



PROPOSAL FOR CLASSIFICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES (POA)

PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA)

VARGAS, M. A.* MSc. Mónica Andrea Vargas Solla, Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, e-mail: monica.vargas@escuelaing.edu.co // monicaavargass@gmail.com

PALACIOS, J. R. Ing. Jordi Rafael Palacios Gonzalez, Escuela Colombiana de Ingeniería Julio Garavito, e-mail: monica.vargas@escuelaing.edu.co // jordipalaciosg@gmail.com

Resumen: A medida que la sociedad está cada vez más preocupada por la sostenibilidad del uso de los recursos, al mismo tiempo es generadora de mayor contaminación, ha habido un enfoque en la minimización de emisiones y la conservación del agua, con miras a reestablecer las condiciones del líquido para su reuso. Para el caso de contaminantes refractarios o difíciles de tratar ese restablecimiento del agua no necesariamente se puede llevar a cabo mediante procesos de tratamiento convencionales sino mediante otras estrategias de tratamiento para alcanzar los requerimientos de ley, que sean eficaces y económicas, entre las cuales se encuentran los Procesos de Oxidación Avanzada o Tecnologías Avanzadas de Oxidación, que son parte de los procesos de oxidación química. En este documento se presenta un breve recuento de los diferentes Procesos de oxidación Avanzada encontrados en la literatura y una propuesta de clasificación de estos, de acuerdo con el trabajo y categorizaciones realizados por otros autores, compilando así la información en un solo cuadro conceptual.

Palabras clave: Procesos de Oxidación Avanzada, Procesos fotoquímicos, Procesos no fotoquímicos, Clasificación, Tratamiento de Aguas.

Abstract: As the concern of the society about sustainability arises, the same society is the one generating more pollution. The aim has been to minimize polluting emissions and to preserve water, looking forward to reestablish its conditions for further uses. But treating water when it's polluted with refractory compounds is not always possible by using conventional water treatment processes. Then, other treatment strategies must be used, that are suitable, effective and economical to achieve the environmental law's requirements. These treatment strategies may be the Advances Oxidation Processes, which are part of chemical oxidation processes. In this document, a brief overview of different Advanced Oxidation Processes are presented with a sorting suggestion in the form of a concept map, which was built according to the previous work carried out by other researchers.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, photochemical processes, non-photochemical processes, Sorting, Water Treatment.





1. INTRODUCCIÓN

El agua se considera contaminada cuando no es adecuada para el uso que se le va a dar, ya que ha sido afectada negativamente por la adición de grandes cantidades de materiales. Según Al- Momani (2003), hay dos maneras en que los contaminantes llegan a cuerpos de agua: las puntuales, que son los vertimientos directos de sustancias nocivas en ellos y las no puntuales, como es el caso de agua contaminada por medio de la escorrentía superficial.

Conforme mejoran las condiciones de vida en las grandes urbanizaciones y se potencia la actividad industrial, se genera mayor cantidad de residuos orgánicos e inorgánicos e incluso tóxicos que son transportados en medio acuoso, para ser tratados y/o dispuestos en cuerpos de agua, que causan efectos negativos en el medio ambiente. Además, con el desarrollo tecnológico surge la aplicación de compuestos, cada vez más complejos, que se constituyen como contaminantes refractarios, por la dificultad de su tratamiento.

De acuerdo con Guagnelli y Rebollar (2005), "el aumento de la concentración de minerales y la infiltración de lixiviados de inadecuados depósitos de basura contamina los acuíferos con materia orgánica, nitritos, nitratos y amonio", mientras que las aguas superficiales se contaminan por descargas de aguas residuales sin tratamiento alguno o con tratamientos incompletos. Todos esos contaminantes pueden persistir en el ambiente en muy bajas concentraciones a pesar de los tratamientos convencionales de aguas residuales; tal es el caso de los antibióticos, suplementos hormonales y compuestos antibacterianos, que pueden afectar la fauna y su desarrollo, la salud humana y aumentar la resistencia de cepas de virus y bacterias.

Por lo anterior, se remarca la importancia de encontrar maneras adecuadas, eficientes y económicamente accesibles, para el tratamiento de aguas con contaminantes excesivamente tóxicos y difíciles de tratar, para garantizar la recuperación del ambiente y mejorar la calidad de vida de numerosas poblaciones que en la actualidad sufren las consecuencias de la contaminación de los recursos naturales. Fuera de los procesos de tratamiento convencionales, existen los denominados Procesos de Oxidación Avanzada de los cuales se presenta un panorama general y una propuesta de clasificación basada en la recopilación técnico- científica a nivel global.

2. METODOLOGIA

Como parte de una investigación experimental, se realizó una recopilación del estado del arte relacionada con los procesos de tratamiento del agua convencional y no convencional, con especial énfasis en los procesos de oxidación avanzada y, dentro de ellos, haciendo hincapié en los procesos fotocatalíticos heterogéneos.

La búsqueda se realizó en el año 2015 utilizando fuentes documentales como revistas científicas, bases de datos como Scopus y búsquedas en internet utilizando "google académico" con diferentes descriptores. De manera general, la búsqueda partió desde la temática general hacia la específica; se usaron, entre otros, los siguientes términos: procesos convencionales de tratamiento de aguas, procesos de oxidación avanzada, fotocatalisis, fotocatalisis heterogénea, fotocatalisis heterogénea con TiO_2/UV , remoción de metales pesados. Finalmente, se llegó a la





configuración de una bibliografía conformada por libros, artículos de investigación, memorias de eventos y tesis doctorales y de maestría relacionadas con el tema.

3. TRATAMIENTO DE AGUAS

“Para ser apta para consumo humano el agua requiere de una serie de tratamientos que se establecen acordes a su calidad inicial” (LEAL ASCENCIO, 2005). En general, el objetivo del tratamiento de aguas es reducir su contenido de sólidos suspendidos, materiales que demandan oxígeno, contaminantes disueltos (orgánicos e inorgánicos) y bacterias y virus, con miras a volverla inocua; sin embargo, debido a que se transfieren las impurezas de una fase acuosa a una sólida, el problema más importante es la adecuada disposición de los lodos que se generan en el proceso.

De acuerdo con Romero (2006), en el tratamiento de aguas, existen procesos de tratamiento físicos y químicos. Los primeros utilizan fuerzas físicas para retirar contaminantes del agua, por ejemplo, la filtración y la sedimentación; los segundos se llevan a cabo por medio de reacciones químicas, es el caso de la adsorción, desinfección, coagulación, entre otros. También hay tratamientos biológicos y combinaciones de los ya nombrados. Algunos de los procesos de tratamiento convencionales son: coagulación, floculación y sedimentación, filtración, desinfección, filtración por membranas y tratamientos biológicos; también existen tratamientos químicos dentro de los cuales se encuentran algunos procesos de oxidación avanzada.

3.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Al-Momani (2003), establece que la oxidación química se puede utilizar como paso previo al tratamiento biológico ya que se utiliza especialmente cuando el agua tiene contaminantes no biodegradables y/o tóxicos, también que no se pueden tratar o transformar en compuestos biodegradables o inocuos con procesos químicos convencionales. Entre estos procesos están: los tratamientos clásicos de oxidación y están los Procesos de Oxidación Avanzada.

Los Procesos de Oxidación Avanzada, en adelante POAs, refieren a aquellos procesos o técnicas de tratamiento que, bajo ciertas condiciones, siguen una ruta de oxidación y se emplean particularmente para degradar químicos biológicos tóxicos y no degradables. Según Vogelpohl y Kim (2004), bajo condiciones adecuadas, los componentes a ser removidos se transforman completamente en CO_2 , agua y sales minerales. Sin embargo, en ocasiones sólo se logra transformar los contaminantes en productos intermedios menos dañinos para el medio ambiente.

Estos procesos pueden utilizarse solos, combinados entre sí y/o en conjunto con procesos de tratamiento convencionales, para alcanzar las exigencias mínimas de calidad del agua de vertimientos establecida por la ley, así como en el caso de aire y suelos contaminados, con un menor consumo de energía en muchos casos.

Como establecen Doménech (et al, 2001 a), Litter (2005 b) y Loures (et al, 2013), los POAs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies oxidantes transitorias, principalmente el radical hidroxilo (HO^*), que tiene un alto potencial reductor y puede oxidar gran cantidad de compuestos orgánicos en CO_2 y agua, presentando una ventaja en cuanto a que no se transfiere el contaminante de una fase a otra, eliminando o disminuyendo la dificultad de la disposición de lodos de los tratamientos convencionales. Los autores Vogelpohl (et al, 2004) y Al-Momani (2003), establecen que estos procesos también se definen como procesos





de tratamiento de aguas, en condiciones de temperatura y presión cercanas a las del ambiente, se basan en la generación de radicales hidroxilos para iniciar la destrucción por oxidación de compuestos orgánicos.

Adicionalmente, de acuerdo con García Molina (2006), la diferencia principal entre los diversos POA existentes, es la manera en que se generan los radicales. Como establece Loures (et al, 2013), los radicales hidroxilos se pueden obtener de oxidantes fuertes como H_2O_2 y O_3 , combinados o no con radiación UV, sales de hierro, fotocatalizadores semiconductores como el TiO_2 y de la fotólisis de agua con radiación UV en vacío.

Estas tecnologías tienen numerosas ventajas, entre las que se encuentran las altas velocidades de reacción, la transformación química del contaminante, Además, la degradación completa y la eliminación o tratamiento de contaminantes orgánicos solubles recalcitrantes. Ahora como se mencionó antes, los procesos de oxidación avanzada “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” (LITTER, 2005 b). Por otro lado, según García Molina, (2006), también establece que se pueden combinar los procesos de oxidación con las tecnologías de membrana, al unirse la capacidad de la primera para separar sustancias indeseadas del agua, con la segunda que destruye esa materia orgánica.

De acuerdo con Loures (et al, 2013), entre las desventajas que pueden presentar estos procesos está la dificultad de adaptar los procesos a las necesidades comerciales o industriales, ya que pueden “aplicarse a la remediación y desintoxicación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala” (LITTER, 2005 b); ahora también se pueden generar costos altos por el consumo de energía en caso de procesos que utilicen fuentes de radiación, así como en ciertos casos es necesario controlar parámetros como la concentración de oxidante y el pH, también se debe tenerse en cuenta que estos procesos son restrictivos a aguas con concentraciones bajas de contaminantes y baja cantidad de sólidos suspendidos. Adicionalmente, Munter (2001) afirma que no siempre una eficiente producción de radicales hidroxilos implica una tasa alta de reacción, ya que hay que tener en cuenta los efectos de recombinación de los radicales que pueden no resultar útiles en el proceso de oxidación. Según Al – Momani, (2003), también resulta inconveniente que los POAs utilizan reactivos de costo elevado, razón por la que debe tratarse de combinar con procesos biológicos. Por último, algunos compuestos orgánicos, como ácido acético, ácido oxálico y derivados del cloruro no son atacados por el radical hidroxilo.

Pocos procesos de oxidación avanzada se han revisado con suficiente detalle de modo que, para la mayoría, no se conocen exactamente los mecanismos químicos que ocurren en todo el proceso para darse la degradación de los contaminantes; adicionalmente, muy pocos de estos procesos se han operado por períodos de tiempo suficientemente largos para poder verificarse la confiabilidad y costos de operación de los mismos, de acuerdo con Munter, (2001).

Según Doménech (et al, 2001 a), existen dos grandes grupos dentro de las tecnologías avanzadas de oxidación, que corresponden a los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Por otro lado, los procesos de oxidación avanzada también se pueden dividir en grupos dependiendo de las fases que se involucran en el sistema a saber: sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos. Los sistemas homogéneos son los que ocurren en una sola fase, como aquellos que utilizan peróxido de hidrógeno; los sistemas heterogéneos son aquellos que utilizan catalizadores semiconductores, como el TiO_2 . También, de acuerdo con García Molina





(2006), los procesos de oxidación avanzada también se pueden clasificar dependiendo del modo de generación de radicales: aquellas basadas en el uso de ozono, en el uso de peróxido de hidrógeno, en el uso de altas temperaturas, fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (VUV), fotocatalisis, tecnologías que utilizan, oxidación electroquímica, radiólisis y tratamiento con haces de electrones.

3.1.1 PROCESOS FOTOQUÍMICOS

Los procesos fotoquímicos consisten en procesos de oxidación que utilizan radiación para activar o complementar las reacciones que se desencadenan en el tratamiento. De acuerdo con Munter, (2001), los procesos de oxidación convencionales de ozono y peróxido de hidrógeno no siempre oxidan la materia orgánica a CO₂ y agua, de modo que en algunos casos los productos que quedan en el agua pueden resultar tanto o más tóxicos que los compuestos iniciales; es por eso que, según Vogelpohl (et al, 2004), la finalización de la oxidación de esos compuestos puede alcanzarse mediante el uso de radiación UV con dichos procesos de oxidación, ya que muchos contaminantes orgánicos absorben la energía UV y se descomponen debido a fotólisis directa o entran en un estado de excitación y se vuelven más reactivos con oxidantes químicos. Además, "la luz aumenta apreciablemente la velocidad de reacción de las POAs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación" (LITTER, 2005 b).

Se utiliza luz UV que, según el tipo y las condiciones de tratamiento puede encontrarse en el espectro visible, como la luz del sol, o en el rango UV-corto, para lo cual se emplean lámparas germicidas. Naturalmente, en la actualidad se apunta especialmente al uso de la luz solar, lo cual permitiría ahorros importantes de energía y por ende de costos.

Por el mecanismo de producción de radicales que utilizan estas técnicas, que es la fotólisis del agua, se reduce el consumo de potencia para este fin, además de permitirse un diseño más compacto de reactores y en algunos casos, la utilización de la radiación solar directa para el proceso. Adicionalmente, constituyen una serie de técnicas flexibles en cuanto a los oxidantes que pueden utilizarse y condiciones de operatividad. Sin embargo, es necesario tener en cuenta todos los factores, como el tipo de contaminante a tratar y las condiciones de operación del tratamiento, además de ensayos de laboratorio, para seleccionar el tratamiento más adecuado dentro de la gran variedad de procesos existentes.

En general, las ventajas de los procesos fotoquímicos son: la reducción de costos en el uso de energía, menores tiempos de tratamiento y la posibilidad de usar una amplia variedad de oxidantes en diferentes condiciones para el tratamiento. Una dificultad importante en estos procesos es que no se pueden utilizar en aguas contaminadas con gran cantidad de sólidos suspendidos, y que la luz UV de lámparas puede resultar costosa. En contraste, los procesos no fotoquímicos son aquellos que utilizan formas de energía diferentes a la irradiación luminosa para la generación de especies reactivas.

3.1.1.1 Fotocatalisis

Los procesos fotocatalíticos pertenecen al grupo de tecnologías de oxidación avanzadas. Una de sus mayores potencialidades con respecto a otros POAs es la posibilidad del uso de luz solar en ellas, razón por la cual tienen particular valor ambiental.

Según Serpone y Emeline, (2002), catálisis, se refiere a un proceso en el cual una sustancia acelera, por medio de interacciones con los reactantes y por lo tanto una vía de menor energía,





una reacción termodinámicamente viable pero lenta, con regeneración del catalizador, cuantitativamente, al final del ciclo catalítico; cuando los fotones también están involucrados, el término fotocatalisis se puede utilizar para describir la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador, al interactuar éste último con el sustrato sea en su estado fundamental o en su estado excitado, o con el producto primario del catalizador, dependiendo del mecanismo de fotorreacción.

Guagnelli y Rebollar (2005) establecen que “Los fotocatalizadores tienen amplio espectro de aplicación, sobre todo tomando en cuenta aquellos procesos de potabilización que implican la remoción de compuestos orgánicos en el agua, tales como humus, pesticidas, medicamentos y perfumes, que, aunque no están totalmente controlados, se sabe de su presencia y peligrosidad”. En otros procesos, Blanco y Malato, (2003), afirman que por medio la fotocatalisis se espera al menos eliminar la persistencia y toxicidad del contaminante, pero su objetivo principal es mineralizar la materia orgánica, es decir, llevarla a convertirse en CO₂, agua y ácidos minerales, como HNO₃, H₂SO₄ y HCl; por ejemplo, aquellos contaminantes que contengan átomos de azufre se mineralizan en iones sulfato y los pesticidas organofosforados lo hacen en iones fosfato.

También existe el proceso de fotocatalisis homogénea, el cual se lleva a cabo en una sola fase, y fotocatalisis heterogénea, cuando el proceso utiliza un semiconductor para catalizar. En todo caso, la reacción comienza con la absorción de un fotón. En procesos homogéneos, la interacción entre especies que absorben fotones, como complejos metálicos o colorantes orgánicos entre otros, el sustrato o contaminante y la luz, derivan en la modificación química de dicho sustrato. En procesos heterogéneos, se favorece la aparición de pares de electrón-hueco con el catalizador como semiconductor, de modo que los electrones se transfieren al espécimen reducible y el catalizador recibe electrones del espécimen oxidable. En el catalizador, como el flujo neto de electrones es cero, éste que mantiene inalterado.

“El término catálisis describe la aceleración de una reacción lenta, aceleración que se logra proveyendo un camino alternativo de reacción con menor energía de activación. Para ello se agregan catalizadores (homogéneos o heterogéneos), sustancias que participan en el proceso que conduce al estado activado, pero que no intervienen en la estequiometría de la reacción. (BILMES, et al., 2001).

De acuerdo con lo registrado en el libro Solar detoxification de la UNESCO, (BLANCO GALVEZ y MALATO RODRÍGUEZ, 2003), para que se presente la fotoquímica en un procedimiento, debe haber absorción de fotones, cuya energía depende, entre otras, de la longitud de onda de la luz. En el mismo documento se establece que la fotocatalisis implica la combinación entre catálisis y fotoquímica, de modo que tanto la luz como el catalizador son necesarios para acelerar o lograr que ocurra cierta reacción. En ese caso, la fotocatalisis puede definirse como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador.

A comparación con otros métodos de tratamiento, la fotocatalisis tiene en su haber numerosos estudios que demuestran su efectividad en el tratamiento de contaminantes refractarios en suelos, agua y gases; además, su baja selectividad “permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos” (BLANCO GALVEZ, et al, 2001 a). La ventaja principal en este tipo de tratamiento es que se utilizan semiconductores que pueden reutilizarse en muchos casos y que con capaces de mineralizar diversos compuestos recalcitrantes.





Sumado a todo lo anterior, de acuerdo con Rincón (RINCÓN, et al, 2005), se ha estudiado la desinfección del agua con fotocátalisis utilizando TiO_2 dopado con iones metálicos y la aplicación de un campo eléctrico. Como mecanismo de desinfección se han estudiado los trastornos en la pared celular de los microorganismos, trastornos en la parte interna de los mismos y la oxidación de componentes celulares o de la bacteria misma. También se han encontrado efectos de desinfección residual.

Blanco y Malato (2003), afirman que en ocasiones la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos recalcitrantes puede aumentar la toxicidad del agua, razón por la cual es importante que el tratamiento fotocatalítico tome el tiempo necesario para eliminar esa toxicidad elevada; además, es importante que los intermedios que se formen en el proceso no sean tan tóxicos como los compuestos iniciales, ya que se puede ver afectado el proceso en su totalidad.

3.1.1.1 Fotocatálisis heterogénea: fotocátalisis con dióxido de titanio y luz ultravioleta

Los métodos de tratamiento existentes se utilizan para contaminantes concentrados, sin embargo, es necesario contar con un tratamiento efectivo para manejar contaminantes tóxicos y recalcitrantes, para lo cual se ha investigado la eficiencia de degradación del TiO_2 irradiado con luz UV. Además, Blanco y Malato, (2003), establecen que la fotocátalisis heterogénea que utiliza un semiconductor y particularmente el TiO_2 , es una de las tecnologías más aplicadas desde el punto de vista práctico, para el caso del uso de luz solar.

“La generalidad del método ha sido probada a escala de laboratorio desde mediados de los 80 para hidrocarburos, tales como compuestos organoclorados y fosforados contenidos en pesticidas y herbicidas, colorantes y surfactantes” (Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos, 2002).

Según Blanco y Malato, (2003), las características de estos procesos son que: el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente, el oxígeno que se utiliza en la reacción se puede obtener de la atmósfera, el catalizador puede reutilizarse después de cada ciclo de reacción siempre y cuando no esté envenenado y puede adherirse a varias clases de matrices inertes.

De acuerdo con los autores Loures (et al, 2013) y Rincón (et al, 2005), el proceso en general se caracteriza por la producción de pares electrón-hueco a través de la absorción de un fotón en el catalizador, que hace que se mueva un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco fuertemente oxidante. En el catalizador que ha adsorbido el sustrato, con el electrón y el hueco generados, se crean áreas de reducción y oxidación respectivamente, que son capaces de inducir reacciones químicas con especies presentes en la interfaz sólido-solución para oxidar las sustancias orgánicas e incluso, desactivar bacterias y virus. Según Blanco y Malato, (2003), por definición se puede recuperar el sólido inalterado luego de varios ciclos de reacciones redox en el sistema. De acuerdo con Blanco (et al, 2001 a), y Malato (BLANCO GALVEZ y MALATO RODRÍGUEZ, 2003), los compuestos que se ha probado que pueden degradarse con este método están: fenoles, compuestos orgánicos clorados, productos farmacéuticos, colorantes, explosivos, cianuros, plaguicidas e iones metálicos, entre otros.

De acuerdo con Herrmann, (2005), el TiO_2 se ha empleado en la fabricación de máscaras de gas para el ejército de los Estados Unidos en áreas contaminadas, bajo la condición de que haya cierto grado de humedad en el aire para hidratar el catalizador, con su consiguiente formación de radicales hidroxilos. También se ha utilizado el proceso de purificación del aire





para remover olores de los refrigeradores en los hogares y se ha comprobado la eficiencia del proceso de fotocátalisis heterogénea en la eliminación de numerosos colorantes del agua. Según Blanco y Malato (2003), se tiene dificultad en el tratamiento de aguas subterráneas ya que, si se requiere adaptarla al consumo humano, el tratamiento suele ser costoso y en ocasiones requiere pre y post tratamiento si contiene sales y minerales. De acuerdo con los mismos autores, los sitios de aguas subterráneas contaminadas suelen serlo debido a la presencia de plantas químicas antiguas, plantas de reciclaje de aceites lubricantes de máquinas, refinerías, fábricas de explosivos y armas químicas, plantas de pesticidas, fábricas de gaseosas y gasolina, bases de fuerzas aéreas, puertos, estaciones de trenes y plantas y subestaciones de generación de energía.

Además, como se ha mencionado, la aplicación de la fotocátalisis heterogénea con luz solar y TiO_2 ha llevado a la fabricación de superficies autodesinfectantes, que son especialmente útiles cuando se requieren superficies estériles, como en salas de operación de los hospitales, así como es la razón por la que los vidrios autolimpiantes son eficientes, ya que son vidrios cubiertos por una capa de TiO_2 que, en conjunto con el oxígeno atmosférico, el vapor de agua y la luz solar, descompone ácidos grasos permitiendo que el vidrio recupere su transparencia.

Aunque se requiere desarrollar aún bastante en la aplicación de la fotocátalisis heterogénea, y no se obtiene mineralización completa con algunos contaminantes, ésta tiene ventajas, como la estabilidad del TiO_2 , el uso únicamente del oxígeno del aire, su potencialidad en la recuperación de metales del agua, su eficacia en tratar mezclas de contaminantes y su eficiencia con compuestos que son tóxicos para las bacterias de los tratamientos biológicos, de donde se desprende la posibilidad de su acoplamiento con otros tipos de tratamiento como los biológicos.

“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” (BLANCO GALVEZ, et al, 2001 a). Adicionalmente, para Blanco y Malato, (2003), un semiconductor es un fotocatalizador para una reacción si el catalizador no se altera durante el proceso y es capaz de formar pares electrón/hueco, también para Herrmann, (2005), algunos materiales con características adecuadas para fotocátalisis que se han utilizado son los calcogenuros (óxidos y sulfuros), como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , etc. También son adecuados los óxidos de hierro.

El TiO_2 se obtiene en forma de polvo que, a pesar de tener una gran área superficial, requiere separación y recuperación del reactor cuando se trata agua y no es posible utilizarlo cuando se van a tratar gases. Por esta razón puede resultar práctico utilizar el TiO_2 soportado en sustratos fijos, para eliminar la etapa de separación. De acuerdo con Candal, (et al, 2001 b), las dificultades más importantes que presenta el uso de TiO_2 soportado son: que el área superficial expuesta es menor que en el caso de suspensiones, el soporte no puede reaccionar con el medio contaminado ni afectar la actividad del mismo, debe garantizarse buena adherencia del catalizador al soporte especialmente cuando se tienen efectos abrasivos por la circulación del agua y debe tenerse en cuenta que no ocurran fenómenos de envejecimiento ni envenenamiento del catalizador. También debe tenerse cuidado de la uniformidad en la distribución del catalizador sobre el soporte ya que, de acumularse en alguna zona particular, se reduce notablemente su iluminación y por tanto la eficiencia del proceso.

Por otra parte, con relación a la corrosión, se puede usar el fotocatalizador soportado y se aplica un potencial eléctrico, de modo que se separan las reacciones anódicas y catódicas, y





se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco” (DOMÉNECH & JARDIM, 2001 a). El TiO_2 , es bastante estable y resistente a la fotocorrosión, por lo que es uno de los catalizadores más frecuentemente utilizados en fotocatalisis.

Candal (et al, 2001 b), establece que en procesos fotocatalíticos también se utiliza TiO_2 modificado para mejorar sus propiedades, como ampliar el rango de amplitudes de onda para las que éste se activa, permitiendo el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas que usen energías renovables, como el caso de la potenciación del uso de la energía solar, con un importante valor ambiental y pudiéndose considerar como una tecnología sostenible. De acuerdo con García, (2005), toda molécula que absorbe un fotón de luz de cierta longitud de onda puede alcanzar un estado excitado, pero, en ciertos casos hay muy poca probabilidad para que ocurra la absorción de dicho fotón. Es en ese caso que se usa la fotosensibilización dopando con iones metálicos y compuestos que pueden transferir carga al semiconductor; además, como plantean Rodríguez et al, (et al, 2005), se han utilizado mezclas de óxidos de titanio y hierro, que generan un corrimiento de la absorción de fotones del catalizador, hacia zonas de menor energía (longitudes de onda más grandes), lo mismo que pasa con el uso de dopado con platino. Para el mismo fin se han utilizado colorantes que aprovechan la inyección de carga desde los estados excitados del colorante, hacia la banda de conducción del semiconductor, es decir, se utiliza el estado excitado de un colorante (o fotosensibilizador), estado en el cual es capaz de transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, obteniéndose el estado excitado de la misma; los colorantes más comúnmente utilizados como sensibilizadores son el rosa bengala y el azul de metileno. Adicionalmente, según Blanco y Malato, (2003), también la adición de metales nobles, como platino, al semiconductor permite que los electrones migren hacia el metal evitando la recombinación de pares electrón/hueco generados, para potenciar la oxidación de materia orgánica.

La fotocatalisis heterogénea involucra la absorción de fotones por parte del catalizador como el primer paso en el proceso, lo que implica que dicho proceso puede considerarse como la catálisis de una fotorreacción, de modo que “ el fotón eficiente debe considerarse como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la fase electromagnética” (HERRMANN, 2005). Es por eso que debe adecuarse el tipo de luz (la energía) dependiendo del catalizador que se vaya a utilizar, en lugar de los reactivos involucrados en el proceso.

De acuerdo con Serpone y Emeline, (2002), cuando el catalizador es un material sólido, se presentan tres pasos: la molécula se adsorbe en la superficie del catalizador, esa molécula sufre cambios químicos y luego, el producto es desorbido. En el punto de la adsorción, los mismos autores sostienen que, si la molécula adsorbida forma enlaces químicos fuertes con los átomos de la superficie, no es posible que se presente fotocatalisis y en ese caso se dice que el semiconductor se ha envenenado; si por el contrario se presentan enlaces demasiado débiles, no se presentarán ruptura ni formación de enlaces, que es parte importante del proceso fotocatalítico; finalmente, las interacciones entre las moléculas reactantes y la superficie del fotocatalizador deben ser tales que se puedan presentar las rupturas y formación de enlaces esperados en el tiempo de residencia, de modo que el proceso de adsorción y desorción se pueda presentar. Ahora Blanco y Malato, (2003), afirman que, hasta la fecha, la evidencia ha mostrado que el radical hidroxilo es la principal especie oxidativa, responsable por la fotooxidación de la mayoría de los contaminantes estudiados. También establecen que, como el radical hidroxilo no es selectivo, hace que en el proceso se generen diversos subproductos en concentraciones bajas, subproductos de los cuales algunos pueden resultar más tóxicos y persistentes que el compuesto inicial, razón por la cual es importante conocer los productos de





la degradación, así como tratar de conocer la estequiometría de las reacciones con el contaminante a tratar.

Según Legrini, (et al, 1993), el modelo explicativo más adecuado para explicar la degradación oxidativa catalizada con semiconductores de la banda de energía prohibida. En los semiconductores de tipo calcogenuro, en este caso TiO_2 , los átomos forman una red tridimensional infinita. Como los orbitales de los átomos así dispuestos se solapan unos con otros y por toda la red, "resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos" (CANDAL, et al, 2001 a). "El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste de grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos" (RODRÍGUEZ, et al, 2005) que son los límites del gap de interés donde según Candal, (CANDAL, et al, 2001 a), el de menor energía que se llama banda de valencia (BV) y el de mayor energía que es la banda de conducción (BC). Entre esas bandas de estados electrónicos permitidos, hay intervalos de energía denominados banda de energía prohibida (band gap) o ancho de banda óptico, en donde "no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía" (RODRÍGUEZ, et al, 2005).

Sin embargo, según lo consignado por Candal (et al, 2001 a), como en los semiconductores la energía de Fermi queda en la banda de energía prohibida que es pequeña en dichos materiales, eso hace posible, mediante luz, descargas eléctricas o cambios de temperatura, excitar los electrones para que se muevan de la banda de valencia a la de conducción. En el caso de la fotocatalisis, la absorción de fotones hace que los electrones (e^-) y huecos (h^+) se aceleren en direcciones opuestas de modo que se promueven electrones de la BV a la BC, quedando un hueco en la BV. Así, los pares electrón – huecos fotogenerados en la BC y la BV, que son portadores de carga en el semiconductor (mientras que en los metales son únicamente los electrones en la BC), pueden recombinarse rápidamente si no hay un campo eléctrico, liberando energía. Sin embargo, no ocurre recombinación si hay un campo eléctrico que los mantenga separados o si hay aceptores de huecos o de electrones adsorbidos en la superficie del semiconductor, que es lo que sucede en el caso de fotocatalisis heterogénea. Rodríguez (et al, 2005), establece que los semiconductores pueden ser: reductivos, que pueden reducir el agua para generar H_2 pero su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla; oxidativos, que pueden oxidar el agua generando O_2 pero no puede reducirla; redox, que son capaces tanto de oxidar como de reducir el agua, entre los que se encuentra el TiO_2 . De acuerdo con Doménech, (et al, 2001 a), la reacción puede comenzar de dos maneras, sea por la excitación del semiconductor o por la excitación de las moléculas adsorbidas en su superficie, por ello, "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" (DOMÉNECH, et al, 2001 a).

Finalmente, se tiene que se ha catalizado la reacción entre un oxidante, como el oxígeno, y un reductor, como la materia orgánica. "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" (DOMÉNECH, et al, 2001 a). Es decir, se llevan a cabo una serie de reacciones que conducen "a la fragmentación de la molécula y a la oxidación progresiva de los fragmentos" (GRELA, et al, 2001). Aunque se ha demostrado que se puede llegar a la mineralización completa de muchos sustratos, es de suponer que, conforme más compleja sea la molécula que degradar, más complicado resulta el análisis de su degradación; en el haber de los estudios de procesos fotocatalíticos, son pocas las sustancias cuya degradación ha sido completamente documentada.





En general, la degradación de los compuestos orgánicos se hace a través de la vía oxidativa, pero sólo los sustratos que tienen átomos de carbono en su estado más alto de oxidación y los compuestos nitros aromáticos pueden degradarse directamente por la vía reductiva. "Las reducciones fotocatalíticas son menos frecuentes que las oxidaciones, probablemente porque la capacidad reductora del electrón en la banda de conducción es insuficiente o, al menos, mucho menor que la capacidad oxidante del hueco o el radical hidroxilo" (GRELA, et al, 2001), aunque también puede ser porque los sustratos, no pueden competir con el oxígeno atrapando los electrones.

Además del tratamiento de aguas, "los tratamientos fotocatalíticos pueden convertir las especies iónicas en su forma sólida metálica y depositarlas sobre la superficie del semiconductor, o bien transformarlas en otras especies solubles" (DOMÉNECH, et al, 2001 b), para extraerlas mediante procesos mecánicos o químicos, lo cual implica que tiene un uso potencial en la recuperación de metales pesados, de acuerdo también con Doménech (et al, 2001 b) y Litter (2005 a).

Finalmente, en los procesos de tratamiento fotocatalítico, "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" (BLANCO GALVEZ, et al, 2001 a), sin embargo, Munter (2001), afirma que la absorción de oxígeno en la superficie de la solución es suficiente para la oxidación fotocatalítica de modo que este no sería el factor limitante en la reacción. También, de acuerdo con Blanco (et al, 2001 b), Malato (BLANCO GALVEZ y MALATO RODRÍGUEZ, 2003) y Herrmann (2005) algunas características de las reacciones fotocatalíticas son: que tienen velocidades de reacción iniciales altas que eventualmente se nivelan sin importar la cantidad de catalizador presente; que la radiación puede perder su efecto en el proceso si se presenta el fenómeno de apantallamiento, cuando la cantidad de catalizador es muy alta; y que los procesos suelen ser poco sensibles a los cambios de temperatura.

3.1.1.1.2 Fotocatálisis Homogénea

Dado que la fotooxidación involucra el uso de luz UV y oxidantes para la generación de radicales, mayoritariamente hidroxilo, que reaccionan oxidando los contaminantes orgánicos presentes en el agua, la fotocatalisis homogénea involucra agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ozono y la reacción foto-Fenton.

Blanco y Malato (2003) establecen que, cuando el ozono absorbe la luz en longitudes de onda de 260 nm, lleva a la formación de peróxido de hidrógeno, cuya reacción con el ozono genera radicales hidroxilos. Desde ese punto de vista, el uso de ozono se puede considerar el proceso que utiliza ozono como una manera costosa de generar radical hidroxilo, de no ser porque existen otros procesos de oxidación en la solución, como la reacción directa del ozono con el contaminante. De acuerdo con los autores antes mencionados, en la reacción foto-Fenton los iones Fe^{2+} se oxidan por el H_2O_2 , formando un radical hidroxilo y el ion Fe^{3+} o sus complejos el cual, al absorber la luz, produce un nuevo radical hidroxilo y recupera el Fe^{2+} inicial. La reacción es más sensible a la luz solar, ya que puede darse a una longitud de onda de 600 nm, pero es necesario mantener un pH menor a 4 y se tiene el problema de la remoción del hierro luego del tratamiento.

3.1.1.2 Fotoelectrocatalisis





“La fotocátalisis es muy adecuada para la reacción anódica, y la electrocátalisis para la catódica” (BILMES, y otros, 2001), por lo cual la electrocátalisis utiliza el flujo de electrones del ánodo, que le ceden los contaminantes orgánicos al oxidarse, hacia el cátodo en donde se reduce el oxígeno.

“La celda fotoelectrocatalítica busca combinar las ventajas de la fotocátalisis y de la electrocátalisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, para acelerar ambas semirreacciones” (BILMES, et al, 2001). Además, como se utiliza una diferencia de potencial, se evita la recombinación de los pares de portadores de cargas, porque quedan concentrados en sitios diferentes (electrodos diferentes). Con este método se puede aprovechar al máximo la energía eléctrica y química en el proceso de tratamiento. Al igual que en la fotocátalisis, se pueden utilizar sensibilizadores para el semiconductor, con miras a optimizar el proceso.

Esta técnica se ha utilizado en laboratorios para desinfección de aguas y en escala piloto hay aún poco desarrollo a ese respecto. Se han probado reactores que usan luz solar y otros que usan lámparas, punto en el cual se aprecia una importante potencialidad en el desarrollo y aplicación de esta tecnología en el caso de los países y las poblaciones que no cuentan con los recursos económicos suficientes, ya que la fotocátalisis que utiliza luz solar y la fotoelectrocátalisis resultarían ser tecnologías de tratamiento de bajo costo comparativamente con otros tipos de tratamiento y desinfección de aguas.

3.1.1.3 Fotólisis directa

Se trata de utilizar únicamente la luz UV entre 200 y 300 nm, sin reactivos químicos, para tratar el agua con contaminantes que absorben fuertemente la luz en el rango mencionado, ya que se fotodegradan eficientemente. Cabe subrayar que un fotón de 254 nm tiene energía suficiente para producir rupturas en enlaces de moléculas, proceso por el cual se generan radicales y por ende reacciones en cadena que degradan los contaminantes. De acuerdo con Litter, (2005 b), cuando se tiene oxígeno en el proceso, se genera el radical superóxido, que puede degradar algunos compuestos, a pesar de no ser un oxidante muy fuerte. Su ventaja es que no se agregan oxidantes, es decir, se utiliza únicamente la luz UV para el tratamiento, pero se puede aplicar solamente en algunos contaminantes específicos y no es muy eficiente. Según Legrini, (et al, 1993), este proceso se ha utilizado para eliminar compuestos aromáticos clorados, fenoles y residuos de acabados de metal, aceites y procesamiento de acero.

3.1.1.4 Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Doménech (et al, 2001 a), Litter (2005 b), Legrini (et al, 1993), establecen que para llevar a cabo este proceso se utiliza irradiación con longitudes de onda correspondiente al UV-C (menores que 190 nm), en donde el oxígeno absorbe fuertemente la radiación, que suele generar la ruptura de uniones químicas acarreado con ello la degradación de la materia orgánica. Su uso más importante es en la producción de radicales, como el hidroxilo y átomos de hidrógeno por fotólisis del agua que, por ser reductores y oxidantes, degradan el contaminante presente en el agua y en aire con alto contenido de humedad. Pese a la alta eficiencia de este método por la longitud de onda que se usa, su desventaja es la alta potencia que se requiere para llevarlo a cabo, además de suministro de oxígeno para que no se detenga el proceso de tratamiento. En general el proceso VUV tiene como ventaja que no se agregan químicos, siendo un proceso fuertemente competitivo con otros.





3.1.1.5 Foto-oxidación con peróxido de hidrógeno, UV/H₂O₂

Doménech (et al, 2001 a), Litter (2005 b), Legrini (et al, 1993), expresan que para el empleo de este método se utiliza irradiación de lámparas en el rango de 210 a 240 nm que, a través de la fotólisis del peróxido de hidrógeno y con un alto rendimiento cuántico, genera radicales hidroxilos mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno (casi dos por cada molécula de H₂O₂) en el que se presume que se rompe el enlace O-O.

Este proceso tiene como ventajas la fácil consecución de los insumos para utilizarla, estabilidad térmica, así como la homogeneidad entre el oxidante y el medio, que no presenta problemas de transferencia de masa durante el tratamiento y su necesidad de una inversión de capital mínima. Son necesarias condiciones de flujo turbulento y el proceso es más eficiente en medio alcalino, se necesitan grandes dosis de peróxido de hidrógeno y tiempos de residencia mayores a procesos como la ozonización con luz UV. De acuerdo con Litter (2005 b), este método se ha usado para remoción de contaminantes organoclorados, alifáticos, aromáticos, fenoles y plaguicidas.

3.1.1.6 Ozonización con luz UV u ozonización fotoquímica, UV/O₃

Al irradiar con luz UV de 254 nm el ozono, en el agua se genera peróxido de hidrógeno que, al igual que en el proceso UV/H₂O₂, presenta un proceso de fotólisis (del ozono) para generar radicales hidroxilos que degradan el contaminante. Si a este proceso se le agrega peróxido de hidrógeno se hace más eficiente su aplicación, igual que si se combina con un fotocatalizador heterogéneo como el dióxido de titanio. La desventaja que presenta esta tecnología es la dificultad para eliminar el ozono remanente en el agua, así como la heterogeneidad de fases que genera dificultades en la transferencia de masa, siendo así una forma cara de generar radicales hidroxilos. Adicionalmente, la concentración de químicos inorgánicos en el agua debe ser baja para que no interfiera con la absorción de luz UV en el proceso. En este proceso se pueden reducir notablemente los tiempos de residencia lo que, en ciertos aspectos, reduce costos en su uso; además, de acuerdo con Blanco y Malato, (2003), se ha observado con este proceso la precipitación de metales pesados, aunque no es el objetivo usual de la ozonización fotoquímica.

Según Al – Momani (2003), la combinación de este proceso y el anterior, UV/ H₂O₂/O₃ es muy potente y es además el tratamiento más efectivo para efluentes altamente contaminados. De acuerdo con el mismo autor, también existe el proceso que combina el ozono, luz UV y hierro como catalizador, O₃/UV/Fe, en el que la adición del ion de hierro acelera la ozonización potenciada con UV de muchos contaminantes.

3.1.1.7 Reacciones foto – Fenton y relacionadas

Se trata del uso de soluciones de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, que es el proceso de Fenton, ampliamente conocido en el tratamiento de aguas, utilizando iluminación con longitudes de onda desde 300 nm hasta la luz visible. De acuerdo con Munter, (2001), lo que sucede en el proceso es que se fotoliza el Fe³⁺, generando Fe²⁺, el cual reacciona luego con el H₂O₂ para generar el radical hidroxilo y a su vez nuevamente un ion Fe³⁺, para que el ciclo continúe. Según Doménech (et al, 2001 a) y Litter (2005 b), las ventajas de este proceso son que se necesita menos hierro, Fe²⁺, y el proceso se puede utilizar para el tratamiento de suelos y aguas contaminadas y/o el incremento de la biodegradabilidad de aguas con contaminantes tóxicos





siendo así, un método de pretratamiento. Su desventaja es que debe agregarse constantemente peróxido de hidrógeno para que la reacción no se detenga, además de ser necesarias condiciones ácidas en el tratamiento. De acuerdo con Litter (2005 b), entre los usos de esta tecnología se encuentra el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos nitros aromáticos, fenoles, herbicidas y plaguicidas entre otros, además de usarse para la remoción de materia orgánica natural antes de la desinfección del agua en procesos de potabilización.

3.1.1.8 Otros

Con ácidos carboxílicos el Fe^{3+} forma compuestos estables que incluso con luz UV en el espectro visible, pueden generar Fe^{2+} y radicales libres. Como los reactivos son solubles en agua, se elimina la dificultad de la transferencia de masa en las reacciones y el oxidante es accesible, este resulta ser un proceso de bajo costo. Adicionalmente, si se agrega peróxido de hidrógeno, se tiene en parte la reacción de Fenton. De acuerdo con Litter (2005 b), este método se usa para el tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos aromáticos y cloro aromáticos, éteres, alcoholes, y cetonas entre otros.

También se puede utilizar la radiación UV en combinación con ácido peryódico (H_5IO_6) para generar peryodato (IO_4^-), que son oxidantes fuertes, y son útiles en el tratamiento de aguas con baja concentración de contaminantes. La ventaja de este proceso es que los compuestos de yodo emitidos luego del tratamiento son de baja toxicidad y si se recupera el yodo por intercambio iónico, se genera peryodato nuevamente, permitiendo el reúso del oxidante.

3.1.2 PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS

3.1.2.1 Ozonización en medio alcalino

Se trata de utilizar el ozono, que "es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables" (DOMÉNECH, et al, 2001 a) y (LITTER, 2005 b) y que mejora las características físicas, organolépticas y de degradabilidad del agua. Este compuesto "puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva o de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino" (DOMÉNECH et al, 2001 a).

De acuerdo con la bibliografía (GARCÍA MOLINA, 2006), (BLANCO GALVEZ, 2003), (AL-MOMANI, 2003), el tratamiento de ozonización comienza con la generación de ozono partiendo del oxígeno mediante descargas eléctricas en presencia de aire u oxígeno puro, lo que implica que el ozono debe generarse en el punto de tratamiento. El proceso puede tener dos caminos de reacción: el directo es cuando el ozono es el agente oxidante principal en el proceso y el indirecto es cuando el ozono, bajo condiciones de pH alto y con la presencia de otras sustancias como el ion hidroxilo y cationes metálicos, se descompone y genera radicales hidroxilos que actúan como los agentes oxidantes principales en el proceso. Al seguirse el camino indirecto y utilizarse radicales hidroxilos principalmente en el proceso, es cuando se considera la ozonización en medio alcalino como un POA. Sin embargo, la vía de remoción que se utilice depende de la naturaleza de los contaminantes a tratar, el pH y la dosis de ozono.

Aunque este proceso de tratamiento tiene ventajas como su efectividad, la posibilidad de uso combinado con otros tratamientos y la facilidad de su producción, una gran desventaja es el hecho de tratarse de una interfaz gas – líquido, que requiere de una agitación eficiente y por





ende refiere una alta inversión para su utilización como único proceso para la mineralización completa del contaminante, todo esto sumado a que debe eliminarse el gas del agua al final del proceso ya que ésta no debería contener ozono residual. De acuerdo con Litter (2005 b), este proceso se ha utilizado en la decoloración de caolín y de pulpa de celulosa.

3.1.2.2 Ozonización con peróxido de hidrógeno o peroxono (O_3/H_2O_2) u otros catalizadores

“El ozono se aplica industrialmente en el tratamiento de agua solo o en combinación con peróxido de hidrógeno y/o carbón activado” (LITTER, 2005 b). Este proceso aumenta la producción de radicales hidroxilos y tiene mayores rendimientos que la ozonización. El peróxido de hidrógeno es un oxidante y un compuesto inestable que puede actuar como catalizador y, combinado con otro oxidante como el ozono, puede generar una destrucción adicional de la carga orgánica. “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” (DOMÉNECH, et al, 2001 a). La ventaja de este proceso es que es rápido, aunque es costoso.

Como mecanismo de producción de radicales hidroxilos, de acuerdo con Doménech (et al, 2001 a), Litter (2005 b), y Munter (2001), el H_2O_2 puede descomponer el ozono, consumiéndose así el peróxido y el ozono en la generación de los radicales y oxígeno. García Molina (GARCÍA MOLINA, 2006), afirma que otras posibilidades de catalizadores son los iones de hierro o de aluminio. De acuerdo con Litter (2005 b), este proceso ha sido usado para descomponer compuestos organoclorados, degradar plaguicidas y decolorar contaminantes provenientes de la industria papelera y otros procesos industriales. Al – Momani, (2003), afirma que al no necesitarse radiación en el proceso para activar las moléculas de ozono o de peróxido de hidrógeno, su mayor ventaja es que se puede utilizar en aguas opacas.

3.1.2.3 Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados

Se trata del uso de soluciones de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, de las que se prefiere el ion ferroso Fe^{2+} , para oxidar compuestos orgánicos, mediante la producción del radical hidroxilo, en medio ácido. De acuerdo con Munter, (2001), en la reacción de Fenton las sales de hierro actúan como catalizadores en la descomposición del H_2O_2 , que le transfiere un electrón al metal, generando radicales hidroxilos y desencadenando reacciones que posteriormente regeneran el ion Fe^{2+} . En el mecanismo de destrucción de contaminantes, se sabe que “los radicales OH^* pueden oxidar la materia orgánica produciendo radicales orgánicos, que a su vez pueden ser oxidados adicionalmente por Fe^{3+} , reducidos por Fe^{2+} o dimerizados ” (LITTER, 2005 b).

La reacción de Fenton tiene como ventajas la facilidad en la consecución del hierro y que este no es tóxico, el peróxido es fácil de manejar y se trata de un sistema homogéneo donde todo se encuentra en fase líquida. La dificultad que tiene este método es la necesidad de adición de Fe^{2+} y H_2O_2 , y la definición de su concentración para evitar reacciones adversas dentro del proceso, que puedan limitar la producción de radical hidroxilo; adicionalmente, en ocasiones puede generarse Fe^{3+} particulado que debe removerse del agua mediante floculación. Al requerirse adición de sales de hierro (normalmente puras), a gran escala el proceso se hace demasiado costoso, para lo cual es necesario buscar alternativas en otros compuestos de hierro. De acuerdo con Litter (2005 b), la reacción de Fenton se ha usado para degradar





compuestos alifáticos y aromáticos clorados, colorantes, cloro benceno, fenoles, fenoles clorados, formaldehído y otros en agua, además de los herbicidas en suelos. No degrada compuestos organoclorados, parafinas, acetona y ácido acético, entre otros.

3.1.2.4 Oxidación electroquímica

Se trata de utilizar una corriente eléctrica entre dos electrodos para generar radicales hidroxilos. De acuerdo con Al – Momani, (2003), la ventaja de los procesos electroquímicos es que los electrodos proveen o consumen electrones, de modo que se tiene un reactivo limpio, sin moléculas tóxicas implicadas dentro del proceso. “La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregando Fe^{2+} , y el proceso se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de hierro, que provee cantidades estequiométricas de hierro para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación.” (DOMÉNECH, et al., 2001 a). Los inconvenientes de este proceso son que es costoso y complejo y que se requiere un efluente conductivo o agregase una sal (Olmos y Alarcón 2014).

3.1.2.5 Radiólisis y tratamiento con haces de electrones

“Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía” (DOMÉNECH, et al., 2001 a), como rayos γ y rayos x. Al entrar en el agua, los electrones pierden energía por colisiones con las moléculas de agua y generan las especies reactivas. De acuerdo con Vogelpohl, (et al, 2004), las especies transitorias más reactivas que se forman son; el radical hidroxilo, el electrón hidratado reductor y el radical de hidrógeno. La desventaja en el uso de la radiólisis y los procesos con haces de electrones es que no resulta efectivo económicamente al requerirse gran consumo eléctrico en el caso de aguas con altas concentraciones de contaminantes.

3.1.2.6 Plasma no térmico

Se utilizan plasmas que son buenas fuentes de especies reactivas para reducir y oxidar la materia, que pueden “generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía” (DOMÉNECH, et al, 2001 a).

3.1.2.7 Descarga electrohidráulica – ultrasonido

De acuerdo con Doménech (et al, 2001 a) y Vogelpohl (et al, 2004), esta tecnología usa ultrasonido de alta potencia, el rango de 15 kHz a 1MHz en mezclas líquidas, y utiliza la cavitación electrohidráulica inducida, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas, debido a la inestabilidad de las oscilaciones de presión a sus alrededores. El gas implota rápidamente y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas, que son suficientes para romper cualquier enlace químico de modo que el agua presenta una disociación térmica y genera radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno. En este proceso, la materia se puede degradar por reacciones de agua supercrítica, pirolisis (altas temperaturas) y mediante la formación y reacción subsecuente de radicales.

3.1.2.8 Procesos de oxidación avanzada a altas temperaturas





En este proceso se incluyen la oxidación húmeda supercrítica, oxidación húmeda subcrítica y oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno. Según Debellefontaine y Foussard (2000), y Doménech (et al, 2001 a):

La oxidación en aire húmedo u oxidación húmeda, WAO por sus siglas en inglés (*Wet Air Oxidation*), es el proceso que trabaja en condiciones subcríticas y se trata de generar la oxidación de la materia orgánica mediante su interacción con una mezcla de agua con oxígeno a altas presiones y temperaturas de entre 10 y 220 bar y 150 a 370 °C, respectivamente, para mantenerla en su fase líquida. En general, el proceso de degradación de la materia se da a través de la carbonización de la misma y reacciones posteriores con radicales hidroxilos que se producen por la transformación el oxígeno disuelto en el agua.

El proceso de oxidación en agua subcrítica se ha utilizado en la degradación de residuos tóxicos, no biotrables, provenientes de la industria química, de barros cloacales y residuos domésticos y de residuos adsorbidos sobre carbón usado para su regeneración.

En general, las ventajas de este procedimiento son que, en contraste con la incineración, cuya imagen ecológica es la de un proceso que puede generar productos de combustión incompleta y polvos que se liberan en la atmósfera, se trata de un procedimiento con muy limitada interacción con el medio ambiente al ser cerrado. Entre las desventajas está la alta inversión de capital necesaria para llevar a cabo este tipo de procedimientos, pese a poderse acoplar con tratamientos biológicos y pese a tener posibilidades de generación mecánica de potencia, al tratarse de un proceso que libera energía; además, pese a que se pueden conseguir altas tasas de reducción de diversos tipos de contaminantes, la mineralización suele ser incompleta y depende de la solubilidad del gas (oxígeno) en el agua, lo cual limita la transferencia de masa. La Oxidación en Aire Húmedo Catalizada, CWAO por sus siglas en inglés, utiliza catalizadores, como sales de cobre, para mejorar la eficiencia del tratamiento. La mayor dificultad del proceso es la posterior separación del catalizador.

En el proceso de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno, se utilizan presiones y temperaturas por debajo del punto crítico del agua (22 MPa y 374°C), punto en el cual el agua actúa como un ambiente oxidante. La ventaja de este proceso es que el oxidante se tiene en fase líquida, de modo que no se presenta inconveniente con la transferencia de masa en el proceso. De acuerdo con García Molina (2006), la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno puede ser una adaptación de la reacción de Fenton cuando se utilicen sales de hierro, de modo que la única diferencia entre ésta y la reacción de Fenton son las condiciones de temperatura y presión a las que se lleva a cabo el proceso.

La oxidación con agua supercrítica, SWO por sus siglas en inglés (*supercritical water oxidation*) utiliza el agua en condiciones de presión y temperatura superiores a las del proceso descrito anteriormente, de cerca a los 25 MPa y entre 450 y 700 °C respectivamente. En este punto, el agua tiene viscosidad, densidad y una constante dieléctrica bajas, que permiten un aumento de la solubilidad del oxígeno en el agua, aumentando la eficiencia del proceso, además de permitir que parte de los compuestos orgánicos se puedan remover por precipitación. El proceso se puede mejorar agregando oxidantes como el H₂O₂. Su desventaja, al igual que el proceso de oxidación subcrítica, es la alta inversión de capital para su utilización; sin embargo, puede alcanzar eficiencias mucho mayores que el proceso en condiciones subcríticas en tiempos mucho menores.





En general, estos procesos se pueden utilizar para tratar altas concentraciones de contaminantes en aguas residuales, y su principio básico de acción es la generación de radicales hidroxilos.

4. PROPUESTA DE CLASIFICACIÓN ELABORADA A PARTIR DE LA RECOPIACIÓN TÉCNICO- CIENTÍFICA

De acuerdo con las fuentes consultadas, la revisión bibliográfica de diferentes categorizaciones de los Procesos, la relación y clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada se llegó a la construcción del diagrama de clasificación que se muestra en la Figura 1:

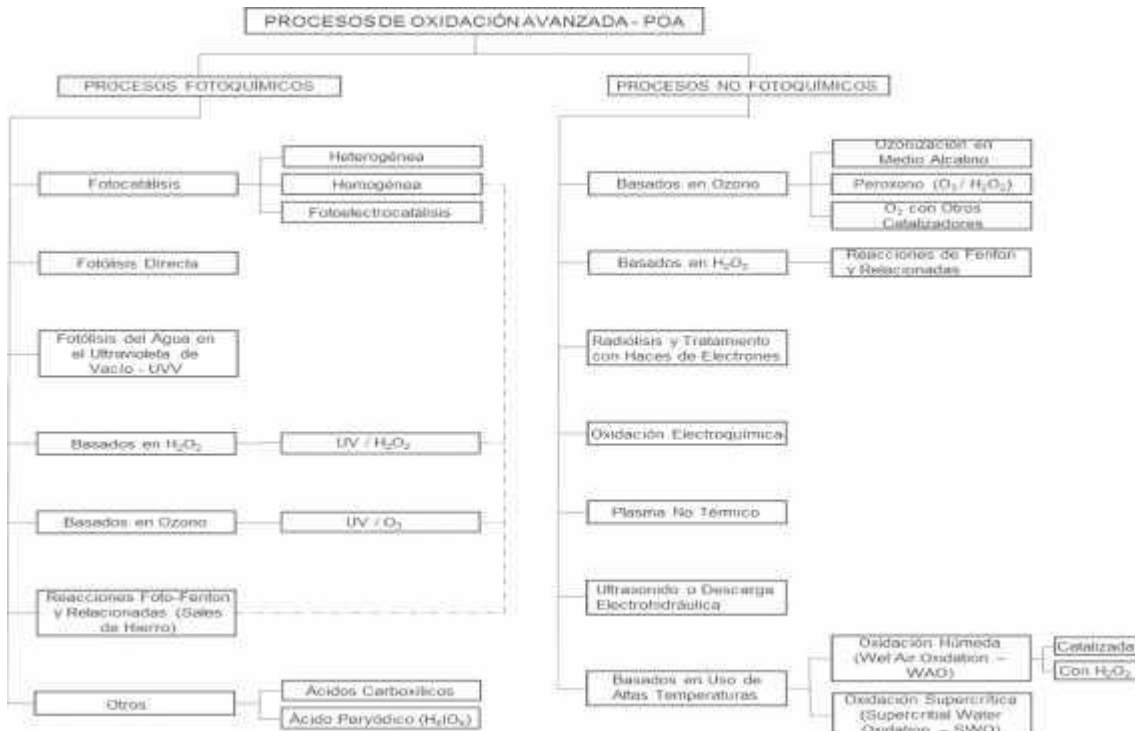


Figura 1. Diagrama de clasificación de los procesos de oxidación avanzada-POA.

Fuente: (Autor,2015)

En la figura 1 se clasifican entonces los procesos de Oxidación Avanzada en dos ramas principales: los procesos Fotoquímicos y los procesos No Fotoquímicos, es decir, aquellos basados en el uso de luz (fotones) como parte de la reacción, y aquellos que usan otros mecanismos.

Para cada una de las ramas principales, se tiene de modo general la clasificación de métodos basados en el uso de ozono, el uso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y reacciones de Fenton. Adicionalmente, dentro de cada rama principal se encuentran otros procesos basados en mecanismos de generación de radicales que no son comunes para ambas. Es el caso de las reacciones fotocatalíticas y las basadas en la fotólisis o en la aplicación de ácidos, en el caso de los procesos fotoquímicos, mientras que, para el caso de los procesos no fotoquímicos, se tienen mecanismos para generación de radicales basados en el uso de haces de electrones, plasma, ultrasonido, altas temperaturas y oxidación electroquímica.





Cabe mencionar que con la línea punteada se demarcan en la figura 1, todos aquellos mecanismos presentan estrecha relación mutua, ya que dentro de la fotocatalisis homogénea se pueden utilizar procesos basados en el uso de peróxido de hidrógeno u ozono, así como en la reacción de Fenton.

Referencias Bibliográficas

- AL- MOMANI, F. (2003). Combination of photo-oxidation processes with biological treatment. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgica, Barcelona.
- BILMES, S. A., CANDAL, R. J., ARANCIBIA, A., LOEB, B., y RODRÍGUEZ, J. (2001). Fotocatálisis asistida por potencial. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 165-188). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- BLANCO GALVEZ, J. y MALATO RODRÍGUEZ, M. (2003). Solar detoxification. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization - UNESCO, copia electrónica.
- BLANCO GALVEZ, J., MALATO RODRÍGUEZ, S., ESTRADA GASCA, C. A., BANDALA, E., GELOVER, S., y LEAL, T. (2001 a). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 51-76). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- BLANCO GALVEZ, J., MALATO RODRÍGUEZ, S., PERAL, J., SÁNCHEZ, B., & CARDONA, A. I. (2001 b). Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- CANDAL, R. J., y BILMES, S. A. (2001 a). Semiconductores con actividad fotocatalítica. En R. I. CYTED, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (BLESA, Miguel A. ed., págs. 79-101). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- CANDAL, R. J., RODRÍGUEZ, J., COLÓN, G., GELOVER, S., VIGIL SANTOS, E., JIMÉNEZ GONZÁLEZ, A., y BLESA, M. A. (2001 b). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatálisis. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 143-163). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- DEBELLEFONTAINE, Hubert y FOUSSARD, Jean Noël. (2000). Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial





applications in Europe. *Waste Management*, Vol. 20, págs. 15-25. En línea, disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd43/jean.pdf>. ISSN: 0956-053X.

- DOMÉNECH, X., & JARDIM, W. F. (2001 a). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 3-26). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- DOMÉNECH, X., JARDIM, W. y LITTER, M. (2001 a). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 3-26). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- DOMÉNECH, X., LITTER, M. y MANSILLA, H. (2001 b). Remoción de contaminantes metálicos. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 121-141). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- GARCÍA F, D. (2005). *Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones*. En P. *Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)* (págs. 227 - 242). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- GARCÍA MOLINA, V. (2006). *Wet oxidation processes for water pollution remediation*. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química. Departament d'Enginyeria Química, Barcelona - España.
- GRELA, M. A., LOEB, B., RESTREPO, G. M., LAGORIO, M. G., y SAN ROMÁN, E. (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En R. I. CYTED, & M. A. BLESA (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas (págs. 103-119). La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo - CYTED.
- GUAGNELLI, M. y REBOLLAR, M. (2005). *Tecnologías de tratamiento de aguas en Latinoamérica: oferta disponible y diagnóstico de la demanda*. En P. *Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. (págs. 51-62). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- HERRMANN, J. M. (2005). *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea*. En P. *Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. (págs. 153-170). Argentina: Proyecto Solar Safe Water. Recuperado el 1 de Abril de 2013, de *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea*: http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/10_Capitulo_10.pdf
- LEAL ASCENCIO, M. T. (2005). *Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones*. In P. *Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. (pp. 63-72). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- LEGRINI, O., OLIVEROS, E., y BRAUN, A. (1993). *Photochemical processes for water treatment*. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.





- LITTER, M. I. (2005 a). Remoción de contaminantes metálicos. En P. Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso). (págs. 189-202). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- LITTER, M. I. (2005 b). Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. En P. Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso). (págs. 73-90). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- LOURES, C. C., ALCÁNTARA, M. A., FILHO, H. J., TEIXEIRA, A. C., SILVA, F. T., PAIVA, T. C., . . . R.L., G. (2013). Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, 5(2), 102-120.
- MUNTER, R. (2001). Advanced oxidation processes - current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry.*, 50(2), 59-8.
- Olmos M, Mario A., Alarcón H., Teresa. (2014). Impacto ambiental generado por el uso de osmosis inversa en la remoción de arsénico para la obtención de agua potable. *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*. ISSN 1900-9178, 5 (1).
- RINCÓN, A. G., GIRALDO, S. A., y PULGARÍN, C. (2005). Desinfección de aguas por fotocatalisis. Aspectos básicos. En P. Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso). (págs. 203-226). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- RODRÍGUEZ, J., CANDAL, R. J., SOLÍS, J., ESTRADA, W., y BLESA, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. En P. Solar Safe Water, Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso). (págs. 135-152). Argentina: Proyecto Solar Safe Water.
- ROMERO ROJAS, J. A. (2006). Purificación del agua (Segunda Edición ed.). Bogotá, Colombia: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería.
- SERPONE, N. y EMELINE, A.V.. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4(3), 91-131.
- VOGELPOHL, A. y KIM, S-M. (2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1), 33-40.

