los soportes ensayados hasta ahora incluyen fibra de vidrio, fibras metálicas, mallas de acero, aluminio y distintos tipos de plástico y cerámicas como alúmina, carburo de silicio, etc. en las más variadas formas. Algunos ejemplos de técnicas viables utilizadas para soportar el catalizador son impregnaciones mediante disolventes, deposiciones mediante sustancias precursoras, técnicas sol-gel, etc.

Por el contrario, las condiciones operativas de los reactores con el catalizador en suspensión, garantizan una mayor eficiencia, menor pérdida de carga y una excelente transferencia de masa fluido a catalizador. Además el catalizador puede eliminarse y recuperarse fácilmente del medio reactivo mediante la desestabilización de la suspensión coloidal y la subsecuente sedimentación del TiO₂.

7.7. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE RADIACIÓN SOLAR

El desarrollo de la tecnología de fotocátalisis solar se inició a finales de los años 80, partiendo de los diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura (fundamentalmente colectores cilindro-parabólicos y sistemas sin concentración). Básicamente las modificaciones iniciales de estos equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el receptor dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar. Otra de las diferencias importantes es la ausencia de aislamiento térmico dado que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso. Debe notarse que la fotocátalisis es un proceso *fotónico*, a diferencia de los procesos *térmicos* preexistentes de aprovechamiento de la energía solar.

Con estas premisas, a fines de los años 80 el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, USA), comenzó sus experiencias de Fotocatálisis Solar en los Laboratorios *Sandia* (Albuquerque), donde fue desarrollado el primer sistema solar para llevar a cabo experimentos de tratamiento de agua. Posteriormente fue instalado otro sistema en los Laboratorios *Livermore* (California). En 1990, el CIEMAT (España) inició también un programa de investigación en la Plataforma Solar de Almería (PSA) como consecuencia del cual se instaló un sistema experimental para la realización de ensayos y el desarrollo tecnológico del proceso para permitir su aplicación a problemáticas industriales (Figura 13).

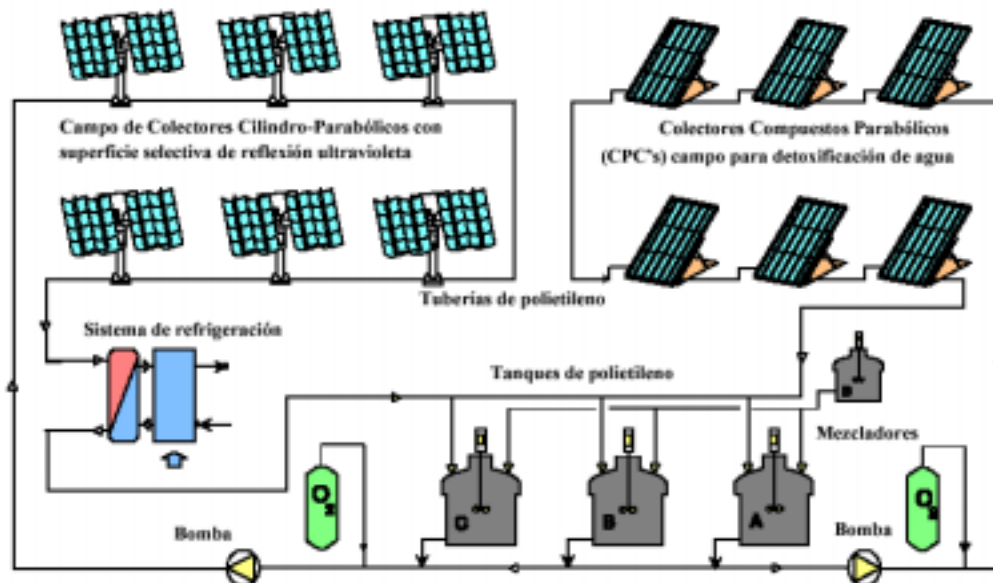


Figura 13. Instalación experimental de fotocatalisis solar con dos sistemas independientes basados en colectores cilindro-parabólicos de dos ejes y en colectores estáticos tipo CPC (Plataforma Solar de Almería).

Estos primeros sistemas experimentales estaban basados, fundamentalmente, en colectores cilindro-parabólicos, que era la tecnología más desarrollada y en la que históricamente se ha puesto un mayor énfasis (plantas SEGS para la producción de energía eléctrica en California). Estos colectores pueden tener mecanismos de seguimiento solar en uno o dos ejes y se basan en una parábola que refleja y concentra la luz solar sobre su foco. En dicho foco está situado el receptor solar y reactor tubular transparente de vidrio. Los sistemas de seguimiento son necesarios para poder concentrar luz solar y por eso están normalmente asociados a sistemas de concentración. Sólo pueden utilizar radiación solar directa, ya que es la única con un vector conocido, y son necesarios en aplicaciones térmicas cuando las temperaturas necesarias son superiores a 150°C. Los sistemas de concentración tienen la ventaja de requerir un área de tubo reactor mucho más pequeña, lo que significa un circuito mucho menor para confinar, manejar y controlar el fluido del proceso. También, en el caso de utilizar catalizador soportado, los sistemas de concentración ofrecen la ventaja de permitir sistemas que, en principio, podrían ser más sencillos desde un punto de vista de ingeniería y, por lo tanto, más económicos.

Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos con seguimiento solar tienen dos desventajas importantes frente a los que no tienen seguimiento (sistemas estáticos). La primera es su mayor complejidad, coste y necesidades de mantenimiento debido al propio sistema de seguimiento y la movilidad global del colector que obliga a estructuras más complejas y reforzadas. Si bien los sistemas con seguimiento poseen una mayor capacidad de intercepción de la luz solar, esta diferencia no resulta ser demasiado grande: por ejemplo, para una localización como la PSA un colector cilindro-parabólico con seguimiento en un eje y orientación este-oeste es capaz de interceptar anualmente el 76%

de la radiación solar, mientras que una placa plana orientada al sur con una inclinación igual a la latitud local intercepta el 70% de la radiación total anual. A estas consideraciones se le ha de añadir que los sistemas estáticos no poseen pérdidas de rendimiento por factores asociados con la concentración y el seguimiento solar, tienen un mayor potencial para reducir costes de fabricación y la superficie necesaria para su instalación es más reducida, ya que proyectan menos sombras que los otros.

La segunda desventaja de los sistemas con seguimiento solar, tan importante o más que la primera para aplicaciones fotocatalíticas, es la imposibilidad de concentrar la radiación difusa. Esta limitación no es importante para aplicaciones solares térmicas, ya que la energía de la radiación difusa es una pequeña fracción de la energía de la radiación solar total. Para aplicaciones fotoquímicas, en cambio, la limitación es severa, ya que la componente difusa llega a representar el 50% de la radiación UV total que llega a la superficie terrestre. En efecto, los fotones de luz UV solar tienen una alta probabilidad de cambiar su trayectoria, transformándose de radiación directa en difusa, cuando interactúan con las partículas de la atmósfera. Esta alta dispersión de la luz UV es producida por el mismo mecanismo que dispersa la luz azul mucho más que la luz roja, que es la causa por la que vemos el cielo azul.

Debido a la dispersión, la mitad de la radiación solar UV llega a la superficie terrestre como luz difusa, incluso en días claros. La radiación solar UV (longitudes de onda desde 285 a 385 nm) da cuenta solamente del 2-3% de la energía total del espectro de la luz solar directa, pero alcanza el 4-6% cuando se considera el espectro de la luz solar global (radiación directa más difusa). También, las nubes delgadas, el polvo y la calima reducen el componente de luz directa mucho más que la componente difusa. Como los colectores solares estáticos (sin seguimiento solar) pueden utilizar ambas radiaciones directa y difusa cuando no concentran la luz solar (grado de concentración = 1), su rendimiento puede ser apreciablemente más alto para la aplicación fotocatalítica.

Por estas razones se ha realizado un gran esfuerzo en el diseño de sistemas solares estáticos y sin concentración para aplicaciones fotoquímicas en general y en especial para procesos fotocatalíticos. Sin embargo, el diseño de reactores robustos no es sencillo debido a los requerimientos de resistencia a la intemperie, baja pérdida de carga, elevada transmitancia en el UV, operación a elevadas presiones, etc. Los colectores Cilindro-ParabólicoCompuestos (CPC) han resultado ser una de las mejores opciones tecnológicas para aplicaciones solares de fotocatalisis. Estos colectores solares estáticos, ampliamente utilizados para tubos de vacío, están constituidos por una superficie reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico y han demostrado aportar una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración.

Aunque estos colectores CPC no poseen seguimiento solar alguno, pueden alcanzar un factor de concentración de hasta unos 10 soles gracias a la forma geométrica de su superficie reflectiva. En caso de aplicaciones térmicas, con una orientación adecuada, pueden conseguirse unas 7 horas de aprovechamiento solar efectivo diario, siendo necesario corregir su orientación cada 3 ó 4 días. Para aplicaciones de fotocatalisis pueden ser diseñados con factor de concentración 1, con lo que, gracias al diseño particular del reflector, prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto la directa como la difusa, independientemente ésta última de la dirección con que llega) es reflejada hacia el reactor, iluminando la parte interior del reactor tubular. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del

agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación. Los reflectores CPC están generalmente hechos de aluminio pulido y la estructura puede ser un simple marco soporte del fotorreactor con tubos conectados.

En primer lugar, cuenta con un filtro que se encarga de eliminar cualquier tipo de partícula que pudiera acumularse sobre la superficie del catalizador o en las paredes del reactor, restando eficiencia al sistema. El contactor gas-líquido asegura la presencia del suficiente oxígeno disuelto en el agua para permitir la completa oxidación de todos los contaminantes orgánicos. El gas puede ser oxígeno puro, aire u otro oxidante y ha de ser añadido o introducido en el sistema en forma continua porque el nivel de saturación de oxígeno disuelto en el agua normalmente no es suficiente para llevar a cabo el proceso de oxidación y, una vez consumido, éste se detiene. El modo de operación puede ser en continuo con una única pasada a través del sistema (operación en flujo de pistón), o bien con algún porcentaje de realimentación o recirculación, dependiendo de los contaminantes presentes y los requerimientos de concentración a la salida del sistema. En caso de ser necesario, se puede añadir al agua una pequeña cantidad de óxido cálcico (CaO) antes del proceso de descarga, para neutralizar los ácidos simples que se hayan podido producir en el reactor, así como algún otro aditivo en función del uso posterior que se le vaya a dar al agua. Finalmente, en el concentrador solar o reactor tiene lugar el proceso fotocatalítico; en él se proporcionan los fotones con energía suficiente para que la reacción tenga lugar.

Figura 23. Esquema típico de un sistema de fotocatalisis para el tratamiento de contaminantes en agua.

Estas tecnologías, tremendamente atractivas desde un punto de vista medioambiental, están suscitando un importante interés industrial para su utilización en las distintas aplicaciones. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en Arganda del Rey (Madrid, España), en 1999, de la primera Planta Industrial de Fotocatálisis Solar que se ha instalado en el mundo (Figura 24). La energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso.

BIBLIOGRAFÍA

<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/08cap03.pdf>
<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/22cap15.pdf>
<http://iespana.es/potablewater/preoxidación-desinfeccion.htm>
<http://www.geocities.com/lape1/>
<http://www.cartif.es/medioambiente/poa2.html>
<http://www.kalfrisa.com>
<http://www.trxconsulting.com>
<http://www.emgrisa.com>
<http://www.cnea.gov.ar>
<http://www.escet.urjc.es>
<http://www.ingenieroambiental.com/newinformes/eliminacionresiduosfoto.pdf> .
<http://www.textil.org/extranet/inf/Noticia.asp?Noticia=76>
<http://www.mty.itesm.mx/die/ddew/transferecia/transferecia44/eli-05.htm>
<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
<http://www.adelo.com.ar/Tratamientos/liquididos/liquididos.htm>
<http://idegisw.org/Cell995.htm>

