

# La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales

Luis Fernando Garcés Giraldo <sup>1</sup> / Edwin Alejandro Mejía Franco <sup>2</sup> /  
Jorge Julián Santamaría Arango <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ingeniero Sanitario. Especialista en Cuencas Hidrográficas. Especialista en Ingeniería Ambiental. Magíster en Ingeniería Ambiental. Decano Facultad de Ingeniería Ambiental, Corporación Universitaria Lasallista / <sup>2</sup> Estudiante Ingeniería Ambiental, Corporación Universitaria Lasallista / <sup>3</sup> Estudiante Ingeniería Ambiental, Corporación Universitaria Lasallista

Correspondencia: Luis Fernando Garcés Giraldo. e-mail: lugarces@lasallista.edu.co

Línea de investigación: Tratamiento de Aguas. Semillero de investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA

## Photocatalysis as an alternative to treat waste water

### Resumen

Para la minimización de los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, en los últimos años se han implementado los procesos de oxidación avanzada (POA) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de los efluentes líquidos de dichas empresas. Los POA consisten básicamente en la formación de radicales hidróxilo altamente oxidantes, los cuales contribuyen a la mineralización total de los compuestos contaminantes presentes en los efluentes industriales. Entre los procesos más utilizados se encuentra la fotocatalisis que consiste en la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador. En el presente artículo se realiza una revisión de los POA, concentrándose en los procesos de fotooxidación.

**Palabras Clave:** oxidación, tratamiento de los efluentes, fotólisis, fotocatalisis, fotooxidación.

### Abstract

To minimize the impacts caused by industries in water sources, the advanced oxidation processes (POA in Spanish) have been established as a technologically possible and really new alternative to treat the liquid waste produced by those industries.

The POA are, basically, forms of hydroxyls radicals highly oxidative, and they contribute to the total mineralization of the contaminant compounds contained in industrial liquids wastes. Among the most used processes we have photo catalysis, which is an acceleration of a photo reaction by the use of a catalyzer. In this article we make a review of the POA, focusing on the photo oxidation processes.

**Key words:** Oxidation, liquid waste treatment, photolysis, photo catalysis, photo oxidation.

## Introducción

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales.

La protección y conservación de los recursos naturales constituyen hoy en día una de las princi-

pales preocupaciones sociales. Entre estos recursos se destaca en primer lugar el agua como un bien preciado y escaso, lo que conduce a su adecuado uso y reciclaje, debido a que las normas legales imponen criterios cada vez más estrictos para obtener una mayor y mejor depuración de las aguas que están contaminadas con altas concentraciones de pesticidas, metales pesados y colorantes, entre otros contaminantes.

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminan-

tes, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítico, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. Estos tratamientos, en especial los secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la DQO y la DBO de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas. Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica.<sup>1,2</sup>

Por su parte, la oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía. La fotocatalisis heterogénea mediada por  $\text{TiO}_2$  y la fotooxidación mediada por compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas.<sup>2-4</sup>

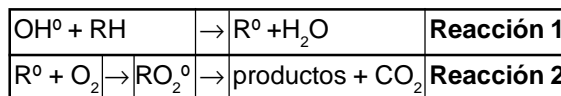
## Procesos de oxidación avanzada

### La oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) constituyen en el futuro una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocatalisis.<sup>3,5-11</sup>

Los POA pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$ ), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (reacción 1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecu-

lar para formar peroxiradicales (reacción 2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos.<sup>3,6,12</sup>



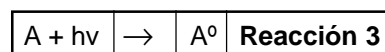
Las ventajas de los POA son:<sup>3,7-11</sup>

- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos).
- Reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.

### La radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis

A partir del siglo XX la interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental.<sup>12</sup>

La luz solar es una energía directa, primaria, abundante y barata que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos. La interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde ésta interactúa con un fotón (reacción 3), en la que A representa el estado fundamental de la molécula,  $h\nu$  es el fotón absorbido y  $A^\bullet$  la molécula en estado excitado.<sup>12</sup>



## La fotólisis

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones.<sup>6</sup>

En presencia de radiación ultravioleta se produce la fotólisis de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso tiene lugar en el dominio del UV-C (210– 230nm) y se basa en la formación de radicales C-centrados; es decir, radicales libres (reacción 3).<sup>3, 8, 10, 12</sup>

La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad de absorción de radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda. En los procesos de oxidación fotolíticos normalmente se utilizan lámparas de mercurio de baja presión (254nm, 471 KJ/mol) empleadas tanto en la desinfección como en la depuración de las aguas. Sin embargo es necesario llevarlas a longitudes de onda más bajas (170-200nm), ya que llevan asociada una mayor energía (704-598 KJ/mol) y son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos.<sup>3, 8, 12</sup>

Igualmente, la eficiencia de degradación de compuestos a partir de la luz absorbida se mide a través del rendimiento cuántico, el cual se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos.<sup>6, 12, 13</sup>

Un aspecto a tener en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación. Se ha probado en la fotólisis la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a la diferente concentración de oxígeno presente. Durante el proceso de fotólisis de la materia orgánica se presentan las siguientes reacciones:<sup>3</sup>

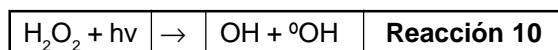
$H_2O + hv$	$\rightarrow$	$H^{\circ} + OH^{\circ}$	<b>Reacción 4</b>
$HO^{\circ} + RH$	$\rightarrow$	$H_2O + R^{\circ}$	<b>Reacción 5</b>
$R^{\circ} + O_2$	$\rightarrow$	$ROO^{\circ}$	<b>Reacción 6</b>
$R^{\circ} + R^{\circ}$	$\rightarrow$	$R-R$	<b>Reacción 7</b>
$ROO^{\circ} + O_2$	$\rightarrow$	$CO_2 + H_2O + ..$	<b>Reacción 8</b>
$H^{\circ} + O_2$	$\rightarrow$	$HO_2^{\circ}$	<b>Reacción 9</b>

Si los radicales libres ( $R^{\circ}$ ) reaccionan con el oxígeno, forman radicales peroxilo ( $ROO^{\circ}$ ) los cuales son bastante estables. Si el oxígeno disuelto es ausente o insuficiente, estos radicales libres pueden reaccionar bien por recombinación o dismutación.<sup>3</sup>

## La fotooxidación

La luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas, la combinación de radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno es muy interesante cuando se desea un agua con un alto grado de pureza. Este POA implica la formación de radicales hidroxilo. Como se mencionó anteriormente, el peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno. Desde finales de los años sesenta muchos autores han demostrado el éxito de la fotooxidación con peróxido de hidrógeno. El éxito del proceso radica en la formación estequiométrica de radicales hidroxilo ( $OH^{\circ}$ ) a partir de la descomposición fotocatalítica del  $H_2O_2$ .<sup>3, 8</sup>

El mecanismo más normalmente aceptado para la fotólisis de  $H_2O_2$  es la ruptura del enlace O-O por la acción de la luz ultravioleta.<sup>3, 6</sup>



El rendimiento cuántico de este proceso es muy elevado, formándose como máximo dos radicales hidroxilo, e invariable con la longitud de onda aplicada. Al igual que en la fotólisis, a partir de los ( $^{\circ}OH$ ) se forman los radicales C-centrados que en presencia de oxígeno forman radicales peroxilo intermedios, claves en las reacciones de oxidación y la completa mineralización de los compuestos. Los radicales reaccionan con la materia orgánica según las reacciones de abstracción del hidrógeno (reacción 11), adición (reacción 12) y

por las reacciones de transferencia de electrones (reacción 13).<sup>3</sup>

$\text{HO}^\circ + \text{RH}$	$\rightarrow$	$\text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	<b>Reacción 11</b>
$\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2 + \text{HO}^\circ$	$\rightarrow$	$\text{X}_2\text{C}(\text{HO})-\text{CX}_2$	<b>Reacción 12</b>
$\text{HO}^\circ + \text{RX}$	$\rightarrow$	$\text{OH} + \text{XR}$	<b>Reacción 13</b>

Cabe anotar que los radicales hidroxilo no reaccionan, o lo hacen lentamente, con alcanos poli, per-clorados o fluorados ya que no pueden generarse radicales C-centrados por abstracción del hidrógeno.<sup>3</sup>

### Fotocatálisis con reactivo Fenton

La adición de sales de hierro como catalizador en presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos clásicos de producción de radicales hidroxilo resultando así uno de los agentes oxidantes más potentes a pH ácidos (pH 3 – 5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica. Estos radicales inician una cadena de reacciones para eliminar toda la materia oxidable.<sup>3, 6, 8, 14, 15</sup>

$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\circ + \text{OH}$	<b>Reacción 14</b>
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$	$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2\text{H}^\circ + \text{OH}^\circ$	<b>Reacción 15</b>

Recientemente se ha descubierto cómo la reacción UV/visible acelera las reacciones fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), favoreciéndose así la degradación de contaminantes orgánicos, incluidos compuestos aromáticos y alifáticos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, debido a la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor de 3, lo cual hace necesario su separación mediante un proceso adicional de tipo coagulación, sedimentación o filtración. Además, algunos intermedios de reacción pueden alterar la reactividad del hierro debido a la formación de complejos. Cuando se tienen pH inferiores a 3 la reacción es autocatalítica, ya que el  $\text{Fe}(\text{III})$  descompone el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y en  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3, 8, 12, 15</sup>

Las principales sales conocidas que son utilizadas en este proceso de oxidación son el fluoruro, bromuro y cloruro. El cloruro de hierro generalmente se encuentra hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y en la forma

de grumos amarillos. Además del  $\text{Fe}^{3+}$  existen otras especies que son fotoactivas tales como  $\text{FeOH}_2^+$  y  $\text{Fe}_2(\text{OH})^{4+}$  y su importancia depende del pH y de la longitud de onda de la reacción.<sup>15</sup>

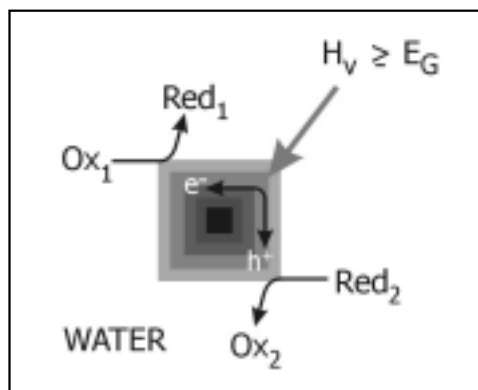
En las reacciones de fenton tradicional el  $\text{Fe}^{2+}$  actúa como catalizador en la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  dando lugar a la formación de radicales OH (reacción 14) en esta reacción los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se van acumulando a medida que los  $\text{Fe}^{2+}$  se consumen y la reacción finalmente se detiene. En este proceso se intenta solucionar este problema mediante la regeneración fotoquímica de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  reduciendo el ion férrico según la reacción 16.<sup>12, 14</sup>

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu$	$\rightarrow$	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\circ + \text{H}^\circ$	<b>Reacción 16</b>
--	---------------	---	--------------------

### Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

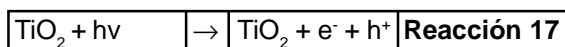
Como ya se ha mencionado, la fotocatalisis implica la combinación de la fotoquímica con la fotocatalisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador. En el caso de la fotocatalisis heterogénea, se emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa). Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio Degussa p25 en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosa y no es costoso, habiéndose evaluado diferentes estructuras del mismo.<sup>3, 6, 8, 14, 16- 21</sup>

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie. Durante la fotoexcitación (véase la Figura 1) cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par  $e^-/h^+$ ).<sup>6</sup>

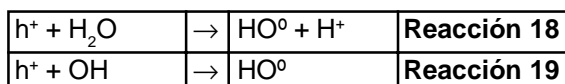


**Figura 1. Representación esquemática de una partícula de semiconductor excitada con radiación ultravioleta.** <sup>14</sup>

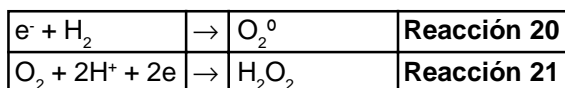
Como se ha mencionado anteriormente, cuando se han tratado los procesos de oxidación avanzada se cree que el radical  $\text{OH}^\bullet$  es la principal especie oxidante, responsable de la fotodegradación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados, aunque en el caso del empleo del  $\text{TiO}_2$  el proceso de degradación mediante transferencia electromagnética ha sido de mucho interés por los huecos ( $h^+$ ) producidos en la banda de valencia del semiconductor. Para el caso del  $\text{TiO}_2$ , en forma de anatasa, se somete a radiación con una longitud de onda inferior de 400 nm, se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos  $h^+$  en la banda de valencia (reacción 17). <sup>3, 8, 19, 22</sup>



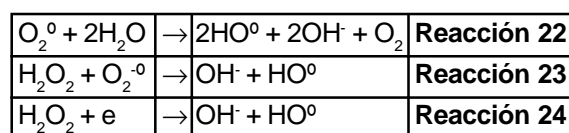
En la superficie del  $\text{TiO}_2$ , los huecos reaccionan tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida (reacción 18) como con grupos  $\text{OH}^-$  (reacción 19) para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ).



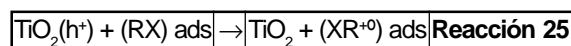
Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (reacción 20) y peróxido de hidrógeno (reacción 21).



Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilos mediante las siguientes reacciones:



El último término, el radical hidroxilo  $\text{HO}^\bullet$  generado, provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas. Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción para un contaminante dado, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido podría incidir en la eficiencia de su degradación oxidativa (reacción 25).



Parámetros que influyen en el proceso de Fotocatálisis con  $\text{TiO}_2$

Existen varios parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de óxido-reducción fotocatalítico. A continuación se presentan los más importantes:

- **Longitud de onda e intensidad de la luz:** El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, que corresponden al espectro ultravioleta. Cualquier radiación de estas características tendrá la capacidad de generar en el semiconductor pares electrón-hue-

co. La distancia de penetración de los fotones dentro de la partícula de  $TiO_2$  es más corta cuanto menor es la longitud de onda ya que son absorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Debido a esto, el empleo de longitudes de onda más corta (UV-C) generan los pares electrón-hueco más cerca de la superficie, siendo menor el tiempo empleado para la migración de estos pares electrón-hueco hasta la superficie de la partícula y, por tanto, menores las posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua. En conclusión, el aprovechamiento de la energía absorbida es mayor cuanto menor es la longitud de onda empleada.<sup>1, 3, 8, 10, 12</sup>

- **El catalizador:** Cuanto mayor sea la dosis del catalizador, mayor será en principio la eficiencia obtenida, si bien el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz ultravioleta. En lo que respecta a su disposición, el dióxido de titanio puede estar en suspensión o inmovilizado.<sup>3, 8</sup>

La utilización de partículas de  $TiO_2$  ocasiona la aparición de sólidos suspendidos, parámetro limitado por la legislación en materia de vertidos. Por lo tanto, es necesario separar las partículas de  $TiO_2$  de las aguas tratadas antes de su vertido o reutilización, siendo éste uno de los principales inconvenientes a la hora de aplicar esta tecnología debido a su reducido tamaño. Para su separación se pueden usar técnicas de filtración, que encarecerán el tratamiento. La aplicación de técnicas de decantación, dado el reducido peso y tamaño de las partículas a separar, obliga a tiempos de residencia excesivos para que el proceso resulte económico. Para solucionar este problema existen dos alternativas: aumentar el tamaño de las partículas o adherirlas a soportes (vidrio, policarbonato, estireno, etc.) de mayor tamaño para mejorar la decantación y evitar utilizar el catalizador en suspensión, depositándolo sobre las paredes iluminadas del fotorreactor o sobre materiales transparentes a la radiación.<sup>3, 8</sup>

- **Efecto del oxígeno:** Los huecos generados en la fotocatalisis producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Por otro lado, los electrones generados requieren una especie aceptadora de electrones, evitan-

do de esta forma la recombinación de éstos con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno es por tanto esencial para que se produzca una oxidación efectiva. Por otro lado, una aireación controlada permite la continua suspensión del catalizador en la disolución, favoreciendo una degradación más homogénea.<sup>3, 8</sup>

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.<sup>6, 8</sup>

- **Temperatura y pH:** La variación de la temperatura no afecta significativamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas. Aparentemente el pH no afecta notablemente este tratamiento ya que se han obtenido buenos resultados empleando  $TiO_2$  a diferentes rangos de pH, pero también se ha comprobado que éste afecta el tamaño de las partículas, la carga superficial y las posiciones de los máximos y mínimos de las bandas del  $TiO_2$  debido a su carácter anfotérico. Debe trabajarse a un pH diferente al punto isoeléctrico para el  $TiO_2$  (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada.<sup>3, 5, 8, 12</sup>

- **Concentración inicial del contaminante:** Las cinéticas de degradación fotocatalítica siguen generalmente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood donde la velocidad de reacción varía proporcionalmente a la fracción de superficie cubierta por el sustrato (véase ecuación 1).

$$\frac{dC}{dt} = r = k \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{Ecuación 1}$$

*inicial*

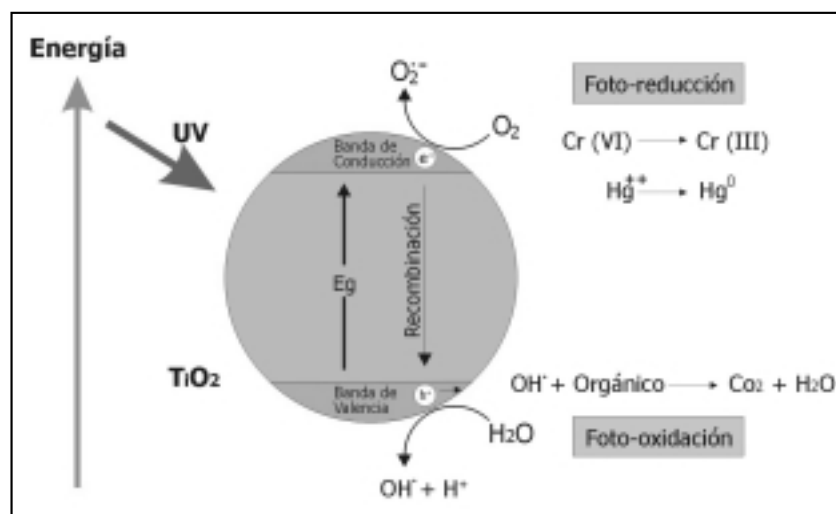
Donde k es la constante de velocidad de reacción y K es la constante de adsorción del compuesto. Los valores de las constantes son influenciadas por el pH, la temperatura, el catalizador y la intensidad de la radiación además de las propiedades de los compuestos involucrados.<sup>5, 12</sup>

- **Calidad del agua a tratar:** La presencia de turbidez, sólidos en suspensión y materia orgáni-

ca e inorgánica en el agua a tratar pueden res-  
tar eficiencia a la oxidación fotocatalítica con  
TiO<sub>2</sub>. La turbidez interfiere en la interacción de  
la luz ultravioleta y el catalizador, reduciendo la  
eficacia de la reacción de destoxificación.<sup>3,8</sup>

En lo que respecta al uso de diferentes fuentes  
de radiación, las investigaciones iniciales de los  
fundamentos de la fotocatalisis heterogénea, se  
hicieron con reactores de lámparas UV debido a  
que de esta manera se podrían controlar las con-  
diciones experimentales, además de que repre-  
sentaban radiaciones continuas en longitudes de  
onda deseadas. El hecho de que las fuentes arti-  
ficiales de luz proporcionen radiación continua-  
mente en las longitudes de onda deseadas, hizo  
que en muchas ocasiones se prefiriera esta fuen-  
te de luz a la solar, pero la idea de que se pudiera  
disponer de radiación UV sin costo ha propiciado  
las investigaciones con luz solar; sin embargo, el  
uso comercial actual de reactores con fuentes arti-  
ficiales de luz UV se restringe a sistemas homo-  
géneos.<sup>4,8</sup>

En conclusión, la fotocatalisis puede ser definida  
como la “aceleración de una fotorreacción median-  
te la presencia de un catalizador”. El catalizador  
activado por la absorción de la luz acelera el proce-  
so interaccionando con el reactivo a través de un  
estado excitado o bien mediante la aparición de pa-  
res electrón-hueco si el catalizador es un semicon-  
ductor (e<sup>-</sup> y h<sup>+</sup>). En este último caso los electrones  
excitados son transferidos hacia la especie reducible,  
a la vez que el catalizador acepta electrones de  
la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta  
forma el flujo neto de electrones será nulo y el cata-  
lizador permanecerá inalterado. Una partícula se-  
miconductora será el catalizador ideal para una re-  
acción determinada si: los productos se forman con  
una elevada especificidad, si permanece inalterada  
durante el proceso, si se requiere la formación de  
pares electrón-hueco y si no se almacena energía  
fotónica en los productos finales, siendo una reac-  
ción exotérmica y en principio sólo cinéticamente  
retardada. Parece ser que estas cuatro caracterís-  
ticas son generalmente aceptadas como válidas y  
quedan esquematizadas en la Figura 2.<sup>8,10,20</sup>



**Figura 2. Mecanismo de formación del par electrón-hueco en la superficie del TiO<sub>2</sub>.<sup>3,8</sup>**

Ventajas de la Fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> como cata-  
lizador.

A la hora de aplicar este método de oxidación  
avanzada, se cuenta con una serie de ventajas  
que lo hacen significativamente singular.<sup>8</sup>

- Es el único método que realmente destruye sus-  
tancias tóxicas hasta compuestos totalmente

inocuos. En el caso de sustancias orgánicas,  
los subproductos que se obtienen son agua,  
CO<sub>2</sub> y simples ácidos inorgánicos.

- El proceso es capaz de destruir prácticamente  
cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas  
mezclas complejas. En este sentido, es capaz  
de descomponer incluso sustancias difícil o pe-  
ligrosamente tratables por otros métodos, como

es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.

- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol.

### Colector o reactor solar

Tradicionalmente se han clasificado los diferentes sistemas de aprovechamiento de la radiación solar o colectores solares, dependiendo del grado de concentración alcanzados con ellos. La relación de concentración (RC) puede ser definida como la relación entre la abertura o área de superficie de captación y el área del reactor. Esta RC influye directamente en la temperatura del sistema y, de acuerdo con este criterio, los colectores se clasifican en tres tipos: sin concentración o baja temperatura, concentración media o baja temperatura y alta concentración o temperatura elevada. Esta tradicional clasificación considera únicamente el rendimiento térmico de los colectores solares. Sin embargo, en aplicaciones fotocatalíticas este factor es irrelevante ya que la adsorción de los reactivos en el catalizador se ve

favorecida con la temperatura, ya que es un proceso exotérmico espontáneo y lo realmente importante es la cantidad de radiación de longitud de onda que se recoge.<sup>6</sup>

Hasta ahora los colectores solares utilizados para tratamiento de aguas mediante fotocátalisis corresponden a las dos primeras categorías. Tal como se mencionó anteriormente, el diseño de estos reactores ha estado enfocado básicamente a la fotocátalisis heterogénea. Una de las cuestiones más importantes en el diseño de reactores es la decisión entre sistemas de colectores de concentración o sin concentración. Los primeros tienen la ventaja de tener un área reactor-tubos menor, lo que puede significar un circuito menor y con mayor posibilidad de manejar y manipular el agua a tratar, y los segundos tienen la ventaja de aprovechar las dos componentes de la radiación UV (directa y difusa) y por consiguiente su eficiencia puede llegar a ser muy alta, su elaboración puede ser mucho más económica que los colectores de concentración. Su única desventaja es su flujo laminar o de transferencia de materia.<sup>4,6</sup>

Unos de los colectores sin concentración más utilizados y atractivos para el desarrollo de investigaciones lo constituyen los colectores cilindro-parabólicos (CPCs), debido a que por la curvatura especial de su superficie reflectante (aluminio) pueden aprovechar al máximo la radiación UV. Un sistema típico de lo que sería un reactor para la destoxificación solar es el que se muestra en la Figura 3, donde la diferencia fundamental entre una instalación y otra se produce en el tipo de colector empleado.<sup>4, 6, 8, 10, 17</sup>

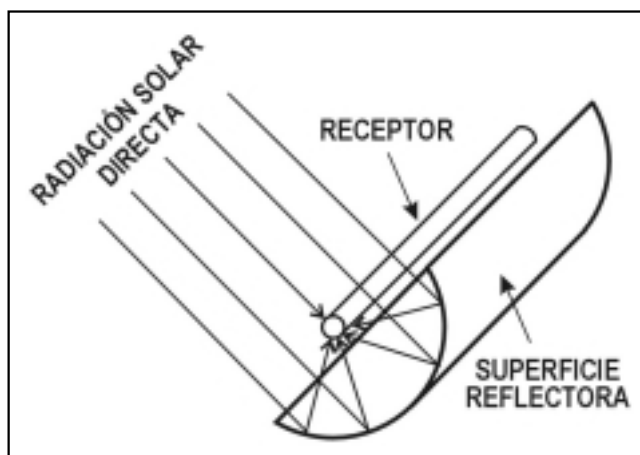


**Figura 3. Reactor o colector solar**



El funcionamiento de estos colectores consiste básicamente en transformar la radiación solar en energía térmica. Dicha radiación es concentrada mediante espejos parabólicos o superficies reflectantes, reflejándolas hacia el foco de dicha parábola a lo largo de la cual se encuentra el tubo absorbedor. Por dicho tubo circula el agua con los compuestos

a degradar, el factor absorbedor es de 10.5 soles, mientras que la eficiencia energética de la franja ultravioleta del espectro solar obtenida es del 65%, lo cual representa la relación entre la energía existente sobre el plano de apertura del colector y la disponible en el interior del tubo absorbedor. Dicho funcionamiento se muestra en la Figura 4. <sup>4, 6, 8, 10</sup>



**Figura 4. Diagrama esquemático del funcionamiento de un colector solar para destoxificación. <sup>4</sup>**

## Conclusión

Los procesos de oxidación permiten destruir una gran variedad de compuestos tóxicos que son persistentes a la degradación natural. Estos procesos se han venido desarrollando desde la década de los ochenta y han probado ser efectivos en la destrucción de muchos contaminantes orgánicos. De los procesos avanzados de oxidación, dos tecnologías fotooxidativas son prometedoras en el tratamiento de aguas residuales: la fotocatálisis heterogénea mediada por semiconductores y la fotosensibilización con ión férrico.

Existe una aplicación de la energía solar que ha despertado el interés de investigadores sobre todo a partir de los años ochenta. Se trata del empleo de la energía solar para la eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante el uso de un fotocatalizador adecuado. Este sistema permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie de la tierra para provocar una serie de reacciones químicas (redox) que dan lugar a la eliminación de compuestos orgánicos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrí-

colas y cambiar el estado de oxidación de los metales pesados de tal forma que pasan de estar disueltos a una forma insoluble.

## Referencias

1. VIDAL, A. et al. Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. En: Ingeniería Química. Madrid. No 375 (ene. 2001); p.161-165.
2. COZ, A. y VILLASEÑOR, J. Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa: procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No 358 (ene. 2003); p. 104-114.
3. GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.
4. MÁRQUEZ L., Héctor y TISCAREÑO L., Fernando. La foto-oxidación en el tratamiento de

- aguas residuales. En: Ingeniería Química. Madrid. Vol. 31. No 358 (jun. 1999); p. 101-107.
5. HINCAPIÉ PÉREZ, Margarita y SEPÚLVEDA MARÍN, Juan M. La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. En: Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín. No 602; (dic. 2002); p. 83–91.
  6. MALATO RODRÍGUEZ, Sixto et al. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. Madrid: Ciemat, 2001; 189 p.
  7. GIL PAVAS, Edison et al. Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. En: Revista Universidad EAFIT. Medellín. Vol. 39, No. 131; (jul. – sep. 2003); p 60-74.
  8. GARCÉS GIRALDO, Luis F. Fotocatálisis con  $TiO_2$  de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, agosto 2003; 208 p. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
  9. PORRAS, Paula et al. Tratamiento de los desechos líquidos de la facultad de ingeniería por medio de Fotocatálisis. En: Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín. No. 21 (dic. 2000); p.11-18.
  10. FRANCO C., Alexander y ORTIZ, Natalia. Manejo y tratamiento de los residuos líquidos de la facultad de ingeniería. En: Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín, departamento de Ingeniería Química. 2000. 226 p.
  11. LIU, G., et al. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B. dependence on the adsorption mode on  $TiO_2$  exposed to visible light radiation. En: Environmental Science & Technology. Vol. 34 (2000); p. 3982-3990.
  12. MARIN S., Juan M. fotodegradación sensibilizada con  $TiO_2$  y  $Fe^{3+}$  de los pesticidas malation y metomil en aguas. Medellín, 2002, 96 p. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental). Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
  13. GRELA M., et al. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogénea: los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En Red CTYED VIII-G (2001); p 102-119.
  14. VIDAL, A. et al. Procesos solares fotocatalíticos en el tratamiento de afluentes: aplicaciones al tratamiento de aguas de lavado conteniendo plaguicidas. En: Ingeniería Química. Madrid. No 386 (enero 2002); p106-111.
  15. HINCAPIÉ P., Margarita y MARIN S., Juan M. Reacciones de fenton y foto-fento en la Descontaminación de aguas residuales. En: Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín. No 14 (ene. – jun. 2003); p. 53-63.
  16. GIL PAVAS, Edison. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: Revista Universidad de EAFIT. Medellín. No 127 (jul. – sep. 2002); p. 59-64.
  17. PEÑUELA M., Gustavo. Destoxificación solar de aguas mediante Fotocatálisis o fotosensibilización. En Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. Medellín. No 19 (dic. 1999).
  18. LAZLO, Joseph. Regeneration of azo-die. Saturated sellulosic anion exchange resin by burkholdeara cepacia anaerobic dye reduction. En: Environmental Science & Technology. No. 34; ( ene. 2000); p. 167-172.
  19. LI, X.Z. y LI, F.B. Study of  $Au/Au^{3+}-TiO_2$  photocatalysis toward visible Photooxidation for water and wastewater treatment. En: Environmental Science & Technology. No. 35 (2001); p. 2381-2387.
  20. CHEN, Chuncheng et al. Photocatalysis by Titanium Dioxide and Polyoxometalate/ $TiO_2$  Cocatalysts. Intermediates and Mechanistic Study. En: Environmental Science & Technology. Vol. 38, No 1 (ene. 2004); p. 329-337.
  21. JIANG, Dianlu et al. Characterization of Photoelectrocatalytic Processes at Nanoporous  $TiO_2$  Film Electrodes: Photocatalytic Oxidation of Glucose. EN: The Journal of Physical Chemistry. Vol. 107, No 46 (Nov. 2003); p. 12774-12780.
  22. MARTYANOV, Igor N. y KLABUNDE, Kenneth J. Photocatalytic Oxidation of Gaseous 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide over  $TiO_2$ . En: Environmental Science & Technology. (ago. 2003); p. 3448-3453.