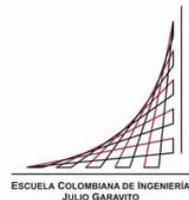


Maestría en Ingeniería Civil

**Oxidación Fotocatalítica de Derrames de Aceite en Agua con
TiO₂/UV**

Mónica Andrea Vargas Solla

Bogotá, D.C., 05 de Febrero de 2016



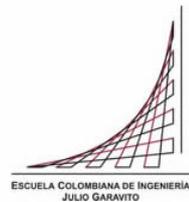
**Oxidación Fotocatalítica de Derrames de Aceite en Agua con
TiO₂/UV**

**Tesis para optar al título de magíster en Ingeniería Civil, con
énfasis en Recursos Hidráulicos y Medio Ambiente**

Ingeniero Jairo Alberto Romero Rojas, MEEE

Director

Bogotá, D.C., 05 de Febrero de 2016



La tesis de maestría titulada “Oxidación Fotocatalítica de Derrames de Aceite en Agua con TiO_2/UV ”, presentada por Mónica Andrea Vargas Solla, cumple con los requisitos establecidos para optar al título de Magíster en Ingeniería Civil con énfasis en Recursos hidráulicos y Medio Ambiente.

Director de la tesis

Jairo Alberto Romero Rojas

Jurado

Gladys Rocío González Leal

Jurado

María Paulina Villegas de Brigard

Jurado

Héctor Alfonso Rodríguez Díaz

Bogotá, D.C., 05 de Febrero de 2016

Dedicatoria

A mis padres, Luis y Gloria, y a mi hermana, Diana, por estar conmigo en todo momento y brindarme su apoyo en todas las circunstancias de la vida, hasta llegar a la alegría que implica la culminación de este trabajo.

A Frank, por su incondicional apoyo y su entusiasmo por mis emprendimientos; porque "un camino de mil pasos siempre tiene un primer paso.

Agradecimientos

Al Ingeniero Jairo Romero por su paciencia, concienzuda dedicación y guía en el desarrollo del presente trabajo.

A todos los profesores del Centro de Estudios Hidráulicos, de la Facultad de Ingeniería Civil y, en general a todos aquellos, que, a través de sus enseñanzas, experiencias y consejo, fueron parte de mi formación profesional, brindándome oportunidades y conocimientos que enriquecen mi experiencia de vida.

A todas aquellas personas que han hecho parte de las experiencias de vida que me permitieron llegar a culminar este capítulo en el camino y abrirme la mente a un sinfín de posibilidades en el futuro.

Resumen

Existen en desarrollo procesos de tratamiento de agua conocidos como Procesos de Oxidación Avanzada, que buscan la manera de tratar aguas contaminadas con compuestos refractarios y tóxicos, con miras a facilitar el reúso del recurso y evitar o al menos mitigar los efectos nocivos de la polución en los ecosistemas.

En este trabajo se investigó y seleccionó una metodología de tratamiento de aguas por fotocatalisis heterogénea, clasificada como un Proceso de Oxidación Avanzada, basada en el uso de TiO_2 y luz UV, y se documentó su eficiencia en la remoción de hidrocarburos de aguas contaminadas con aceite usado de motor, un contaminante de gran importancia ambiental por su complejidad, toxicidad y difícil remoción, por medio del análisis de DQO, Grasas y Aceites e Hidrocarburos.

Abstract

There are a few water treatment processes known as Advanced Oxidation Processes which search for a way to treat polluted water with toxic refractory compounds, to make its reuse more feasible and avoid or at least appease the injurious effects of pollution over the ecosystem.

In this investigation, an heterogeneous photocatalysis water treatment technology, sorted as an Advanced Oxidation Process, was chosen and studied, in order to get evidence about its efficiency in hydrocarbon removal from used motor oil polluted water, since it is an extremely important pollutant due to its complexity, toxicity and recalcitrant characteristics, through the analysis of COD, Oil and Grease and Hydrocarbons.

Índice General

Introducción	13
1. Objetivos.....	14
2. Procesos de Tratamiento de Aguas Residuales	15
2.1 Contaminación del Agua	15
2.2 Métodos de Tratamiento de Aguas	16
3. Proceso de Oxidación Fotocatalítica con TiO ₂ /UV	20
3.1 Revisión Histórica	23
3.2 Fotocatálisis Heterogénea: Base Teórica	27
3.2.1 Mecanismo de Reacción	32
3.2.2 Parámetros que influyen en el proceso.....	37
3.3 Otros POA.....	51
3.3.1 Procesos Fotoquímicos	52
3.3.2 Procesos No Fotoquímicos.....	56
3.4 Casos de Aplicación	61
4. Metodología.....	77
4.1 Contaminante.....	77
4.2 Muestra	79
4.3 Equipo	79
4.4 Condiciones de Ensayo.....	80
4.5 Parámetros de Control	81
5. Resultados y Análisis	83
5.1 DQO	84
5.2 pH.....	86
5.3 Conductividad	87

5.4 Grasas y Aceites.....	88
5.5 Hidrocarburos	90
6. Conclusiones y Recomendaciones.....	92
Referencias.....	93
Anexos	100
Anexo 1. Planos del Tanque	101
Anexo 2. Resultados Experimentales	104

Índice de Tablas

Tabla 1. DQO del agua cruda y del agua tratada según dosis de TiO_2 y tiempo de retención	84
Tabla 2. pH del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención	86
Tabla 3. Conductividad del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención	87
Tabla 4. Grasas y Aceites del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención..	88
Tabla 5. Hidrocarburos del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención	90

Índice de Figuras

Figura 1. Sistema fotocatalítico de reciclaje de agua en cultivo hidropónico de tomates (HASHIMOTO et al, 2005, p. 8282)	26
Figura 2. Sistema de purificación para suelo contaminado basado en el uso de energía solar y sábanas fotocatalíticas (HASHIMOTO et al, 2005, p. 8282)	26
Figura 3. Diagrama de banda de la energía de una partícula esférica de TiO ₂ (HERRMANN, 2005, p. 155)	37
Figura 4. Clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatálisis (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 53)	60
Figura 5. Esquema de dos conceptos de operación de planta piloto: Modo continuo (arriba) y cochada (abajo) (BLANCO GALVEZ & MALATO RODRÍGUEZ, 2003, p. 39)	62
Figura 6. Fotorreactor iluminado dentro de un sistema en recirculación (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 243)	63
Figura 7. Sistema fotoquímico de reactor continuamente agitado (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 244)	64
Figura 8. Esquema del Reactor Fotocatalítico de Disco Rotatorio (rotating disk photocatalytic reactor-RDPR) (DIONYSIOU et al., 2000)	65
Figura 9. Montaje experimental del reactor cilíndrico por cochada (DIXIT, et al, 2010, p. 248)	66
Figura 10. Fotorreactor de Cascada Aireada (VOGELPOHL & KIM, 2004, p. 38)	67
Figura 11. Esquema del fotorreactor ultravioleta empleado para los experimentos de fotodegradación del ibuprofeno (PAMPAMIJA & SARRIA, 2010, p. 49)	68
Figura 12. Colector cilindro parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la PSA, Plataforma Solar de Almería, España (BLANCO GALVEZ J., et al, 2001 b, p. 260)	70
Figura 13. Colector de placa plana en la PSA, Plataforma Solar de Almería, España (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 261)	71
Figura 14. Esquema de reactor de placa plana (VOGELPOHL & KIM, 2004, p. 37)	72
Figura 15. Esquema de fotorreactor de películas en cascada (HERRMANN, 2005, p. 167)	72
Figura 16. Fotorreactor de película en cascada que utiliza un lecho fijo de dióxido de titanio depositado sobre papel Ahlstrom (HERRMANN, 2005, p. 168)	73
Figura 17. Colector de placa plana hueca construido con materiales plásticos (BLANCO GALVEZ J., et al, 2001 b, p. 261)	73
Figura 18. Colector tubular de la NREL, Denver, Estados Unidos (BLANCO GALVEZ J., et al, 2001 b, p. 262)	74
Figura 19. Colector solar utilizado en la experimentación de Garcés y Peñuela (GARCÉS GIRALDO & PEÑUELA MESA, 2004, p. 8)	75

Figura 20. Colector tipo balsa superficial en la PSA, Plataforma Solar de Almería, España (BLANCO, et al, 2001 b, p. 262)	75
Figura 21. Radiación solar reflejada en un colector CPC (BLANCO et al, 2001 b, p. 263)	76
Figura 22. Esquema del reactor	79
Figura 23. Lámpara germicida para los procesos de tratamiento. Izquierda: dispuesta sobre el tanque en el montaje. Derecha: detalle de la lámpara fuera del montaje.	80
Figura 24. Dióxido de titanio (TiO ₂) empleado en los procesos de tratamiento	80
Figura 25. Montaje para el experimento	81
Figura 26. DQO promedio según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	84
Figura 27. Porcentaje de remoción promedio de DQO según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	85
Figura 28. pH promedio según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	86
Figura 29. Conductividad promedio según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	87
Figura 30. Grasas y Aceites promedio según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	88
Figura 31. Porcentaje promedio de remoción de Grasas y Aceites según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	89
Figura 32. Hidrocarburos promedio según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	90
Figura 33. Porcentaje de remoción promedio de Hidrocarburos según dosis de TiO ₂ y tiempo de residencia	91

Introducción

Entre los compuestos que deterioran la calidad del agua y que pueden ser difíciles de remover están los metales pesados y los hidrocarburos, entre otros. En la investigación consignada en este trabajo, se realizó una revisión de los Procesos de Oxidación Avanzada, con especial detalle en el proceso de fotocátalisis heterogénea y se desarrolló un experimento sencillo para observar la viabilidad del método en la remoción de hidrocarburos de un agua residual.

En el primer capítulo se consignan el objetivo general y los específicos de la investigación. En la segunda sección se presenta una definición de la contaminación del agua con compuestos difíciles de tratar, así como una revisión general de las metodologías convencionales de tratamiento de aguas.

Dentro del tercer capítulo se consigna una revisión detallada del proceso de Fotocatálisis Heterogénea partiendo desde una revisión histórica, hasta el mecanismo detallado de la reacción y un análisis de los parámetros y condiciones que influyen en los procesos de tratamiento con esta metodología. Adicionalmente, se presenta una breve descripción de otros Procesos de Oxidación Avanzada, de los que la fotocátalisis heterogénea hace parte. Para finalizar el capítulo, se presentan algunos casos de aplicación experimental tanto a nivel de laboratorio como de plantas piloto.

En el cuarto título se encuentra la descripción de la metodología de ensayo que se planteó y utilizó en la realización de la investigación, desde la selección del contaminante y los parámetros a variar dentro del proceso, hasta la construcción del montaje y los parámetros de control y seguimiento del mismo, junto con los procedimientos de toma y análisis de muestra.

Los resultados de los ensayos que se realizaron se consignan en el capítulo cinco.

Finalmente, en el capítulo sexto se entregan las conclusiones y recomendaciones, que derivaron de la investigación.

1. Objetivos

Objetivo general:

Evaluar como alternativa de tratamiento de aguas residuales provenientes de aceite de motor quemado, el proceso de oxidación avanzada con TiO_2/UV .

Objetivos específicos:

- Realizar una revisión de los procesos de tratamiento por oxidación avanzada de aguas residuales mediante fotocátalisis con dióxido de titanio y luz ultravioleta.
- Seleccionar un tratamiento por fotocátalisis, con dióxido de titanio y luz ultravioleta, de aguas residuales contaminadas con hidrocarburos provenientes de aceite de motor quemado.
- Evaluar la metodología de oxidación avanzada con dióxido de titanio y luz ultravioleta para aguas residuales contaminadas con hidrocarburos provenientes de aceite de motor quemado.

2. Procesos de Tratamiento de Aguas Residuales

Entre los objetivos de desarrollo del milenio de las Naciones Unidas para 2015 se encontraba garantizar la sostenibilidad del medio ambiente, objetivo en el cual una de las metas era reducir a la mitad la proporción de personas que no tenían acceso al agua potable. Para la consecución de esta meta, es necesario, sobre todo en países en vía de desarrollo, buscar maneras prácticas y accesibles para el transporte, tratamiento, potabilización y reutilización de aguas residuales. En este punto debe reconocerse la afectación directa que tienen los desarrollos tecnológicos, en tratamiento de aguas, sobre la sostenibilidad del medio ambiente, y su contribución a la reducción de la pobreza extrema y a la lucha contra numerosas enfermedades que afectan a las poblaciones más vulnerables.

Es importante 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.

2.1 Contaminación del Agua

Al- Momani (2003) aclara que 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.

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. Adicionalmente, numerosas fuentes de agua, con las que se podría proveer de agua a las poblaciones, se ven contaminadas o sobreexplotadas, de modo que llega el punto en que el recurso finalmente no puede ser utilizado. De acuerdo con Guagnelli y Rebollar (2005, p. 53), "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.

Según lo que establecen Guagnelli y Rebollar (2005), los cuerpos de agua se ven contaminados con materia orgánica procedente de granjas agrícolas y ganaderas, cuyos vertimientos muchas veces se hacen de manera incontrolada y negligente. Otro ejemplo de los mismos autores, son los compuestos que no suelen estar regulados, que se encuentran en los contaminantes farmacéuticos y de cuidado personal, cuyo efecto a largo plazo en el medio ambiente y los ecosistemas es aún desconocido, pero que podría ser grave. 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.

El petróleo que contamina los cuerpos de agua suele hacerlo en forma de aceite. Esta importante afectación negativa se presenta como resultado de derrames o descargas accidentales ya sea a lo largo de las líneas costeras, en altamar o en corrientes de agua dulce. Según Al- Momani, (2003), se estima que una tonelada de aceite se riega por cada millón de toneladas que se transportan, de modo accidental; sin embargo, particularmente en nuestro país, muchas veces se han contaminado cuerpos de agua intencionalmente por causa de ataques terroristas.

2.2 Métodos de 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, Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones, 2005, p. 63); por ejemplo, el agua subterránea suele tener mejor calidad que la superficial, por lo que su tratamiento resulta más simple.

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 Al-

Momani (2003), el manejo y disposición de los residuos ocupa del 25 al 50% del capital y de los costos operacionales de una planta de tratamiento.

En lo que refiere a las aguas de origen industrial, éstas se pueden controlar en el punto de generación, pueden ser pretratadas para luego descargarse en las fuentes de tratamiento municipal o pueden ser tratadas dentro de la misma planta para posterior reutilización o descarga directa en la fuente receptora.

El tratamiento de aguas se divide en:

Tratamiento primario, en el que se remueven arenas y se llevan a cabo procesos de sedimentación y filtración del agua contaminada.

Tratamiento secundario, en el que se oxida la materia orgánica mediante procesos biológicos o se lleva a cabo coagulación, floculación, sedimentación del contaminante y posteriormente filtración.

Tratamiento terciario, en el que se utilizan métodos biológicos para la remoción de compuestos como nitrógeno, filtración granular y adsorción con carbón activado, así como el proceso de desinfección del agua.

En general, existen procesos de tratamientos 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: en el proceso de coagulación se agrega una sustancia al agua, denominada coagulante, que se dispersa mediante mezcla rápida en el agua, desestabilizando los sólidos en suspensión haciendo que se aglomeren entre ellas; luego, en el proceso de floculación "una vez desestabilizados los coloides, se provee una mezcla suave de las partículas para incrementar la tasa de encuentros o colisiones entre ellas, sin romper o disturbar los agregados preformados" (ROMERO ROJAS, Purificación

del agua, 2006, p. 83); finalmente, la sedimentación es el proceso mediante el cual se remueven las partículas sólidas suspendidas, resultado de la coagulación y la floculación, utilizando la fuerza de gravedad. Estos tres procesos suelen ser seguidos de la filtración.

Filtración: Se utiliza para remover turbiedad del agua, que puede ser resultado de floc que ha quedado en el agua y no se sedimentó, pueden ser metales oxidados y algunos microorganismos, que pueden ser resistentes a la desinfección; también es un proceso importante porque la turbiedad puede interferir posteriormente en el proceso de desinfección. Estos procesos se pueden hacer a través de: filtros de arena rápidos o lentos, que consisten en una cama de arena fina de un metro sobre una de grava de 0.3 m y sirven para remover turbiedad; filtros de tierras diatomáceas, que son capas de medio centímetro en un filtro sometido a presión o al vacío que se pueden aplicar en aguas con poca turbiedad y que en general tengan una alta calidad; filtros empacados, que tienen en una sola unidad los procesos de coagulación, floculación, sedimentación y filtración, y por su tamaño son fáciles de usar y operar; y filtros de carbón activado, que se utilizan para la remoción de malos olores, sabores y color del agua, así como algunos compuestos orgánicos, inorgánicos y tóxicos, ya que su mecanismo de acción es a través de la adsorción.

Desinfección: su objetivo inactivar las bacterias patógenas para el ser humano presentes en el agua. Se puede llevar a cabo utilizando: soluciones de cloro, ozono e irradiación con luz ultravioleta con baja longitud de onda ya que, cuando “ la radiación penetra la pared celular de un organismo, el material genético es modificado y la célula es incapaz de reproducirse” (LEAL ASCENCIO, Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones, 2005, p. 68). Sin embargo, la efectividad del uso de luz ultravioleta es dependiente de que el contaminante no absorba la radiación inhibiendo el proceso de desinfección.

Filtración por membranas: “ consisten en materiales finos capaces de separar sustancias cuando una presión es aplicada a través de ellos ” (LEAL ASCENCIO, Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones, 2005, p. 68). En la actualidad se han desarrollado tecnologías de microfiltración, nanofiltración y ultrafiltración, que permiten incluso separar virus y bacterias del agua, aunque pueden resultar bastante costosas en inversión y en operación. También se consideran procesos de membrana la ósmosis inversa y el intercambio iónico.

Tratamientos biológicos: en general sus objetivos son coagular, remover sólidos y estabilizar la materia orgánica mediante el uso de microorganismos que convierten la materia carbonácea orgánica coloidal y disuelta, en gases y tejido celular que se puede remover posteriormente con un proceso de sedimentación. Los tratamientos biológicos requieren de estudios para cada proceso en que se vayan a utilizar, con el fin de producir el ambiente adecuado para el tratamiento. Estos tratamientos pueden ser económicos en algunos casos de contaminantes orgánicos a comparación con otros métodos, sin embargo, existen muchos otros compuestos que no pueden degradarse por este método debido a que los compuestos tóxicos pueden inactivar los microorganismos que se utilizan en él.

Tratamientos químicos: de acuerdo con Legrini, Oliveros y Braun (1993), los tratamientos químicos de agua superficial y subterránea así como de aguas contaminadas con elementos biocidas o no biodegradables hacen parte de estrategias para mejorar la calidad del agua eliminando materiales tóxicos presentes en ella. Estos tratamientos se utilizan especialmente cuando los tratamientos biológicos no se pueden emplear ya sea por el tipo de contaminante a tratar o por la disponibilidad de espacio para la instalación de la facilidad de tratamiento. Algunos de estos tratamientos químicos convencionales incluyen: oxidación térmica, también conocida como incineración térmica, que se usa para destruir contaminantes peligrosos a altas temperaturas a las cuales se rompen los enlaces de las sustancias, transformándose usualmente en sustancias menos dañinas; la cloración; la oxidación catalítica o incineración catalítica, que es muy similar a la oxidación térmica, salvo que utiliza un catalizador (platino, paladio y óxidos metálicos) para reducir la energía de activación necesaria para la combustión; y la ozonización.

3. Proceso de Oxidación Fotocatalítica con TiO₂/UV

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 Proceso de Oxidación Avanzada basado en el uso de TiO₂ irradiado con luz UV. Además, Blanco y Malato (2003), establecen que la fotocatalisis heterogénea que utiliza un semiconductor y particularmente el TiO₂, es una de las tecnologías más aplicadas desde el punto de vista práctico, para el caso del uso de luz solar.

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, 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, que consisten en agregarle al agua contaminada un agente oxidante, como cloruro, oxígeno, peróxido de hidrógeno y ozono, después del cual se presenta una simple reacción de oxidación química para remover los contaminantes, 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 CO₂, 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, así como en el caso de aire y suelos contaminados, con un menor consumo de energía en muchos casos.

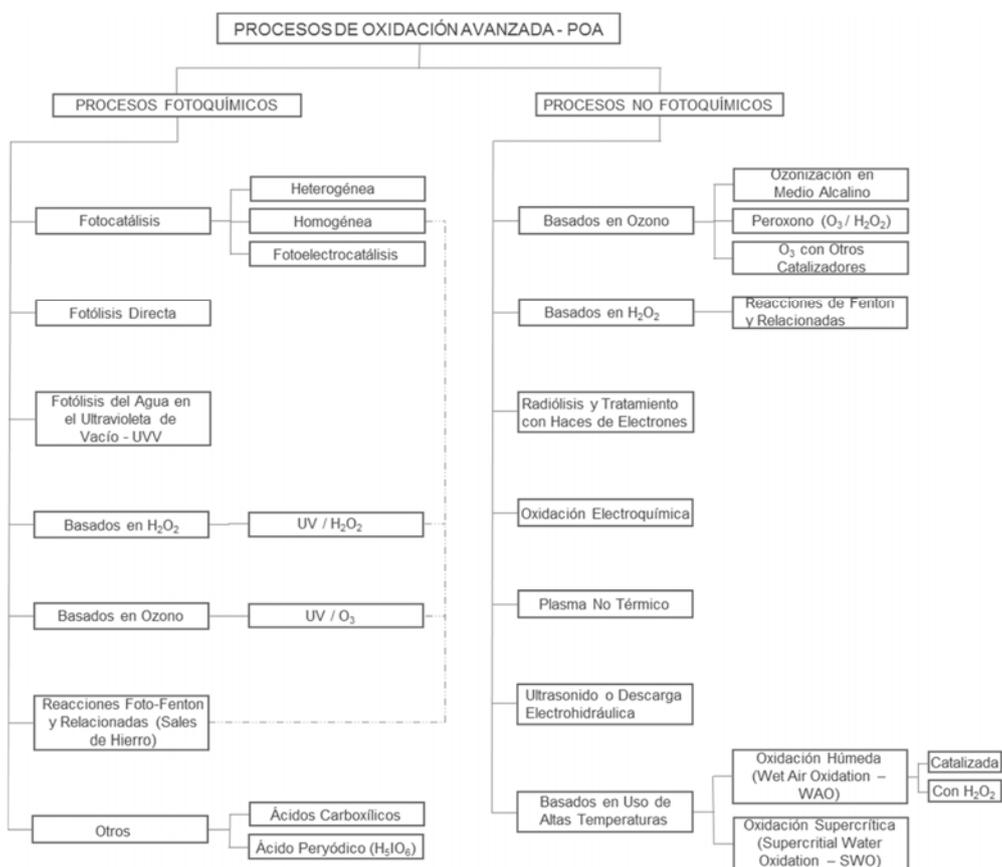
Como establecen Doménech, Jardim y Litter (2001 a), Litter (2005 b) y Loures et al (2013), los POAs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies

oxidantes transitorias, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet), 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. En la literatura, Vogelpohl y Kim (2004) y Al – Momani (2003), afirman que estos procesos también se definen como procesos de tratamiento de aguas, en condiciones de temperatura y presión cercanas a las del ambiente, que se basan en la generación de radicales hidroxilo para iniciar la destrucción por oxidación de compuestos orgánicos.

Estas tecnologías tienen numerosas ventajas, entre las que se encuentran las altas velocidades de reacción, la transformación química del contaminante, de modo que no pasa de una fase a otra (generación de lodos) sino que se convierte en compuestos inocuos en la mayoría de los casos. Además, suele alcanzarse la degradación completa y por ello la eliminación o tratamiento de contaminantes orgánicos solubles recalcitrantes. 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, p. 75). Por otro lado, según García Molina (2006), también se pueden combinar los procesos de oxidación con las tecnologías de membrana, al unirse la capacidad de la primera con la de la segunda, según los requerimientos del proceso.

De acuerdo con Loures et al (2013), entre las desventajas que pueden presentar estos procesos está la dificultad de adaptarlos a las necesidades comerciales o industriales, ya que pueden haber costos altos por el consumo de energía en caso de procesos que utilicen fuentes de radiación y en ciertos casos es necesario controlar parámetros como la concentración de oxidante y el pH, así como 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 hidroxilo 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). 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. La relación y clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada se muestra en el siguiente cuadro conceptual.



3.1 Revisión Histórica

El TiO_2 ha sido utilizado desde hace mucho tiempo como pigmento blanco, de modo que la prueba de su inocuidad es su uso a lo largo de la historia. Sin embargo, Hashimoto, Irie y Fujishima (2005), en su revisión histórica afirman que también se conoce desde hace tiempo acerca de su inestabilidad bajo irradiación con luz UV, debido al agrietamiento de pinturas blancas y la degradación de tejidos que tenían TiO_2 .

Serpone y Emeline (2002), establecen que el término fotocatalisis se introdujo hacia la década de los años 30 o antes, época en la cual se utilizó el término para referirse a un campo de la química cuyo enfoque eran las reacciones catalíticas que se daban bajo influencia de luz; de ahí a que todos los fenómenos relacionados con la fotoquímica y la catálisis se consideraran dentro del campo de la fotocatalisis.

De acuerdo con Hashimoto, et al (2005), desde 1956 surgieron en Japón los primeros reportes que hacían referencia a la capacidad fotoquímica del TiO_2 , utilizándolo en polvo con solventes orgánicos como alcoholes e hidrocarburos e irradiación con luz UV, así como también hacían referencia a la formación de peróxido de hidrógeno en el proceso en condiciones ambiente.

En la década de los 60, Hashimoto, et al, investigaron la fotoelectrólisis del agua utilizando un electrodo semiconductor de TiO_2 , por ser bastante estable en soluciones acuosas y por su capacidad de oxidar el agua. Ellos demostraron la posibilidad del uso de fotoelectrólisis solar en 1969, utilizando un montaje con un electrodo de TiO_2 , en el que se da la reacción de oxidación, y otro de platino, en el que ocurre la reacción de reducción.

Blanco et al (2001 a), afirman que hacia 1976 surgió la primera publicación respecto a la fotocatalisis como tal. Hacia finales de la década de los 70 y en los 80, según Hashimoto, et al (2005), surgieron numerosos estudios que demostraban la eficiencia de la fotocatalisis de varios compuestos tóxicos tanto en agua como en aire, utilizando TiO_2 en polvo para el tratamiento. Hacia finales de los 80 se comenzó a estudiar el uso de TiO_2 soportado para propósitos de fotocatalisis heterogénea. Durante esta década aún no se tenía una aplicación concreta para este procedimiento; sin embargo, entre mediados de los 80 e inicios de los 90 surgió "una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar

este proceso al tratamiento de contaminantes en agua” (BLANCO GALVEZ J. et al., 2001 a, p. 51) y, en general, para la degradación de contaminantes orgánicos.

En cuanto a la definición del término, Serpone y Emeline (2002), plantean la siguiente definición: 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.

Serpone y Emeline (2002), mencionan que, hacia principios de los años 80, se propuso que se distinguieran dos clases dentro de la fotocatalisis: catálisis fotogenerada, en donde los estados fundamentales del catalizador y del sustrato se ven involucrados en el proceso catalítico termodinámicamente espontáneo, y fotólisis catalizada en la que el catalizador, el sustrato o ambos se encuentran en un estado excitado durante el proceso catalítico. De acuerdo con ellos, no es complicado distinguir cualquiera de esas dos clases cuando se trata de fotocatalisis homogénea, sin embargo, es muy difícil hacerlo en el caso de fotocatalisis heterogénea, ya que el TiO_2 llena ambas funciones: la de absorber la luz UV y la de ser catalizador. Para ellos, hay reacciones que tienen lugar en presencia de semiconductores que, en lugar de suponerse como fotocatalíticas, podrían ser descritas más propiamente como fotorreacciones asistidas con semiconductores.

En la década de los 90 se utilizó el sustrato adsorbido en superficies cubiertas con TiO_2 como elemento de descomposición, utilizando luz solar que es una fuente de luz UV débil, en lugar de espacios tridimensionales como el agua o el aire; de allí surgió la idea de las superficies autolimpiantes, en las que una fuente de luz UV débil es suficiente para desatar las reacciones redox que mantengan la superficie limpia, siempre que haya humedad en ella. Se encontró también una capacidad antibacterial que se veía mejorada con la luz UV aun siendo débil, utilizando fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y la ayuda de plata o cobre, compuestos que no son dañinos para el cuerpo humano, de modo que se pudieron fabricar superficies antibacteriales en 1995. En esta época, sin embargo, se genera debate acerca

de la aplicación del proceso de fotocátalisis heterogénea, que se enfatizó en "los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global" (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 51).

Otra propiedad que se conoció en esa década, de acuerdo con Hashimoto et al (2005), para las superficies revestidas con películas de TiO_2 es que, bajo exposición a la luz UV, se pueden volver más hidrofílicas, es decir, la película de TiO_2 irradiada con luz UV reduce el ángulo de contacto entre esa superficie y un líquido. Como puede suponerse al dejar de recibir radiación, la superficie volvería a su estado hidrofílico original. La aplicación para esta propiedad puede ser evitar el empañamiento de superficies como espejos y ventanas de automóviles, sobre los que se puede formar una delgada capa de agua que impide que se empañe esa superficie.

Ya en el siglo XXI, Hashimoto et al (2005), afirman que además del desarrollo de materiales recubiertos con TiO_2 para aplicaciones autolimpiantes, antibacteriales y anti-empañamiento, que pueden considerarse tecnologías amigables con el medio ambiente porque aparte de utilizar únicamente la luz solar y el agua del ambiente, no utilizan químicos adicionales; se desarrollaron, pese a la dificultad de depurar espacios tridimensionales y el previo avance en el tratamiento de superficies, sistemas prácticos de tratamiento de aguas residuales provenientes de la agricultura y suelos contaminados con contaminantes orgánicos volátiles, basados en la fotocátalisis con TiO_2 disperso en sustratos con grandes áreas superficiales para el uso de luz solar.

En el caso de aguas residuales de la agricultura, de acuerdo con Hashimoto, et al (2005), se desarrollaron: tapetes de fibra de vidrio con nano-partículas de TiO_2 sobre los que se descargaba el agua, para su tratamiento; también recipientes poco profundos en donde se colocan placas de cerámica porosa recubierta con TiO_2 , para remoción de contaminantes orgánicos del agua que contenga nutrientes producto de cultivos hidropónicos, sin eliminar dichos nutrientes que ya se encuentran en su forma oxidada (NO_3 , PO_4), de modo que el agua tratada pueda reutilizarse en nuevos cultivos hidropónicos, reciclando también los nutrientes en ella presentes.

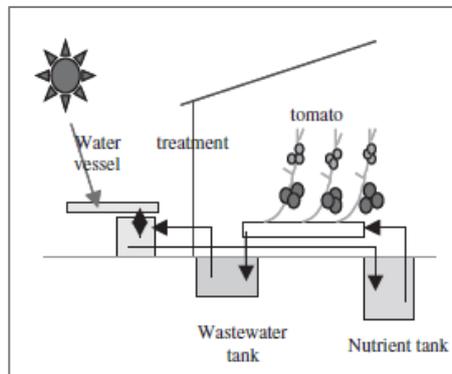


Figura 1. Sistema fotocatalítico de reciclaje de agua en cultivo hidropónico de tomates (HASHIMOTO et al, 2005, p. 8282)

Para el caso de suelos contaminados con compuestos orgánicos clorados volátiles, cuya importancia radica en la toxicidad de esos compuestos, como los tratamientos típicos de calentar el suelo para volatilizar esos compuestos no tratan verdaderamente el medio ambiente, se diseñaron sábanas fotocatalíticas de papel corrugado que contienen TiO_2 y carbón activado, con las que se cubre el suelo contaminado, para que al calentarlo, por ejemplo agregando óxido de calcio, los compuestos volatilizados pasen a través de la sábana, descomponiéndose. (HASHIMOTO et al , 2005)

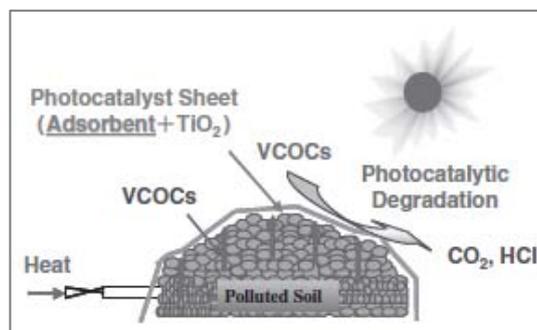


Figura 2. Sistema de purificación para suelo contaminado basado en el uso de energía solar y sábanas fotocatalíticas (HASHIMOTO et al, 2005, p. 8282)

En cuanto a la capacidad de aumento hidrofílico de las superficies cubiertas con TiO_2 , ésta se utilizó para la prevención del fenómeno de la isla de calor en la que, por el aumento de la denominada mancha urbana (hormigón y otros materiales que absorben calor) en las grandes ciudades, aumenta la absorción de calor de la superficie de la región, y aumenta el consumo energético en aire acondicionado. Esto lo lograron, de acuerdo con Hashimoto

et al (2005), permitiendo que se alojara una delgada capa de agua sobre las superficies revestidas con el óxido, de modo que hubiera transferencia de calor a través de la evaporación del agua, enfriando la superficie y reduciendo el consumo energético de la región.

Litter (2005 a), afirma que desde sus inicios, se reconoció en el proceso de fotocátalisis heterogénea la posibilidad de depositar y extraer metales nobles y tóxicos del agua, mediante procedimientos mecánicos o químicos. Por otro lado, Okour, Shon y El Saliby (2009), afirman que en años recientes se han utilizado sales de titanio, como tetracloruro de titanio, como coagulantes económicos con buenas eficiencias, no sólo en cuanto a la remoción de materia orgánica, sino en la reducción de la producción de lodos; adicionalmente, al incinerarse el floc removido se produce TiO_2 con buenas características de calidad como el TiO_2 comercialmente disponible para otras aplicaciones.

Actualmente, aunque se han probado numerosos diseños de reactores para el proceso fotocatalítico, ya sea utilizando luz solar o lámparas, e incluso con diversos semiconductores y numerosos sustratos, "ya no se cree que el proceso de fotocátalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero en cambio se han identificado aplicaciones específicas y concretas en las que la tecnología, desarrollada adecuadamente, puede resultar viable y competitiva" (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 51). Además, en cuanto a las tecnologías que utilizan la radiación solar, aún hay dudas por resolver y bastante aprensión con respecto a su uso en el campo de los procesos de purificación.

3.2 Fotocatálisis Heterogénea: Base Teórica

Como los procesos que utilizan fotólisis directa eficientemente son muy limitados, en el caso de la fotocátalisis heterogénea es necesario que haya un elemento que inicie la reacción al absorber parte de la luz UV y generar oxidantes químicos in situ, utilizando el oxígeno disuelto en el agua. Los procesos heterogéneos utilizan catalizadores semiconductores. Para efectos del presente trabajo se tratará el proceso de dióxido de titanio, TiO_2 y luz ultravioleta (TiO_2/UV).

“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” (GUAGNELLI & REBOLLAR BARCELÓ, 2005, p. 61). Como 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.

“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, sustancias que participan en el proceso que conduce al estado activado, pero que no intervienen en la estequiometría de la reacción.” (BILMES, CANDAL, ARANCIBIA, LOEB, & RODRÍGUEZ, 2001, p. 168). Existe fotocatalisis homogénea, cuando el proceso 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 substrato o contaminante y la luz, derivan en la modificación química de dicho substrato. 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 se mantiene inalterado, en concordancia con la teoría.

De acuerdo con lo registrado por Blanco y Malato (2003) en el libro Solar Detoxification de la UNESCO, 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.

En 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 J. et al, 2001 a, p. 52). La ventaja principal en este tipo de tratamiento es que se utilizan semiconductores que pueden reutilizarse en muchos casos y que son capaces de mineralizar diversidad de compuestos recalcitrantes.

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.

De acuerdo con Rincón, Giraldo y Pulgarín (2005) y Loures et al (2013), 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.

Según Blanco y otros investigadores, (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a), (BLANCO GALVEZ & MALATO RODRÍGUEZ, 2003), ésta técnica de tratamiento se puede aplicar a flujos volumétricos que pueden variar entre decenas y cientos de metros cúbicos por día; sin embargo, en el caso de las tecnologías solares, éstas deben aplicarse independientemente de la rata de generación de contaminantes, ya que se requiere recirculación y la utilización de cargas discontinuas. De acuerdo con los mismos autores, los compuestos que se ha probado que pueden degradarse con éste método están, entre otros:

- Fenoles, compuestos muy tóxicos que generan sabores desagradables en el agua.
- Compuestos orgánicos clorados, como solventes halogenados (compuestos orgánicos volátiles), compuestos que son muy peligrosos y difíciles de tratar convencionalmente.
- Productos farmacéuticos, que generan residuos biocidas que no pueden eliminarse con tratamiento biológico.
- Colorantes, que pueden removerse por adsorción pero resulta mejor destruirlos por oxidación.
- Químicos, resultantes de la limpieza de tanques portuarios que transportan diversos tipos de compuestos y que genera aguas residuales con bajas concentraciones de contaminantes.
- Remoción de explosivos, como TNT, de aguas residuales de municiones.
- Cianuros, cuya degradación por medio de otros tipos de tratamiento genera lodos muy tóxicos, cosa que no sucede con la fotocátalisis. También se puede recuperar el metal complejado al cianuro.
- Plaguicidas, que suelen estar en soluciones con muy baja concentración, razón por la cual la fotocátalisis es un proceso de tratamiento adecuado.
- Iones metálicos que, dependiendo de su naturaleza, se pueden reducir a una forma fácilmente removible del agua. A mayor concentración de compuestos orgánicos, mayor velocidad de reducción de metales y a mayor concentración de metales, mayor velocidad de oxidación de la materia orgánica.
- Suelos contaminados, cuyo tratamiento puede hacerse con agua (fase acuosa) ó con aire (fase gaseosa). Por ejemplo, si el contaminante es soluble en agua, se extrae por ese medio, para luego tratar el agua.

También se ha usado en la desinfección del agua, ya que al utilizar cloro en agua con ciertas impurezas orgánicas puede generar compuestos tóxicos y peligrosos, por lo cual resultaría más conveniente la desinfección por medio de fotocátalisis heterogénea, cuyo efecto antibacterial se ha comprobado para *Escherichia Coli* y *Lactobacillus Streptococos* entre otros, además de haber eliminado algunas clases de virus del agua. "En todos los casos, la oxidación superficial inducida fotocatalíticamente produce una división entre la pared de la

célula y la membrana, resultando en su desintegración y, por tanto, en la aniquilación de las bacterias existentes en el medio" (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 67). Tampoco se ha encontrado evidencia de desinfección residual luego de la exposición del agua a la luz.

En el caso de compuestos en el agua, "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" (GIL PAVAS, 2002, p. 60).

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 hidroxilo. 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.

Sumado a todo lo anterior, de acuerdo con Rincón et al (2005), se ha estudiado la desinfección del agua con fotocátalisis utilizando TiO_2 dopado con iones metálicos en 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.

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.

3.2.1 Mecanismo de Reacción

La fotocátalisis 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, p. 154). 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.

Cabe aclarar que, de acuerdo con Loures et al (2013), se han desarrollado muchos estudios empíricos con TiO_2 , pero su mecanismo de reacción no ha sido comprendido completamente; aunque se han aceptado muchas explicaciones de su acción en procesos de tratamiento que se han estudiado con detalle.

Serpone y Emeline (2002) establecen que 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.

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 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. En muchas ocasiones sólo se pueden encontrar trazas de subproductos tóxicos, ya que tienen un tiempo de vida muy corto y son degradados rápidamente por el proceso, sin embargo, existen subproductos cuya mineralización completa requiere mucho más tiempo. Para el caso de vertimientos o de combinación de procesos (sea biológicos o sea para disposición en una planta de tratamiento convencional), resulta importante siempre verificar la toxicidad del efluente luego del proceso de tratamiento, ya sea con bioensayos o determinando la demanda bioquímica de oxígeno.

Reacción del semiconductor a la luz UV

El modelo más adecuado para explicar la degradación oxidativa catalizada con semiconductores es el de la banda de energía prohibida. (LEGRINI et al, 1993).

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, BILMES, & BLESÁ, 2001 a, p. 79). "El espectro de energía de los electrones en un cristal ideal consiste en grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos"

(RODRÍGUEZ, CANDAL, SOLÍS, ESTRADA, & BLESA, El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones, 2005, p. 135) que son los límites del intervalo de interés; según Candal, et al (2001 a), el de menor energía se llama banda de valencia (BV) y el de mayor energía, 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, p. 135).

Según lo consignado por Candal, et al (2001 a), como los semiconductores tienen una banda de energía prohibida (E_g) pequeña, y en dichos materiales al aumentar la temperatura aumenta su conductividad eléctrica, es 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_{bc}^-) y huecos (h_{bv}^+) se aceleren en direcciones opuestas de modo que se promueven electrones de la BV a la BC, quedando un hueco en la BV. Esos pares electrón – hueco pueden recombinarse rápidamente, liberando energía, así como pueden mantenerse separados en un campo eléctrico o si hay aceptores de huecos o de electrones adsorbidos en la superficie del semiconductor. En ese caso, "todas las especies adsorbidas en la superficie son potenciales trampas para los h_{bv}^+ o para los e_{bc}^- , dependiendo de sus propiedades redox" (CANDAL et al, 2001 a, p. 94).

Interacción entre el semiconductor y el electrolito

El modelo aceptado para la interfaz entre el semiconductor y el electrolito establece que se forma una capa, llamada de Helmholtz, entre las especies en solución y el sólido, ya sea por adsorción o por la formación de enlaces superficiales entre ellos.

De acuerdo con Rodríguez et al, (2005), 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 .

Los huecos generados en la banda de valencia del material, en este caso TiO_2 , son capaces de oxidar cualquier molécula orgánica, así como los electrones que se promueven a la banda de conducción con capaces de reducir el oxígeno u otros oxidantes presentes, que por sí solos no son capaces de oxidar la materia orgánica en el agua.

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, p. 23).

En resumen, según Blanco y Malato (2003), cuando se tiene en la solución un par redox, se presenta transferencia de carga en la interfaz para igualar los potenciales de ambas fases, de modo que se genera un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y cuando un fotón con energía apropiada es absorbido, se generan las condiciones adecuadas para la separación de portadores de cargas.

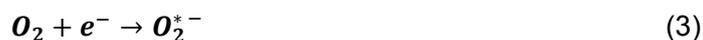
Revisando el proceso con mayor profundidad y en concordancia con Grela, Loeb, Restrepo, Lagorio y San Román (2001) y con Loures et al (2013), se tienen dos vías de oxidación: la directa, que es en la que el compuesto orgánico donador de electrones forma un catión radical (RX^{*+}), es decir, los huecos reaccionan directamente con el compuesto orgánico; y la indirecta, en la que reaccionan los radicales hidroxilo o los huecos promoviendo la oxidación de sustratos al formarse radicales libres que reaccionan con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa.

Como generalmente en el sistema se tiene agua, oxígeno, especies disueltas y el contaminante, los huecos en la superficie del semiconductor pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero especialmente con el agua y con iones hidróxido, como indican Grala et al (2001), para generar radicales hidroxilo:



En lo que refiere a la reducción, Grela et al (2001) afirman que el oxígeno acepta electrones formando el radical superóxido (O_2^{*-}) o el radical hidropéroxilo (HO_2^*), normalmente

siguiendo la formación de peróxido de hidrógeno y con ello la generación de radicales hidroxilo o de radicales superóxido, activándose así la oxidación del sustrato, como se muestra a continuación:



Posteriormente, 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, p. 109). 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 a 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 nitro 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, p. 111), aunque también puede ser porque los sustratos, no pueden competir con el oxígeno atrapando los electrones. Se pueden encontrar en la literatura numerosas listas con los tipos de compuestos degradables por la vía fotocatalítica.

También, "es posible convertir diferentes aniones tóxicos en compuestos inofensivos o menos dañinos mediante un proceso de oxidación utilizando TiO_2 como fotocatalizador" (HERRMANN, 2005, p. 160). De acuerdo con la literatura, el nitrito se oxida a nitrato, el sulfuro, sulfito y tiosulfato se oxidan en sulfato, y el cianuro se oxida en isocianato, nitrógeno o nitrato.

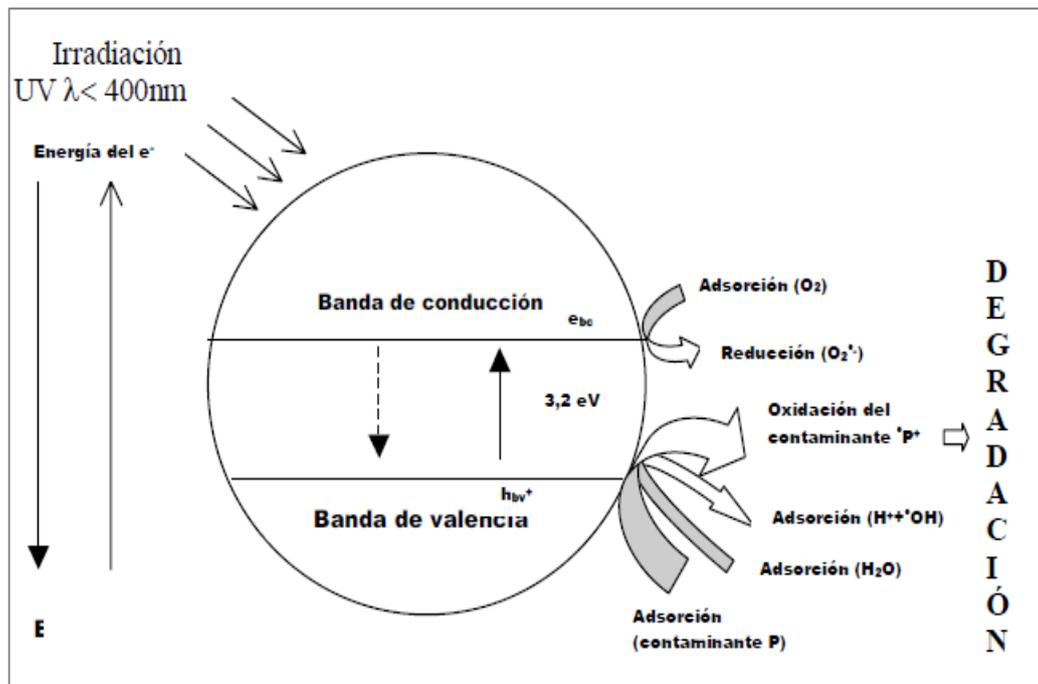


Figura 3. Diagrama de banda de la energía de una partícula esférica de TiO_2 (HERRMANN, 2005, p. 155)

3.2.2 Parámetros que influyen en el proceso

En general, de acuerdo con Blanco y Malato (2003), las características de los procesos de Fotocatálisis Heterogénea son: 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 pueda adherirse a varias clases de matrices inertes.

Rendimiento cuántico

“Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o en moles por segundo) al flujo fotónico incidente eficiente en fotones por segundo (o en Einsteins por segundo, un Einstein es un mol de fotones)” (HERRMANN, 2005, p. 158).

Este concepto permite medir la eficiencia de una reacción química, y es la relación entre los productos obtenidos y los reactivos iniciales; en el caso de la fotoquímica, se debe conocer la cantidad de fotones que se absorben en la reacción. Cuanto más cercano a 1 sea este valor, mayor eficiencia, ya que quiere decir que por cada fotón absorbido hubo transformación del contaminante. La dificultad en medir este parámetro en algunas reacciones se encuentra en que no se conoce el número de fotones absorbido, ni se conocen con precisión las reacciones o los productos obtenidos. Además, de acuerdo con Herrmann (2005), este valor puede variar según la naturaleza del catalizador, las condiciones experimentales y el tipo de reacción que se considera.

También, "esta magnitud depende de la geometría del reactor, de la naturaleza de sus componentes, de la fuente de radiación utilizada, de la longitud de onda de la radiación incidente, de las propiedades del fotocatalizador empleado, etc." (GRELA et al, 2001, p. 115). En catálisis heterogénea la tasa de reacción se expresa como función de la concentración de catalizador debido a que, aunque este parámetro debería incluir el número de centros activos y el área superficial del catalizador, dichas medidas son difíciles de conocer.

De acuerdo con Blanco y Malato (2003), se acepta ampliamente el uso del rendimiento cuántico estimado o aparente, en donde no se hace distinción de la longitud de onda de los fotones incidentes en el reactor, asumiéndose que éstos tienen el mismo efecto sobre la superficie del catalizador, ya que la luz se absorbe y se dispersa. Una manera de medir la absorción de fotones, y así referir (o calcular) la eficiencia de una reacción particular, es a través de la relación entre la tasa de degradación del contaminante a tratar, con respecto a la tasa de degradación del fenol en las mismas condiciones del experimento (a esa relación se le conoce como eficiencia fotónica relativa). El uso de este último concepto tiene principal aplicación en la comparación entre estudios que se realicen en diferentes laboratorios e incluso en plantas piloto, mientras que el cálculo del rendimiento cuántico en sí es importante para la optimización de procesos de tratamiento de acuerdo con las condiciones en que se realice.

Según Grela et al (2001), los factores que pueden reducir el rendimiento cuántico de la reacción de óxido-reducción son, entre otros: una concentración demasiado alta de

catalizador a la cual la penetración de la luz es baja, la recombinación de portadores de carga y adsorción ineficiente del sustrato en el catalizador.

Como mencionan Blanco y Malato (2003), una manera de mejorar el rendimiento cuántico del proceso de fotocatalisis heterogénea es mediante aditivos que se disocian en productos inocuos y que generen radicales hidroxilo, entre otros: peróxido de hidrógeno, que reacciona con los electrones de la banda de conducción para generar radicales hidroxilo; persulfato, que puede atrapar electrones fotogenerados y generar radicales hidroxilo.

Catalizador

“En general, son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. Normalmente se emplean polvos cuyas partículas tienen radios micrométricos.” (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 58). 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. De acuerdo con Herrmann (2005), algunos materiales con características adecuadas para fotocatalisis 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 material más utilizado en plantas de tratamiento de aguas es el dióxido de titanio (TiO_2), que se puede producir a partir de la ilmenita, del rutilo (natural o sintético), leucóxeno y anatasa, que pueden encontrarse en diferentes regiones del mundo, siendo Brasil el país que posee los depósitos más ricos de anatasa natural.

En general, el TiO_2 se obtiene en forma de polvo que puede tener una gran área superficial, pero su uso en esa presentación o suspendido implica su posterior separación y recuperación en el 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 substratos 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.

En concordancia con la información provista por Candal et al (2001 b), los materiales soportados se pueden presentar de varias maneras:

- *Catalizadores dispersos en una matriz que sirve de soporte*: se utiliza especialmente para el tratamiento de gases. El catalizador es suspendido en monolitos o estructuras sólidas, usualmente de materiales cerámicos o a base de silicatos, acanaladas a través de las cuales circula el gas.
- *Películas de TiO_2* : se usan suspensiones de TiO_2 en un solvente, que se ponen en contacto con el sustrato, para posteriormente evaporar el solvente y secar la película. Los métodos de fijación del catalizador en fase líquida, según Rodríguez, et al (2005), son: dip-coating, en el que se sumerge el sustrato en la solución por un tiempo y luego se saca a velocidad controlada; slip-coating, similar al anterior, pero en el que el sustrato es poroso y el líquido entra en él por capilaridad; spin-coating, en el que se coloca la solución sobre un sustrato que luego se hace girar sobre una plataforma giratoria para eliminar el exceso de líquido. Hecho eso, se fija la película con un tratamiento térmico adecuado y, en algunos casos, con agentes ligantes. Los soportes más utilizados son los vidrios, cuya escogencia se basa en el costo y su transparencia; también se han utilizado metales como acero inoxidable, titanio, aluminio, materiales cerámicos (como superficies autolimpiantes) y plásticos, entre otros.

En cuanto a la estabilidad de un semiconductor de la forma MX_n , donde M es un metal y X puede ser el oxígeno en estado de oxidación -2, de acuerdo con Candal, et al (2001 a), sus iones metálicos pueden presentar reacciones redox, que los hacen susceptibles de sufrir corrosión, cuando el oxidante y el reductor dentro del semiconductor intercambian cargas, de modo que la energía de la luz facilita que se presente dicho fenómeno de descomposición del semiconductor. Para evitar la corrosión se sabe que "el atrapamiento

de los huecos en forma de radicales hidroxilo disminuye la probabilidad de recombinación, con lo cual se incrementa adicionalmente la eficiencia del proceso fotocatalítico" (GRELA et al, 2001, p. 109): también 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 et al, 2001 a, p. 24).

"Los únicos materiales estables frente a la fotocorrosión son aquellos en los que los iones metálicos reducidos del sólido reaccionan rápidamente con los iones óxido oxidados, regenerando el óxido metálico" (CANDAL et al, 2001 a, p. 100). Además, cuando en la reacción los agentes reductores y oxidantes disueltos en el agua atrapan tanto a los electrones como a los huecos, se impide la corrosión del catalizador. En el caso del TiO_2 , por ser bastante estable y resistente a la fotocorrosión, es uno de los catalizadores más frecuentemente utilizados en fotocatalisis.

Una característica importante para el material (el catalizador o semiconductor) es que tenga una " banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, o, en su defecto, de luz ultravioleta ($E_g < 3,5 \text{ eV}$)" (CANDAL et al, 2001 a, p. 85), pero en el caso del TiO_2 , éste es activo sólo en el ultravioleta, por lo cual puede ser conveniente que sea fotosensibilizado según la aplicación que se le vaya a dar para mejorar sus propiedades.

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 (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 también 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 molécula excitada por medio del fotosensibilizador reaccionará con otras especies que haya en el medio, generando productos de reacción, o regresará a su estado fundamental, luego de liberar la energía en el medio circundante.

La sensibilización del catalizador permite ampliar el rango de amplitudes de onda para las que éste se activa, menores de 400 nm en el caso del TiO_2 , 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, además de mejorar la eficiencia del proceso y de evitarse el problema de la disposición de lodos o residuos producto del tratamiento ya que, de acuerdo con la teoría, se puede eliminar completamente el contaminante orgánico.

En cuanto a la concentración, de acuerdo con Blanco y Malato (2003) y Herrmann (2005), las velocidades iniciales de reacción suelen ser proporcionales con la masa del catalizador en el sistema, sin embargo se ha encontrado que por encima de cierto valor de concentración, la velocidad de la reacción se nivela y se vuelve independiente de la cantidad de catalizador presente. Dicho límite depende de la geometría y condiciones de operación del fotorreactor, así como de que todas las partículas de catalizador como TiO_2 , estén expuestas a la luz. Cuando la concentración de catalizador es muy alta, se pueden tener efectos adversos en la reacción debido a la turbidez que se genera, que impide el paso de la luz a través del reactor, enmascarando parte de la superficie fotosensible, es decir, luego de cierta concentración de catalizador la tasa de reacción comienza a disminuir debido al efecto pantalla que se genera por la opacidad de la solución, que no permite que las partículas más lejanas sean iluminadas. Por ello siempre es necesario buscar experimentalmente la concentración óptima.

Por otro lado, de acuerdo con Blanco, Malato, Peral, Sánchez y Cardona, (2001 b), la radiación incidente en el reactor es fundamental para determinar una concentración óptima de catalizador, de modo que:

- Si la lámpara se encuentra dentro del reactor y coaxial, la concentración de TiO_2 óptima es de varios gramos por litro, si el camino que recorre un fotón es corto (de milímetros). La concentración de TiO_2 óptima será de cientos de miligramos por litro, si el camino que recorre un fotón tiene varios centímetros de longitud.
- Si la lámpara se encuentra fuera del reactor, pero el camino que recorre un fotón es corto (de 1 a 2 centímetros), se espera una concentración máxima de 1 a 2 g/L de TiO_2 .
- Si la lámpara se encuentra fuera del reactor, pero el camino que recorre un fotón es de varios centímetros, de forma análoga a un reactor iluminado con luz solar, la concentración apropiada de catalizador será de varios cientos de miligramos por litro.

Luz UV

La luz ultravioleta, comprendida entre los 100 y 400 nm y visible para el ojo humano, se divide en tres espectros: UV-A o de onda larga, con longitudes de onda de 315 a 400 nm, UV-B o de onda media, con longitudes de onda de 280 a 315 nm y UV-C o de onda corta, con longitudes de 100 a 280 nm. Cuanto mayor es la longitud de onda, la luz UV tiene menor energía, es por eso que los rayos UV-A son los menos perjudiciales mientras que los UV-B pueden causar daños en tejidos biológicos. En el caso de la luz solar, los dos mencionados son los únicos tipos de UV que llegan a la tierra, aunque la atmósfera bloquea la mayoría de los UV-B. Los UV-C en cambio, se absorben muy rápidamente, razón por la cual no se ven en la naturaleza; sin embargo, es por eso que las lámparas germicidas de UV-C se usan para purificar agua y ambientes, dada su alta capacidad para matar bacterias. Cabe anotar que cuando los fotones de la luz UV-C colisionan con átomos de oxígeno, se forma ozono.

Existen procesos de tratamiento fotocatalíticos que utilizan luz UV generada por lámparas y otros que utilizan iluminación solar. En el espectro solar, se tiene radiación directa, que es la que alcanza la superficie sin ser absorbida y produce sombra cuando un objeto opaco

la bloquea, y la radiación difusa que es la que llega a la superficie pero dispersa, debido a componentes atmosféricos como vapor de agua, nubes y aerosoles entre otros. Cuando hay un día nublado, la radiación directa es mínima y cuando el día es soleado, la radiación difusa es mínima. Los procesos de tratamiento que utilizan luz solar resultan sumamente atractivos a nivel tecnológico y ambiental, y se han desarrollado y documentado cada vez más en años recientes, porque pueden llegar a sacar provecho tanto de la radiación directa como de la difusa, con altos rendimientos.

Contaminante

Como es de esperarse, la tasa de reacción desciende conforme aumenta el tiempo de iluminación, al procederse en la degradación del contaminante.

De acuerdo con varios autores, la expresión de la degradación de substratos orgánicos con dióxido de titanio irradiado con luz UV sigue la ley de Langmuir Hinshelwood que, de acuerdo con García (2006), se basa en la producción de electrones y huecos por medio de la fotoexcitación del catalizador. Según Blanco y Malato (2003), en este tipo de reacciones la velocidad de reacción varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento del catalizador con luz, para cuatro posibilidades de reacción: si ocurre entre dos sustancias adsorbidas en el catalizador, si ocurre entre un radical en la solución y el contaminante adsorbido, si ocurre entre un radical anclado a la superficie y el contaminante en solución ó si la reacción ocurre con ambas, el radical y el contaminante, en solución. En pocas palabras, la Ecuación (8) "modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta" (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a).

Es por ello que normalmente se supone y se acepta que las reacciones ocurren en la superficie del catalizador. Las formas en que se supone que ocurre la adsorción en el catalizador, de acuerdo con Blanco y Malato (2003) son: que tanto el contaminante como el agua compitan por los sitios activados en él (Ecuación 7), o que se adsorban sin que haya competencia por dichos sitios (Ecuación 8). De cualquier manera, se reconoce que la tasa de reacción (r) es proporcional a la fracción de superficie que cubra el contaminante, así como se reconoce que los productos intermedios en la reacción pueden también adsorberse en el catalizador, para su posterior descomposición.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad (7)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad (8)$$

Dónde: k_r es la constante de tasa de reacción, θ_x es la fracción de superficie cubierta por el sustrato, K es la constante de adsorción del reactante, C es la concentración para un tiempo dado, K_s es la constante de adsorción del solvente y C_s es su concentración (para agua es 55,5 M).

Para poder conocer la mecánica de la reacción, es necesario probar diferentes concentraciones iniciales de contaminantes y luego verificar que los resultados puedan ajustarse al modelo mencionado anteriormente. Al conocer las constantes de la ecuación que gobierna la reacción, se puede estimar el tiempo de reducción de la concentración desde un valor inicial hasta un valor esperado, además de poderse estimar un diseño del volumen y superficie del reactor prototipo.

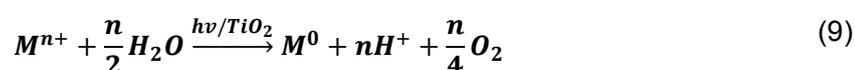
En cuanto a los contaminantes metálicos, es sabido que "los metales poseen tiempos de vida infinitos, no se biodegradan fácilmente y los métodos químicos o biológicos para su tratamiento presentan severas restricciones o son prohibitivos por su alto costo" (LITTER, 2005 a, p. 189). Por eso, uno de los aspectos ambientales que causa mayor preocupación es la presencia de metales pesados en el ambiente, como producto de diversos procesos de la industria y actualmente, además de removerlos del medio, se está apuntando a la recuperación y reciclaje de los mismos, ya que "la acumulación de metales en efluentes representa pérdidas económicas significativas en materias primas".

"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, LITTER, & MANSILLA, 2001 b, p. 121), para extraerlas mediante procesos mecánicos o químicos.

Según Doménech et al (2001 b), se pueden remover iones metálicos por reducción directa con los electrones generados, por reducción indirecta a través de intermediarios generados por la oxidación de compuestos orgánicos, o por remoción oxidativa de metales como Mn^{2+}

ó Pb^{2+} . De acuerdo con Litter (2005 a), se pueden agregar agentes reductores también llamados de sacrificio, que pueden aceptar huecos directamente de la BV o que de manera indirecta se oxidan a través de los radicales hidroxilo previamente generados, para aumentar la eficiencia de los procesos de remoción de metales con fotocátalisis; también se pueden remover el metal en forma de depósito, sobre un electrodo de TiO_2 iluminado y polarizado.

De acuerdo con Blanco y Malato (2003), los metales pesados se remueven de aguas residuales industriales como cristales depositados en el fotocatalizador:

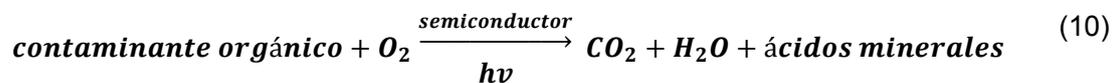


Algunos de los metales que se pueden remover, según lo consignado por Doménech et al (2001 b), y Litter (2005 a) son: cromo (VI), que se usa en galvanoplastia, tintura de cueros, etc, y que se recupera mediante su reducción a cromo (III) que se recupera como un precipitado; plata, que se usa en procesos fotográficos y joyería, para cuya recuperación se ha usado frecuentemente el depósito fotocatalítico; platino, que es tóxico y peligroso, que se puede recuperar mediante precipitación, extracción por solventes, intercambio iónico o reducción; oro, que se usa en joyería y metalizado, y cuya recuperación tiene un valor económico importante; hierro, que puede acelerar o inhibir las reacciones de oxidación en el sistema fotocatalítico; mercurio, conocido por su alta toxicidad y su amplio uso en plaguicidas, componentes eléctricos, termómetros, etc, y cuya recuperación puede hacerse con precipitación como sulfuro, intercambio iónico, adsorción, coagulación y reducción; cobre, que se usa en industrias como la electrónica, la construcción maquinaria, etc, y cuya remoción se puede hacer con electrólisis, intercambio iónico, adsorción, precipitación química, ósmosis inversa y extracción por solventes; uranio, que puede reducirse; níquel, que no se puede reducir directamente, pero sí a través de una especie oxidable que produzca un intermediario fuertemente reductor; también se pueden remover plomo, talio, manganeso, cadmio, paladio y rodio. Las tecnologías de fotocátalisis también tienen gran potencial para la recuperación selectiva de ciertos metales presentes en efluentes contaminados con mezclas con otros metales y con otros compuestos, dependiendo de las condiciones del tratamiento y del efluente. En general, Blanco y Malato (2003), afirman que sólo se pueden fotodepositar metales nobles porque tienen potenciales redox favorables.

Oxígeno y otros aditivos

“Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocatalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante” (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 60), debido a que ciertos iones se adsorben en el catalizador, pudiendo favorecer la recombinación de pares electrón-hueco, compitiendo así con la adsorción del contaminante.

De acuerdo con Blanco y Malato (2003), no puede haber fotomineralización si no hay oxígeno presente, es decir, “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 J. et al, 2001 a, p. 60) y en cuanto se le agrega oxígeno al agua, la fotodescomposición continúa. De acuerdo con Loures et al (2013) se cree que es el O₂ la especie más responsable por la continuación de las reacciones, consumiendo electrones y reaccionando con radicales orgánicos que se forman, conduciendo a la mineralización total. En términos generales la reacción se puede resumir en la siguiente ecuación:



Adicionalmente, el oxígeno no compite con otros reactivos ya que, cuando se utiliza un semiconductor como el TiO₂, la oxidación ocurre en sitios diferentes a los de la reducción de contaminantes, es decir, el oxígeno no compite con el sustrato en el proceso de adsorción; también impide la recombinación de los pares electrón hueco, lo cual sería perjudicial para el tratamiento.

Para que no se detenga la reacción, la inyección de oxígeno puede ser necesaria dependiendo de las condiciones experimentales, aunque cuando se tiene buena mezcla o recirculación, esto no es necesario. Además, 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, es decir, en el caso de reactores por cocheda donde la solución está en contacto con la atmósfera, no sería necesaria la inyección de oxígeno al agua.

De acuerdo con Blanco et al (2001 a), otros aditivos que se han utilizado con éxito en los procesos fotocatalíticos son: el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que puede reaccionar con huecos y con electrones para producir radicales hidroxilo y el ion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), que reduce la posibilidad de recombinación de pares electrón-hueco, genera radicales hidroxilo y radicales sulfato (SO_4^*) que también actúan como oxidantes.

pH

Cuando se utiliza TiO_2 , cambios extremos en el pH de la solución suelen no afectar la reacción significativamente. Sin embargo, a pH cercano a 7, las partículas de TiO_2 se agregan, razón por la cual pueden sedimentarse con mayor velocidad y resulta necesaria una buena agitación para llevar a cabo el proceso, aunque su agregación puede facilitar la separación y recuperación del catalizador al final del tratamiento.

En el caso de ser necesario cambiar el pH de la solución, debe tenerse en cuenta el efecto de los compuestos que se agreguen al agua, para que no generen efectos adversos en el tratamiento del agua; el uso de buffers orgánicos debe evitarse, ya que estos suelen ser consumidores potenciales de radicales hidroxilo, igual que en el caso del uso de bases y ácidos.

Temperatura

Ya que la activación se hace a través de absorción de fotones, típicamente las reacciones fotocatalíticas no varían significativamente con la variación de la temperatura, es decir, no necesitan calentamiento. De acuerdo con la literatura, la temperatura puede estar entre $20^\circ C$ y $80^\circ C$. Una menor temperatura favorece la adsorción, que es una reacción exotérmica, mientras que a temperaturas mayores, cercanas al punto de ebullición del agua, la adsorción se inhibe y esto tiende a ser el elemento limitante de la reacción. Como no es necesario calentar el agua, no se necesita energía para ese propósito, lo cual hace bastante atractivos estos procesos de tratamiento para propósitos medioambientales.

Reactores

Para el diseño de reactores para fotocátalisis heterogénea, se deben optimizar: la manera de aprovechar la radiación que resulta muy eficiente si se coloca una lámpara de luz UV en el centro de un reactor anular; y la disposición del catalizador, que depende de si se trabaja con suspensiones, caso en el cual es necesario garantizar que no haya sedimentación del catalizador por medio de agitación o de recirculación con un flujo turbulento, o con un catalizador soportado, el cual evitaría la fase de separación del semiconductor del agua y su recuperación óptima y reutilización.

En lo referente a la concentración del catalizador, como ya se ha mencionado, esta suele estar entre cientos de miligramos por litro y 1 a 2 gramos por litro, dependiendo de la manera en que la radiación incide en el reactor, siempre evitando el efecto de apantallamiento y buscando que la mayor parte de fotones útiles que llegan al fotorreactor, sean utilizados. Por ello, generalmente en fotorreactores tubulares es importante el diámetro de los mismos. También es importante tener en cuenta que, como la velocidad de reacción (al menos al inicio de la misma) y la concentración de catalizador se relacionan con la intensidad de iluminación, cuanto mayor sea ésta última, mayor puede ser la concentración de catalizador. Adicionalmente, la concentración adecuada de catalizador para cierto tipo de sustrato, debe determinarse experimentalmente, con miras a determinar la concentración mínima para la que se tiene la velocidad de reacción más alta.

En cuanto al tiempo de residencia, que es el tiempo en el cual el fluido va a estar expuesto a la radiación, puede no ser importante en procesos que tienen recirculación, ya que en ellos "el tiempo necesario para alcanzar la degradación deseada excede notablemente el tiempo de residencia y es por lo tanto necesario realizar una serie de ciclos sucesivos de paso del fluido por el reactor" (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 249). Sin embargo, el tiempo de residencia es un parámetro muy importante cuando se trata de un proceso fotocatalítico en un solo paso por el reactor, como es el caso de procesos en línea, en los que se debe garantizar la culminación del proceso fotocatalítico antes del siguiente proceso. Para aplicaciones solares se suele utilizar el proceso con recirculación, ya que no se puede garantizar una dosis de radiación constante o controlable.

En el caso de los materiales utilizados en el reactor, deben ser transparentes o traslúcidos, para dejar pasar la radiación a través del fluido. Como el proceso fotocatalítico no tiene

calentamiento y su temperatura oscila entre 20 y 80°C, no suele ser necesario que esos materiales tengan aislamiento térmico en la mayoría de configuraciones de reactores fotocatalíticos. Para fotocátalisis solar, el mejor material del componente reflectante son los espejos a base de aluminio, que tienen alta reflectividad no sólo en el UV visible, sino también en longitudes de onda entre 300 y 400 nm.

Para reactores cuya configuración usual es tubular por su facilidad en el manejo del agua contaminada, según Blanco et al (2001 b), se requiere que la radiación pase a través del material, de modo que se requiere que sea resistente a la degradación, que sean inertes en el proceso de tratamiento y que puedan transmitir fácilmente en el UV; para este fin se pueden utilizar fluoropolímeros, materiales acrílicos, vidrios con bajo contenido de hierro (el hierro absorbe el UV), como borosilicatos y cuarzo, sin embargo, el último mencionado es muy costoso. También se utilizan materiales plásticos que, cuando se requiere que el agua circule o se impulse en sistemas en serie, presentan una desventaja por su baja resistencia a presiones medias a altas, tanto en tuberías como en conexiones, y su resistencia a la corrosión.

Para Blanco et al (2001 b), en el caso de reactores planos, es importante tener en cuenta que, como se encuentran abiertos a la atmósfera, puede haber pérdidas de contaminantes volátiles, transferencia de suciedad al líquido y es difícil agregar oxígeno al agua cuando la carga contaminante es demasiado grande.

La recuperación del TiO_2 es una de las mayores desventajas en el caso de trabajar con suspensión ya que para eso se requiere ultrafiltración, que es un proceso costoso, o un proceso de dos pasos: sedimentación y microfiltración. Esa sedimentación se presenta cuando las partículas de TiO_2 se aglomeran debido a que se desestabiliza la fase coloidal ajustando el pH hasta un punto denominado de carga cero o punto isoeléctrico, cercano a 7; según Blanco y Malato (2003) se puede recuperar del 90 al 95% de TiO_2 suspendido, en 5 horas con un pH de 7 en un tanque de fondo cónico. El catalizador se puede reutilizar teniendo en cuenta que su eficiencia depende de si ha sido envenenado por el sustrato y de si ha habido alguna pérdida en el drenaje del efluente tratado. Blanco y Malato (2003), afirman que estudios en aplicaciones específicas indican que puede reutilizarse hasta 10 veces o más sin ningún problema. La mayor ventaja del uso del catalizador en suspensión

es que garantiza una buena eficiencia al haber una mejor transferencia de masa del flujo al semiconductor.

Cuando se utiliza TiO_2 anclado sobre un soporte inerte, debe garantizarse " una buena iluminación del catalizador y una buena dinámica del fluido en las zonas iluminadas " (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 70), es decir, es necesario asegurar que el agua discurra por zonas iluminadas y que se mantenga un régimen de flujo que garantice una buena mezcla. Aún no se han podido garantizar todos los requerimientos para que el uso de catalizadores soportados sea eficiente, ya que uno de sus más grandes inconvenientes es que se reduce la actividad fotocatalítica y por ende su eficiencia en comparación con los sistemas que utilizan el catalizador en suspensión; además, es necesario tener en cuenta la vida útil del TiO_2 soportado y del propio soporte, ya que pueden requerir reemplazo.

En cuanto al soporte del catalizador, "se ha usado para ello tanto vidrio (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales" (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 247), y puede ser en forma de malla.

3.3 Otros POA

Dentro de las tecnologías avanzadas de oxidación existen dos grandes grupos, que corresponden a los procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. También se pueden dividir, dependiendo de las fases que se involucran en el sistema, en 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 .

De acuerdo con García (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.

3.3.1 Procesos Fotoquímicos

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 y Kim (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 TAOs en comparación con la misma tecnología en ausencia de iluminación" (LITTER, 2005 b, p. 76). 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.

Fotólisis directa

Según Blanco y Malato (2003), los contaminantes orgánicos absorben la luz UV, especialmente a menores longitudes de onda, por debajo de 250 nm, que tiene el potencial de producir rupturas en enlaces moleculares. Cuando dichas sustancias absorben la luz el contaminante se disocia, a menudo muy lentamente y dependiendo además del tipo de sustancia que se encuentre en el agua, generando radicales libres que reaccionen con el oxígeno disuelto en ella, llevando a la mineralización. Los contaminantes que pueden ser tratados únicamente con luz UV son muy limitados y es por eso que en muchas ocasiones el tratamiento no es factible sin el uso de un catalizador.

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.

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.

Foto-oxidación con peróxido de hidrógeno, UV/ H_2O_2

De acuerdo con Litter (2005 b), Doménech et al (2001 a) y Legrini et al (1993), para el empleo de éste 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 hidroxilo mediante la fotólisis del peróxido de hidrógeno (casi dos por cada molécula de H_2O_2) en el que se presume que se rompe el enlace O-O.

Ozonización con luz UV u ozonización fotoquímica, UV/ O_3

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/ H_2O_2 , presenta un proceso de fotólisis (del ozono) para generar radicales hidroxilo 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 hidroxilo.

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.

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 la bibliografía, lo que sucede en el proceso es que se fotoliza el Fe³⁺, generando Fe²⁺, que se oxida con el H₂O₂ para generar el radical hidroxilo y a su vez nuevamente un ion Fe³⁺ o sus complejos, el cual al absorber la luz, produce un nuevo radical hidroxilo y recupera el Fe²⁺ inicial, para que el ciclo continúe.

Fotoelectrocatalisis

La electrocatalisis utiliza el flujo de electrones de un ánodo, que le ceden los contaminantes orgánicos al oxidarse, hacia un cátodo en donde se reduce el oxígeno. Dicho flujo de electrones es espontáneo, porque la oxidación de la materia orgánica es espontánea.

“La celda fotoelectrocatalítica busca combinar las ventajas de la fotocatalisis y de la electrocatalisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, para acelerar ambas semirreacciones” (BILMES et al, 2001, p. 168). 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).

Esta técnica se ha utilizado en laboratorios para desinfección de aguas y en escala piloto hay aún poco desarrollo a ese respecto.

Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Litter (2005 b), Doménech et al (2001 a) y 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.

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.

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 reuso del oxidante.

3.3.2 Procesos No Fotoquímicos

Estos son los procesos que utilizan formas de energía diferentes a la irradiación luminosa para la generación de especies reactivas.

Ozonización en medio alcalino

Se trata de utilizar el ozono, "un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables" (LITTER, 2005 b, p. 81), 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, p. 5).

Según García Molina (2006), Blanco y Malato (2003) y 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 hidroxilo que actúan como los agentes oxidantes principales en el proceso. Al seguirse el camino indirecto y utilizarse radicales hidroxilo principalmente en el proceso, es cuando se considera la ozonización en medio alcalino como un POA.

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, p. 80). Este proceso aumenta la producción de radicales hidroxilo 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, p. 7). La ventaja de este proceso es que es rápido, aunque es costoso.

Como mecanismo de producción de radicales hidroxilo, según Litter (2005 b), Doménech et al (2001 a) y Munter (2001), el H₂O₂ puede descomponer el ozono, consumiéndose así el peróxido y el ozono en la generación de los radicales y oxígeno:



García Molina (2006), afirma que otras posibilidades de catalizadores son los iones de hierro o de aluminio.

Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados

Se trata del uso de soluciones de peróxido de hidrógeno y sales de hierro, de las que se prefiere el ion ferroso Fe²⁺, 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 H₂O₂, que le transfiere un electrón al metal, generando radicales hidroxilo y desencadenando reacciones que posteriormente regeneran el ion Fe²⁺. 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 Fe³⁺, reducidos por Fe²⁺ o dimerizados” (LITTER, 2005 b, p. 84).



Oxidación electroquímica

Se trata de utilizar una corriente eléctrica entre dos electrodos para generar radicales hidroxilo. 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 Fe²⁺, 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, p. 11).

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, p. 11), 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 y Kim (2004), las especies transitorias más reactivas que se forman son; el radical hidroxilo, el electrón hidratado reductor y el radical de hidrógeno.

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, p. 12).

Descarga electrohidráulica - ultrasonido

Según Doménech et al (2001 a) y Vogelpohl y Kim (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.

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.

De acuerdo con 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 hidroxilo que se producen por la transformación del oxígeno disuelto en el agua.

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. 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.

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 propiedades adecuadas que permiten que el proceso sea eficiente y que parte de los compuestos orgánicos se puedan remover por precipitación. El proceso se puede mejorar agregando oxidantes como el H₂O₂.

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 hidroxilo.

Clasificación de procesos

García Molina (2006), afirma que los procesos de oxidación avanzada también se pueden clasificar dependiendo del modo de generación de radicales: aquellas basadas en el uso de ozono (ozonización en medio alcalino, ozono y luz UV, ozono y catalizadores como H_2O_2); en el uso de peróxido de hidrógeno (reacción de Fenton y procesos relacionados, foto Fenton y relacionadas); en el uso de altas temperaturas (oxidación supercrítica y oxidación húmeda); fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (VUV); fotocatalisis; tecnologías que utilizan ultrasonido (descarga electrohidráulica); oxidación electroquímica; radiólisis y tratamiento con haces de electrones.

En general, las tecnologías que se basan en el uso de luz UV y ozono, se utilizan tanto para caudales como cargas contaminantes bajas; cuando se trata de cargas orgánicas altas, se utilizan procesos como la incineración y la oxidación húmeda según sea el caudal; por último, se utilizan los tratamientos biológicos cuando se trata de caudales altos pero con relativamente bajo contenido de materia orgánica. Esto se resume en la Figura 4.

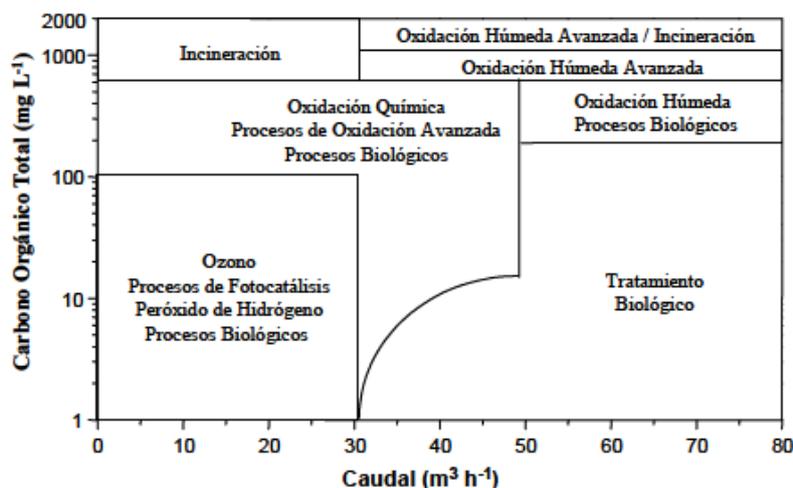


Figura 4. Clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatalisis (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 a, p. 53)

3.4 Casos de Aplicación

De acuerdo con Blanco et al (2001 b), para llevar a cabo un proceso de tratamiento con fotocatalisis heterogénea es importante en el diseño de reactores tener en cuenta la necesidad de que el catalizador cubra una gran área superficial por unidad de volumen el reactor, sea por cochada o soportado, lo cual va de la mano con la búsqueda de una exposición eficiente del catalizador a la luz adecuada dentro del reactor; adicionalmente, es necesario tener en cuenta parámetros como la mezcla y la interacción entre las sustancias presentes en el proceso, entre otros. Todo esto debido a que "la eficiencia de la destrucción fotoquímica de un determinado compuesto puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor (tipo de lámpara, geometría, hidrodinámica, etc.), lo que incide sobre el consumo de energía eléctrica y los costos" (LITTER, 2005 b, p. 76). Además, según Blanco y Malato (2003), deben tenerse en cuenta: la configuración del reactor, es decir, si es en serie o en paralelo, el caudal a tratar, presiones en el sistema, si tiene pretratamiento, el control del pH, entre otros.

A gran escala, la aplicación de procesos como la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 y otros POA, se ha visto limitada por el lento avance en el desarrollo de sistemas eficientes y económicos para el tratamiento de grandes cargas de efluentes contaminados. Ese desarrollo ha sido lento debido a la gran cantidad de parámetros de operación que deben optimizarse para la fácil utilización y operación efectiva de estos sistemas, las dificultades en la comprensión del sistema trifásico (líquido, gas y sólido) y la manufactura de los sistemas, de acuerdo con Dionysiou et al (2000).

Hasta hace poco tiempo se han desarrollado variedad de reactores fotocatalíticos que se han utilizado y estudiado en algunas plantas piloto y laboratorios de investigación.

La degradación de compuestos tóxicos se puede llevar a cabo de manera continua (un solo paso), en el que se calcula un tiempo de residencia según el caudal entrante, y éste pasa una sola vez por el reactor hasta llegar a un punto de descarga, o por cochada (batch), en el que se define el tiempo de residencia ya que la cantidad de agua que se trata es siempre la misma, aun cuando pueda tener recirculación (Figura 5). Suele emplearse un sistema de recirculación en los sistemas para garantizar el tratamiento completo del agua contaminada, requiriéndose así bombeo, además de sensores para monitoreo de parámetros como pH,

oxígeno disuelto, y temperatura, entre otros; también puede requerirse un sistema de inyección de oxígeno, así como sensores de radiación UV, para evaluar la cantidad de luz que alcanza el agua.

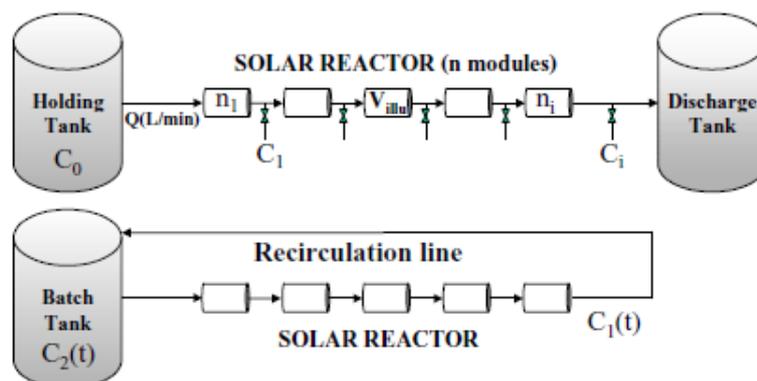


Figura 5. Esquema de dos conceptos de operación de planta piloto: Modo continuo (arriba) y batch (abajo) (BLANCO GALVEZ & MALATO RODRÍGUEZ, 2003, p. 39)

A escala de laboratorio se han propuesto, en general, dos conceptos:

Fotorreactor iluminado dentro de un sistema en recirculación. En este montaje, el agua contaminada y el TiO_2 se recirculan a través de un reactor de Pyrex. El montaje cuenta con electrodos que pueden monitorear parámetros como pH, CO_2 y O_2 en el agua. En el sistema se inyecta aire para mantener una concentración constante de oxígeno, y tiene una lámpara de Xenón con un reflector parabólico. Adicionalmente, el sistema tiene un enfriador para simular las condiciones de trabajo de un reactor solar. (Figura 6).

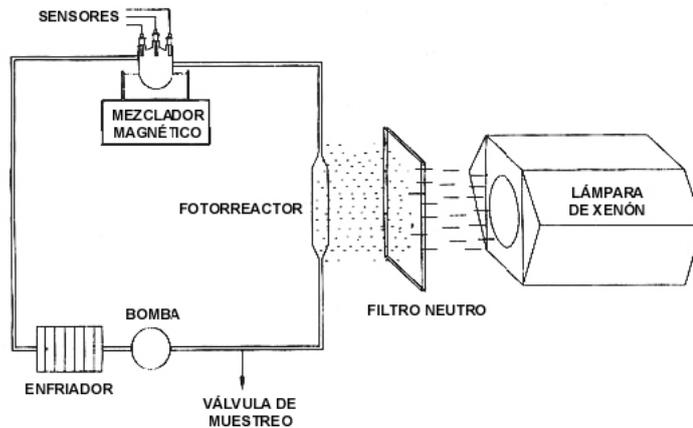


Figura 6. Fotorreactor iluminado dentro de un sistema en recirculación (BLANCO GALVEZ J.et al, 2001 b, p. 243)

Sistema fotoquímico de reactor continuamente agitado: consiste en un vaso de Pyrex que en el fondo plano tiene un filtro o disco óptico que suele ser de cuarzo, para que permita la entrada de la radiación UV de una lámpara ubicada debajo del mismo, y que se encuentra dentro de una camisa que puede ser enfriada por agua, según sea el requerimiento de temperatura del proceso. En la parte de arriba cuenta con aberturas para introducir la mezcla, el catalizador e incluso sacar muestras para su análisis. Para garantizar la mezcla, se utiliza un mezclador magnético y para medir el flujo radiante (W/m^2), el montaje cuenta con un radiómetro. En el presente trabajo se utilizó una configuración basada en este tipo de sistema, con la lámpara sobre el mismo, iluminando directamente la mezcla. (Figura 7).

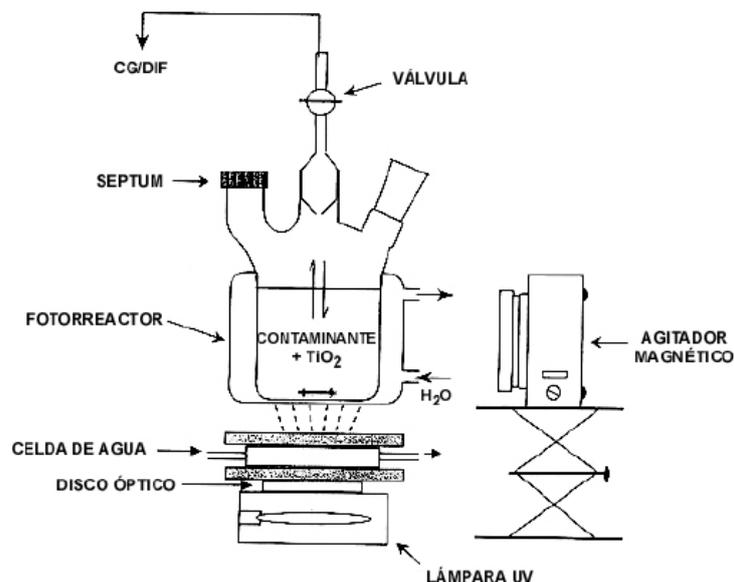


Figura 7. Sistema fotoquímico de reactor continuamente agitado (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 244)

Algunos casos del uso del proceso de fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio son:

Dionysiou et al, (2000) desarrollaron, caracterizaron y evaluaron el que denominaron *Reactor fotocatalítico de disco rotatorio (rotating disk photocatalytic reactor-RDPR)*, que es muy cercano a un reactor de mezcla continua (constinuously stirred tank reactor - CSTR). El diseño tiene ventajas como la fijación del catalizador y el uso de láminas delgadas de agua para el proceso de reacción.

Para probar el funcionamiento del mismo, en él se llevó a cabo un procedimiento de degradación del ácido 4 – clorobenzoico en que, bajo circunstancias controladas, se obtuvo que la concentración del contaminante decreció a un 6.3% del valor inicial en 6 horas, mientras que la concentración de Carbono Orgánico Total se redujo a un 42.8% del valor inicial. El reactor se compone de un tanque, un disco al cual se fija el TiO_2 y lámparas de luz Uv; además, cuenta con control de velocidad angular y control de las unidades de radiación. Básicamente, el funcionamiento de este reactor consiste en un disco giratorio, dentro de un tanque que tiene agua hasta la mitad, es decir, medio disco se encuentra siempre en contacto con la atmósfera y las lámparas. Conforme gira el disco, al emerger de la superficie del agua, éste lleva consigo una capa delgada de líquido que se expone a

la atmósfera y es irradiada al mismo tiempo con luz UV; al regresar esa delgada capa al tanque, el disco ha rotado y lleva consigo una nueva capa de líquido para llevar a cabo la reacción. Cabe aclarar que el disco gira constantemente, de modo que siempre se encuentra una capa de líquido del tanque sobre el disco. (Figura 8).

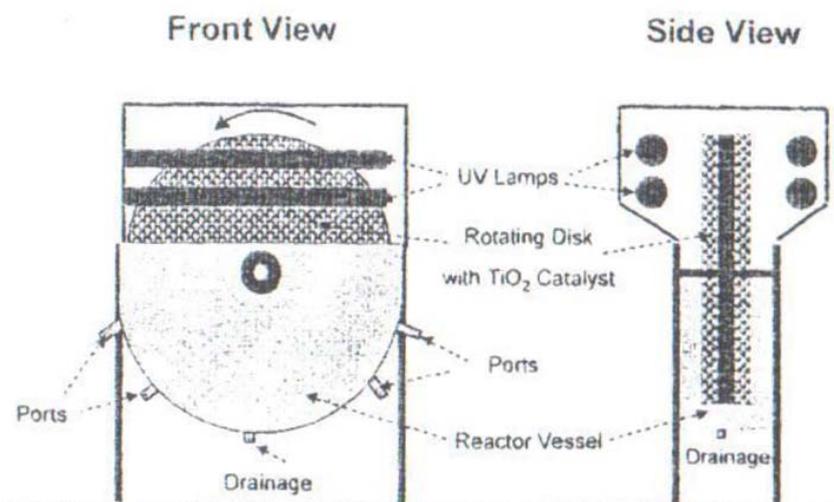


Figura 8. Esquema del Reactor Fotocatalítico de Disco Rotatorio (rotating disk photocatalytic reactor-RDPR) (DIONYSIOU et al., 2000)

Dixit, Mungray y Chakraborty (2010), llevaron a cabo experimentos para la degradación de fenol y clorofenol usando UV/H₂O₂/TiO₂, con un reactor cilíndrico por cochada (Figura 9). El reactor era cilíndrico, hecho de vidrio de cuarzo. La lámpara UV estaba dentro del tubo de vidrio rodeada de un espacio de enfriamiento separándola del tanque del reactor que contenía la mezcla de reacción. La mezcla de los reactivos y se logró con un aireador que mantenía al catalizador en suspensión. En el experimento se utilizó UV/TiO₂ y se comparó con la degradación de los contaminantes utilizando UV/H₂O₂/TiO₂, encontrándose una mayor eficiencia con el segundo, llegando a remociones mayores del 75% del contaminante.

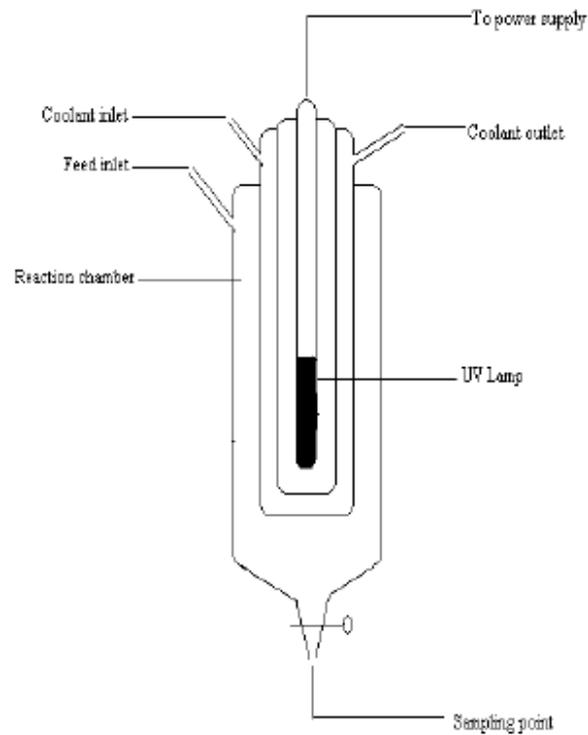


Figura 9. Montaje experimental del reactor cilíndrico por cochada (DIXIT, et al, 2010, p. 248)

Vogelpohl y Kim (2004), utilizaron un *Fotorreactor de Cascada Aireada (ACP, por sus siglas en inglés, Aereated Cascade Photoreactor)*, que se basa en una sábana de plástico PMA (material de insolación) acanalada en la que, con algunas modificaciones, el agua contaminada fluye a través de los canales serpenteando mientras que se producen burbujas finas de aire con un distribuidor en la parte baja de la sábana, que suben por los canales generando la turbulencia que se requiere para la transferencia de masa y al mismo tiempo agregan el oxígeno requerido en la reacción (Figura 10). El reactor fue probado y comparado, probándose su desempeño superior, con respecto a otros conceptos de reactores que trabajan con el catalizador en suspensión.

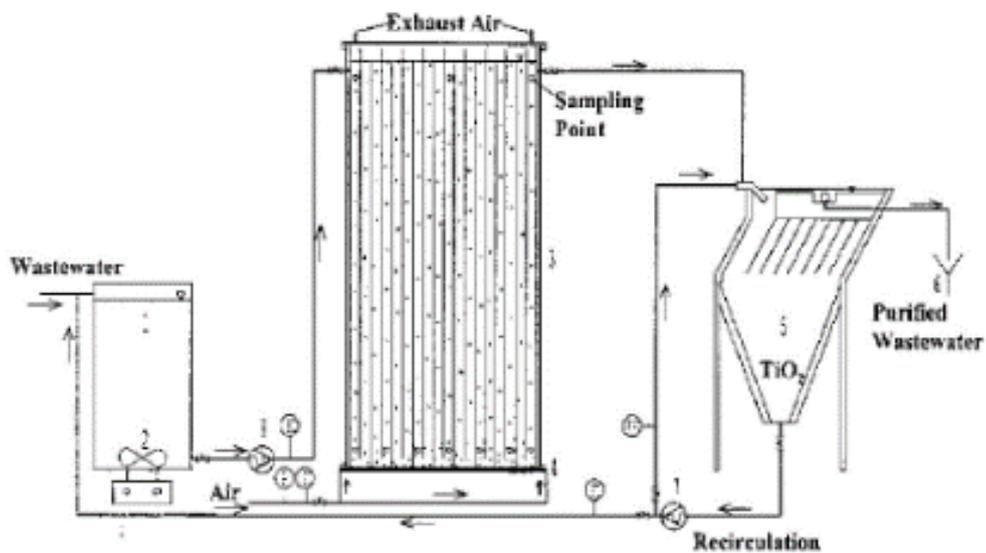


Figura 10. Fotorreactor de Cascada Aireada (VOGELPOHL & KIM, 2004, p. 38)

Para la degradación fotocatalítica del ibuprofeno, Pampamija y Sarria (2010), utilizaron un montaje que consta de una caja de aluminio, aislada de la luz visible, equipada con lámparas de luz ultravioleta dispuestas en la parte superior, bajo las que se colocaban los frascos con el agua a tratar (Figura 11). Se aseguró una temperatura de 40°C en el proceso y se utilizaron anillos de vidrio impregnados con el TiO_2 . Con el catalizador soportado obtuvieron una eficiencia de degradación del 42% y con el catalizador en suspensión del 75% en 240 minutos.

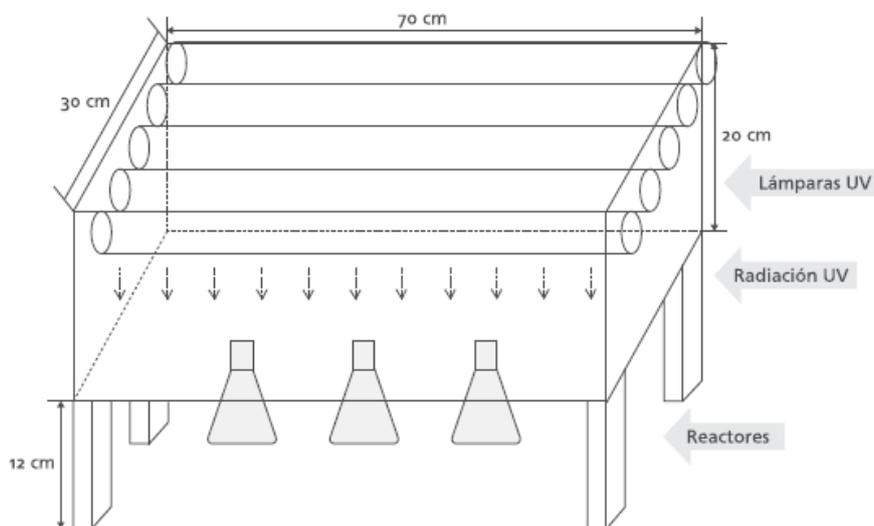


Figura 11. Esquema del fotorreactor ultravioleta empleado para los experimentos de fotodegradación del ibuprofeno (PAMPAMIJA & SARRIA, 2010, p. 49)

En plantas piloto o a mediana escala se han utilizado especialmente reactores solares. De acuerdo con Blanco et al (2001 b), los diseños de laboratorio no son tan eficientes en aprovechar los fotones de la luz UV, pero en las plantas piloto que se han implementado desde finales de los años 80, desarrolladas por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) y Sandia National Laboratories en Estados Unidos, sí se han utilizado diseños optimizados para este fin y, particularmente, que usan luz solar. El diseño inicial, luego del cual han surgido numerosas propuestas, se desarrolló a partir de diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura, y consiste en el uso de colectores solares cilindro parabólicos, que dirigen los fotones hacia un tubo de Pyrex por el que corre el agua contaminada. Desde entonces, surgieron los conceptos de reactores con y sin concentración. Blanco y Malato (2003), afirman que el estado del arte en cuanto a reactores con concentración aún no alcanza las eficiencias que se obtienen con reactores sin concentración, así como su practicidad y competitividad, ya que normalmente se necesita que el sistema con concentración sea cerca de tres veces mayor que el sistema sin concentración para alcanzar la misma eficiencia.

De acuerdo con Blanco et al (2001 b), para el caso de los sistemas con concentración, éstos se pueden desarrollar en tamaños pequeños, lo cual representa una ventaja económica,

especialmente si en el sistema que se va a utilizar requiere de insumos muy costosos en cuanto a la fijación, reemplazo o renovación del catalizador en el sistema, y del material que transmite la radiación (cuarzo). Desventajas de estos sistemas son: no se puede aprovechar la radiación difusa para el proceso y por tanto no suelen ser aptos para el uso de luz solar; además, la temperatura del agua puede aumentar considerablemente, por lo que se requiere refrigeración. Los colectores o sistemas con concentración suelen ser complejos y costosos, el costo de mantenimiento es mayor y, finalmente, como la velocidad inicial de reacción varía cuando aumenta la intensidad de radiación en el fotorreactor, puede ser necesaria la instalación de mecanismos de rastreo de luz solar. Por lo anterior, actualmente se apunta al uso de reactores sin concentración para la aplicación de procesos fotocatalíticos con luz solar.

Aunque los dispositivos de tratamiento fotocatalítico basados en lámparas no han cambiado mucho a lo largo del tiempo; los reactores para procesos fotocatalíticos asistidos por luz solar, sí han tenido una serie de cambios conforme pasa el tiempo. De acuerdo con Blanco et al (2001 b), los principales diseños de reactores basados en el aprovechamiento de la luz solar que se han probado son:

Reactores cilindro parabólicos o concentradores parabólicos (PTC) (Figura 12): pueden ser de un solo eje de rastreo (azimutal o de elevación), eficientes para aplicaciones térmicas, o de dos ejes (azimutal y de elevación), que permiten conocer con exactitud la radiación que llega al reactor. Se componen de un tubo y una superficie reflectante, esto además del sistema de soporte y de rastreo solar. El tubo denominado absorbedor, que es el fotorreactor, está ubicado en el foco de la superficie reflectante parabólica que es el concentrador, razón por la cual toda la radiación se dirige hacia ese tubo. Tienen como desventaja que sólo aprovechan la radiación directa, tienen alto costo por su complejidad y necesidades de mantenimiento para el sistema de rastreo, baja eficiencia cuántica y sobrecalentamiento del agua a tratar, aunque la energía termal colectada puede utilizarse en otras aplicaciones en paralelo, Blanco y Malato (2003). Como ventajas tienen la posibilidad de establecer régimen de flujo turbulento que facilita la transferencia de masa y no se vaporizan los compuestos volátiles, además de tratarse de reactores pequeños que permiten mayor facilidad de manejo de circuitos y del agua a tratar. Este tipo de reactores se han utilizado tanto para la remediación de aguas subterráneas como para la remoción de metales del agua.



Figura 12. Colector cilindro parabólico con seguimiento en dos ejes instalado en la PSA, Plataforma Solar de Almería, España (BLANCO GALVEZ J., et al, 2001 b, p. 260)

Reactores solares sin concentración o colectores de un sol: son reactores bastante grandes, ya que captan la luz sin concentrarla, por lo que necesitan áreas grandes con reactores de materiales resistentes al clima, inertes químicamente y que transmitan la luz UV; sin embargo, pueden resultar menos costosos que los sistemas con concentración porque se requieren componentes más simples y no tienen que tener mecanismos de rastreo solar; además, su instalación es sencilla y su mantenimiento es más simple de realizar. En contraste con los colectores, pueden requerir menos espacio en superficie, ya que son estáticos y no requieren rastreo solar. Estos fotorreactores tienen como inconveniente la posible transferencia a la atmósfera de compuestos volátiles, por lo que debe cubrirse la lámina de agua que discurre también para evitar la entrada de polvo y suciedad al agua al tratar y como suelen tener un régimen de flujo laminar, la transferencia de masa es baja. Cuando se usan catalizadores soportados, se requiere mayor área, pero si se usan en suspensión, debe garantizarse flujo turbulento para evitar su sedimentación. Por otro lado, estas configuraciones aprovechan toda la radiación (directa y difusa), no sobrecalientan el agua, tienen alta eficiencia cuántica, son bastante simples y de relativo bajo costo.

Entre ellos están los fotorreactores de:

- Placa plana o cascada (Figura 13), que consisten en una placa inclinada expuesta al sol (o a una fuente de radiación), a cuya superficie se encuentra fijo el catalizador, por la que fluye el agua a tratar. El TiO_2 que se encuentra fijo en la placa, absorbe la luz que pasa a través de la película líquida, generando radicales y con ello la degradación del sustrato. No se deben utilizar en el caso de contaminantes volátiles en agua.

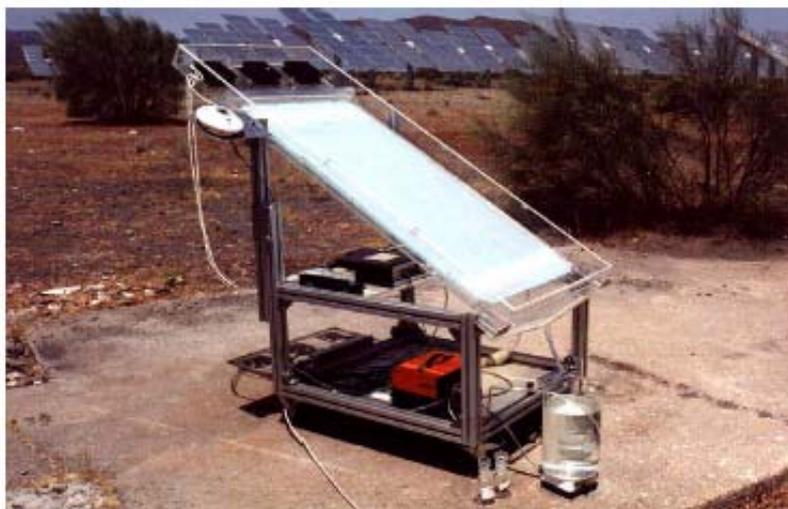


Figura 13. Colector de placa plana en la PSA, Plataforma Solar de Almería, España (BLANCO GALVEZ J. et al, 2001 b, p. 261)

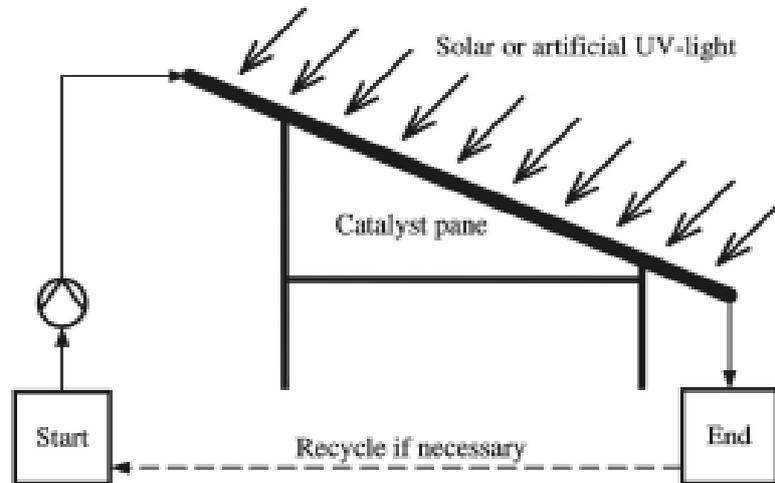


Figura 14. Esquema de reactor de placa plana (VOGELPOHL & KIM, 2004, p. 37)

Una interesante variación en el diseño de este tipo de reactores es la propuesta del Fotorreactor de Películas en Cascada (FPC) (Figura 15) que, de acuerdo con Herrmann (2005), se trata de una estructura escalonada en la cual se encuentra depositado TiO_2 sobre un papel especial.



Figura 15. Esquema de fotorreactor de películas en cascada (HERRMANN, 2005, p. 167)



Figura 16. Fotorreactor de película en cascada que utiliza un lecho fijo de dióxido de titanio depositado sobre papel Ahlstrom (HERRMANN, 2005, p. 168)

- De placa plana hueca, que son dos placas unidas entre las que circula el agua.



Figura 17. Colector de placa plana hueca construido con materiales plásticos (BLANCO GALVEZ J., et al, 2001 b, p. 261)

- Tubulares (Figura 18), que son similares a los de placa plana, pero sirven para caudales mayores y están formados por varios tubos pequeños conectados en paralelo. Estos fotorreactores pueden ser útiles para reducir el área necesaria para un sistema sin concentración, además de tener ventajas desde el punto de vista del rendimiento estructural de los tubos.



Figura 18. Colector tubular de la NREL, Denver, Estados Unidos (BLANCO GALVEZ J., et al, 2001 b, p. 262)

Garcés y Peñuela (2004) (Figura 19), probaron un colector similar al de los reactores tubulares, pero con tubos conectados en serie, con inclinación constante y con recirculación mediante el uso de una bomba, para la degradación del naranja reactivo 84 del agua. Emplearon como métodos de tratamiento la fotólisis, oxidación con H_2O_2 , fotocatalisis heterogénea y combinaciones de ellos, encontrando que una combinación del oxidante y el catalizador mejora notablemente la eficiencia de los procesos. Salvo por el proceso de fotólisis cuyas eficiencias resultaron bastante bajas a comparación con los otros dos métodos solos, obtuvieron porcentajes de mineralización que oscilaban entre 7.31% y 87.42%.



Figura 19. Colector solar utilizado en la experimentación de Garcés y Peñuela (GARCÉS GIRALDO & PEÑUELA MESA, 2004, p. 8)

- Balsa superficial o estanque solar (Figura 20), que puede construirse *in situ* para tratar aguas de desecho y se trata de un depósito con poca profundidad para que la radiación pueda atravesar la lámina de agua que contienen. Un reactor basado en este concepto fue el que se utilizó para llevar a cabo la experimentación del presente trabajo.



Figura 20. Colector tipo balsa superficial en la PSA, Plataforma Solar de Almería, España (BLANCO, et al, 2001 b, p. 262)

Reactores cilindro – parabólicos compuestos (CPC) (Figura 21): son una combinación entre los dos tipos de reactores anteriores. Estos "sistemas estáticos con una superficie reflectante enfocada hacia un fotorreactor cilíndrico siguiendo una involuta" (BLANCO et al, 2001 b, p. 263). Por su diseño, toda la radiación (directa y difusa) que llega al colector, se aprovecha; además, por la superficie reflectante, se tiene una mayor porción de la circunferencia del reactor iluminada. Con este sistema, no se requiere refrigeración del agua. Un caso práctico de aplicación exitosa de este sistema se encuentra en la Plataforma Solar de Almería (PSA) en España, en el cual para varios contaminantes encontraron que el COT se redujo a cero en una hora como tiempo de residencia.

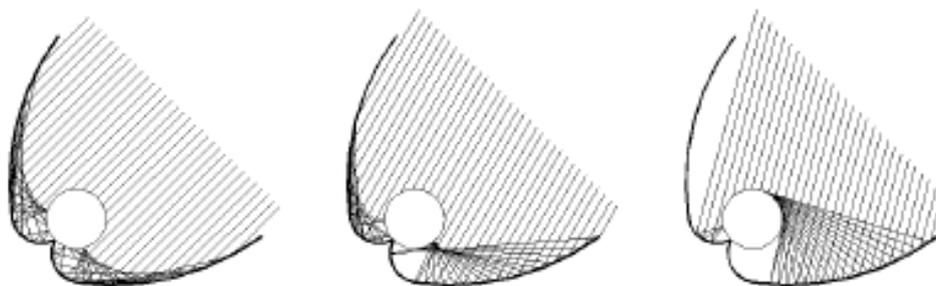


Figura 21. Radiación solar reflejada en un colector CPC (BLANCO et al, 2001 b, p. 263)

Garcés et al (2005), emplearon un colector solar cilindro parabólico compuesto para tratar aguas con colorante rojo Recoltive, mediante el uso de combinaciones de TiO_2 y H_2O_2 . Como resultados encontraron una combinación óptima entre el oxidante (2%) y el catalizador (100 mg/L) para la cual se obtuvieron degradaciones del 98% al cabo de 8 horas de tratamiento.

4. Metodología

4.1 Contaminante

“Un derrame de petróleo lleva consigo una serie de cambios progresivos de sus propiedades físico-químicas los cuales se atribuyen al proceso de intemperización, el cual incluye: evaporación, disolución, dispersión, oxidación, emulsificación, sedimentación y biodegradación” (NAVAS y RODRÍGUEZ, 2010, pp. 44-45). La forma de intemperización depende de las características del petróleo derramado y de las condiciones ambientales que se den. Es posible que un derrame de petróleo sea eventualmente degradado por la naturaleza, aunque los procesos son muy lentos ya que las especies bacterianas que se alimentan de hidrocarburos no siempre tienen las condiciones óptimas para la degradación, de modo que, para evitar que el hidrocarburo quede en el ambiente por demasiado tiempo, es necesario tratarlo artificialmente.

De acuerdo con Saval (1998), para la reparación de daños al medio ambiente generados por vertimientos de hidrocarburos en el agua o el suelo, pueden llevarse a cabo acciones como la mitigación, la remediación y la restauración que en conjunto constituyen la reparación del daño. La remediación trata de limpiar el sitio contaminado, eliminar los contaminantes o al menos transformarlos en compuestos menos tóxicos para el ambiente, con miras a regresarle a la zona contaminada su función, permitiendo que en ella se desarrolle nuevamente vida y se recupere el ecosistema. Este proceso de remediación puede hacerse por medio de: biorremediación, que utiliza la capacidad metabólica de microorganismos para la oxidación de la materia orgánica; extracción, que trata de separar y retirar el producto derramado para posterior reciclaje; fijación, que refiere a métodos como la encapsulación y solidificación del contaminante a las partículas de suelo, para que no puedan desplazarse, o el uso del suelo contaminado en materiales para la construcción de vías; incineración, que se emplea sólo en el caso de cargas muy altas de contaminantes; y la filtración, generalmente a través de carbón activado, que sirve para eliminar los hidrocarburos solubles. Sin embargo, para la eliminación de hidrocarburos del agua, también es posible utilizar los procesos de oxidación avanzada, como el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2/UV .

El contaminante seleccionado para este trabajo fue aceite motor usado, que puede llegar a cuerpos de agua a partir del desarrollo de actividades antrópicas actualmente cotidianas, así como de manejos inadecuados del compuesto mencionado.

El aceite de motor “incluye típicamente aceites del cárter de motores a gasolina y diésel, aceite para los pistones de automóviles, camiones, barcos, aviones, locomotoras y maquinaria pesada.” (VILLAMIZAR, 2011, p. 14). El aceite usado de motor “es un líquido aceitoso de color pardo a negro que se remueve del motor de automóviles cuando se cambia el aceite” (VILLAMIZAR, 2011, p. 44), que puede ser “cualquier aceite que haya sido refinado del petróleo crudo o cualquier aceite sintético que haya sido usado y como resultado de tal uso esté contaminado con impurezas físicas o químicas” (VILLAMIZAR, 2011, p. 14) y que como resultado de ello ya no sea adecuado para su uso inicial.

Los aceites usados comparten muchas de sus características con aquellos que no han sido usados, aunque los primeros contienen sustancias que se forman con su uso, sustancias que pueden variar dependiendo del tipo de aceite que se trate y las condiciones de uso. Los aceites se contaminan con sustancias como partículas metálicas que surgen del desgaste de piezas en movimiento, compuestos de plomo, ácidos, compuestos de azufre, aditivos como fenoles y compuestos de zinc, cloro y fósforo, compuestos clorados e hidrocarburos polinucleares aromáticos.

Los fenoles son compuestos de especial interés en la investigación de tratamientos alternativos de aguas, porque son compuestos refractarios, bactericidas y que le dan olor y color desagradable al agua aún en muy bajas concentraciones; sin embargo, la mayor razón es que estos compuestos pueden ser genotóxicos para humanos y animales.

En cuanto al impacto que genera el compuesto seleccionado para la investigación, además de afectar y dañar el ecosistema prácticamente de forma permanente, puede generar en el ser humano y en otros animales, afecciones del sistema nervioso, vías respiratorias, cutáneas y mutaciones celulares, entre otros, en el ser humano y en animales. Por lo anterior, el aceite usado de motor está clasificado como un residuo peligroso en el Convenio de Basilea y aceptado como tal en la ley Colombiana.

4.2 Muestra

Para la realización del presente trabajo se utilizan muestras preparadas con 4 mL de aceite motor usado en cuatro litros de agua destilada, dilución 1:1000, obteniéndose una concentración de 1,0 mL de contaminante/L, directamente en el tanque de tratamiento, dotado de mezcla magnética para esparcir el contaminante uniformemente en el agua.

4.3 Equipo

Se utilizó un reactor en vidrio (Figura 22) para hacer el tratamiento por cocheda, con lámpara germicida de luz UV de 15 W, con capacidad de 7000 horas de duración y de 46,5 cm de longitud, con mezcla magnética para garantizar el contacto de la muestra con el dióxido de titanio (Figura 25). Las dimensiones y el detalle del reactor se presentan en el Anexo 1. Planos del Tanque.

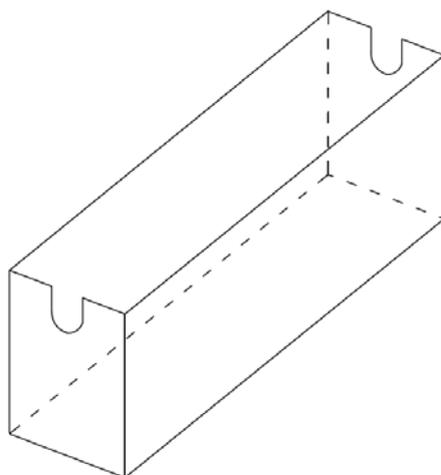


Figura 22. Esquema del reactor

La lámpara germicida de 254 nm que se empleó para el proceso con miras a simular un proceso con luz solar se presenta en la Figura 23.



Figura 23. Lámpara germicida para los procesos de tratamiento. Izquierda: dispuesta sobre el tanque en el montaje. Derecha: detalle de la lámpara fuera del montaje.

Para los ensayos se utilizó dióxido de titanio 2310, que es un pigmento blanco que se obtiene a partir del rutilo, y tiene aplicaciones principalmente en recubrimientos (Figura 25).



Figura 24. Dióxido de titanio (TiO_2) empleado en los procesos de tratamiento

4.4 Condiciones de Ensayo

El experimento se llevó a cabo con la lámpara apoyada en la parte superior del tanque. En el tanque se trataron 4 litros de muestra, con lámina de agua de 6 cm de espesor a través de la cual puede haber incidencia de fotones, y cuya superficie se separa una distancia de 15 cm de la lámpara. De este modo, los fotones procedentes de la lámpara tienen un recorrido de 15 centímetros hasta la superficie del agua, de forma análoga a un reactor iluminado con luz solar.

Para la mezcla de la muestra y el TiO_2 , se colocaron dos mezcladores magnéticos debajo del tanque. Por seguridad, se coloca una caja de recubrimiento sobre el montaje, a fin de evitar contacto directo con la luz UV que emite la lámpara (Figura 25).



Figura 25. Montaje para el experimento

De acuerdo con Herrmann (2005), para asegurar que no haya un exceso inútil de catalizador y que se absorban en su totalidad los fotones eficientes, la concentración de titanio en fotorreactores de cochada debe estar entre 0,2 y 2,5 g/L.

Las concentraciones de catalizador que se emplearon para el experimento fueron 0,5; 1,0 y 2,0 g/L de TiO_2 , con tiempos de exposición de 1 y 4 horas, porque de acuerdo con la bibliografía, se ha encontrado que un tiempo de 1 hora puede reducir a cero el COT en ciertos reactores, y uno de 4 horas permite, en fotocatalisis con radiación solar y TiO_2 , una reducción mayor al 90% de COT.

4.5 Parámetros de Control

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Método para determinación de DQO: 5220C, Closed reflux, titrimetric method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. American Public Health Association, Washington, DC – Estados Unidos.

Grasas y Aceites. Método para determinación de grasas y aceites: 5520G, Solid-phase, partition-gravimetric method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. American Public Health Association, Washington, DC – Estados Unidos.

Hidrocarburos. Método para determinación de hidrocarburos: 5520F, Hydrocarbons. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. American Public Health Association, Washington, DC – Estados Unidos.

pH. Método para determinación del valor de pH: 4500-H⁺, pH Value; 4500-H⁺ B, Electrometric Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. American Public Health Association, Washington, DC – Estados Unidos.

Conductividad. Método para determinación conductividad: 2510, Conductivity; 2510 B, Laboratory Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition. American Public Health Association, Washington, DC – Estados Unidos.

5. Resultados y Análisis

Las memorias fotográficas completas, junto con los formatos de datos que se emplearon y llenaron al realizar los ensayos de laboratorio, se presentan en el Anexo 2. Resultados Experimentales.

Los resultados fueron depurados utilizando la prueba Q, que suele emplearse para eliminar los datos que se alejan demasiado de la media, en muestras pequeñas (desde 3 datos en adelante).

A continuación se presentan las características del agua cruda y del agua tratada obtenidos en los procesos de tratamiento con tiempo de retención de 1 y 4 horas y con dosis de TiO_2 de 0,5; 1,0 y 2,0 g/L.

5.1 DQO

En la Tabla 1 se presentan los resultados de DQO para el agua cruda y el agua tratada, así como el promedio de DQO en ellas. También se presenta la remoción promedio que se obtuvo con cada tratamiento.

Tabla 1. DQO del agua cruda y del agua tratada según dosis de TiO_2 y tiempo de retención

AGUA CRUDA	AGUA TRATADA						
	Tiempo de retención: 1 hora			Tiempo de retención: 4 horas			
	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2	
Aceite 1mL/L	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	DQO	
(mg O_2 /L)	(mg O_2 /L)	(mg O_2 /L)	(mg O_2 /L)	(mg O_2 /L)	(mg O_2 /L)	(mg O_2 /L)	
1543	450	422	405	1025	672	439	
1638	620	609	654	1041	815	541	
1812	729	688	778	1227	931	591	
1927	1039	802	903	1318	1069	697	
Promedio	1730	709	630	685	1153	567	
Desv. Estándar	172	248	160	213	143	107	
% Remoción Promedio	-----	59	64	60	33	50	67

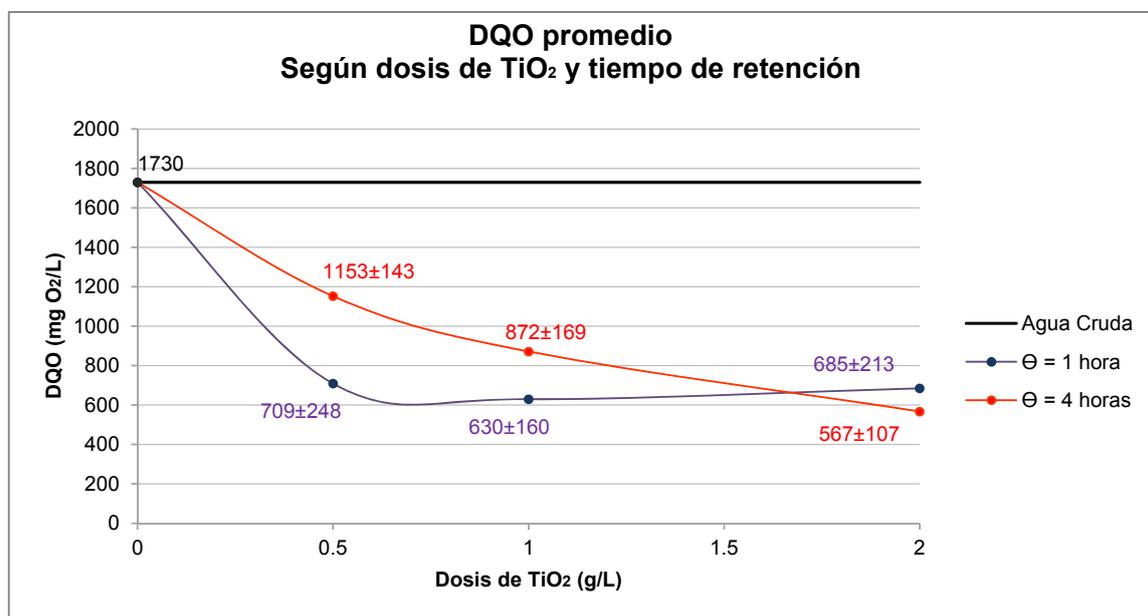


Figura 26. DQO promedio según dosis de TiO_2 y tiempo de residencia

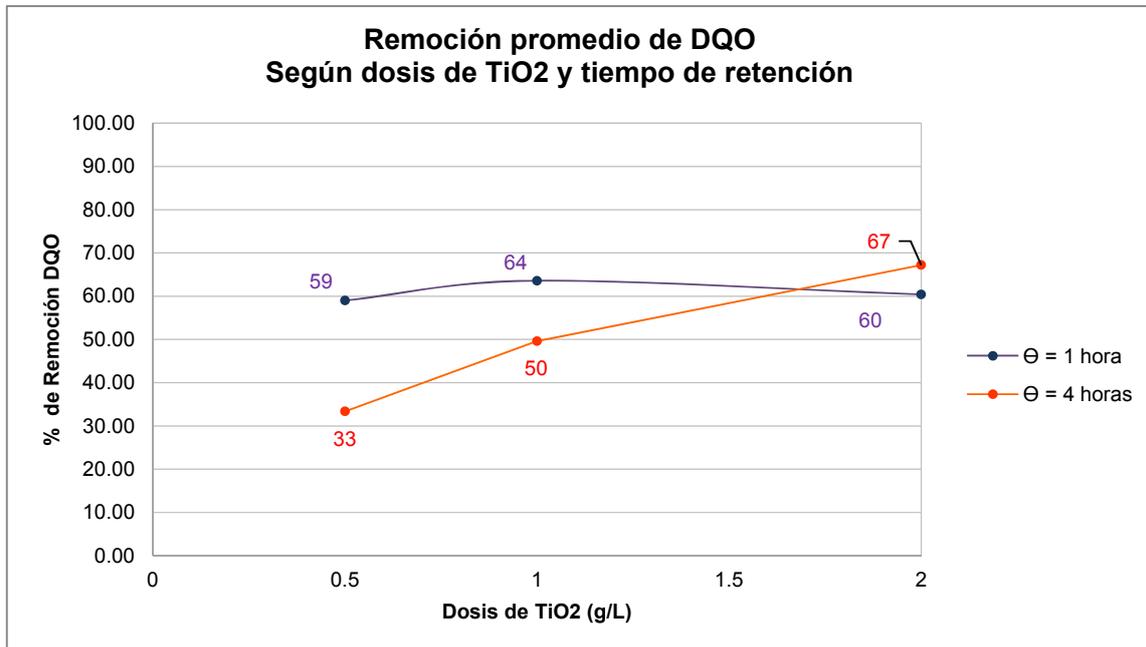


Figura 27. Porcentaje de remoción promedio de DQO según dosis de TiO₂ y tiempo de residencia

Como se observa en la Tabla 1, aunque los resultados son dispersos, hay una marcada tendencia de reducción de DQO conforme aumenta la dosis de catalizador, al emplearse un tiempo de retención de 4 horas, mientras que en el tratamiento de una hora hay poca diferencia entre los resultados obtenidos en el tratamiento con 1,0 y 2,0 g de TiO₂/L.

De acuerdo con las Figuras 26 y 27 se encuentra que la remoción de DQO en el tratamiento con una hora de tiempo de retención para las tres dosis usadas de TiO₂ es muy similar, encontrándose entre el 59%, 64% y 60% para dosis de 0,5; 1,0 y 2,0 g de catalizador por litro, respectivamente. En cuanto al tratamiento de 4 horas de tiempo de retención, se encuentran, inesperadamente, remociones de DQO menores que en el tratamiento de 1 hora, para dosis de catalizador de 0,5 y 1,0 g/L, siendo estas 33% y 50% respectivamente; sin embargo, para la dosis de 2,0 g de TiO₂/L se encontró una remoción promedio del 67% de DQO.

5.2 pH

En la Tabla 2 se presentan los resultados de pH medidos en el agua cruda y tratada.

Tabla 2. pH del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención

AGUA CRUDA	pH AGUA TRATADA						
	Tiempo de retención: 1 hora			Tiempo de retención: 4 horas			
	Aceite 1mL/L	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2
7.34	6.25	6.9	6.63	6.02	6.82	6.53	
5.78	5.8	6.45	6.99	5.88	6.75	6.79	
7.44	7.4	6.8	6.48	6.00	6.76	6.91	
Promedio =	6.9	6.5	6.7	6.7	6.0	6.8	6.7

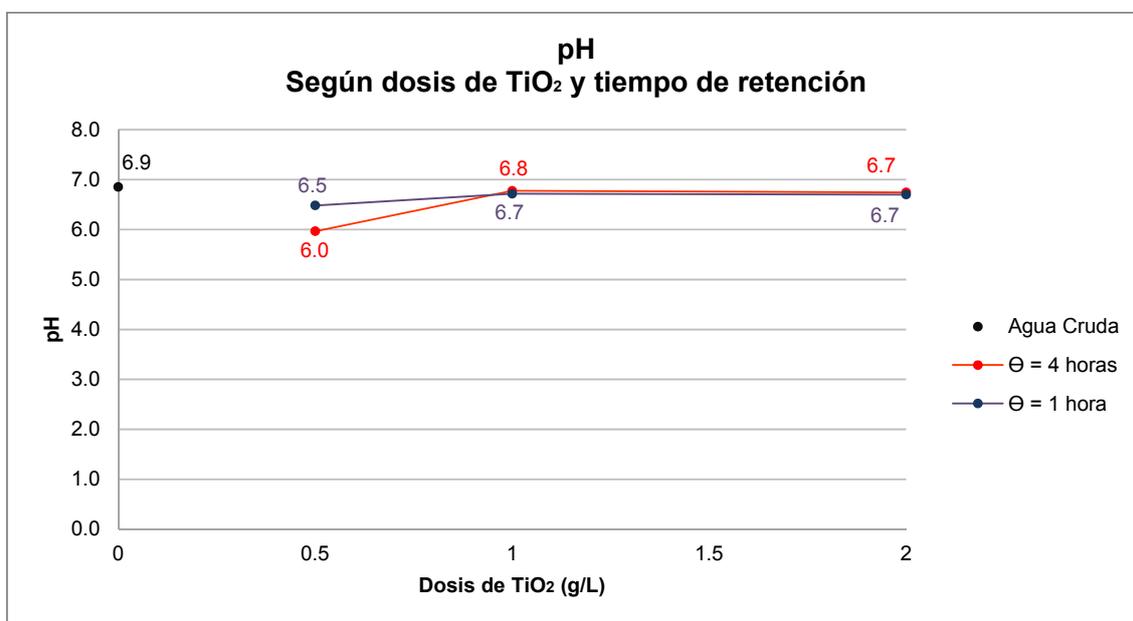


Figura 28. pH promedio según dosis de TiO_2 y tiempo de residencia

Como se observa en la Tabla 2 y en la Figura 28, el pH promedio se mantiene relativamente constante en el agua cruda y tratada. En general, se encuentra entre valores de 5,78 y 7,44, con un promedio de 6,6; lo que indica que los procesos de tratamiento no afectan el pH significativamente.

5.3 Conductividad

En la Tabla 3 se presentan los resultados de conductividad para el agua cruda y la tratada, de acuerdo con la dosis de catalizador y el tiempo de retención empleados.

Tabla 3. Conductividad del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO₂ y tiempo de retención

AGUA CRUDA	AGUA TRATADA					
	Tiempo de residencia: 1 hora			Tiempo de residencia: 4 horas		
	0.5 g/L TiO ₂	1.0 g/L TiO ₂	2.0 g/L TiO ₂	0.5 g/L TiO ₂	1.0 g/L TiO ₂	2.0 g/L TiO ₂
Aceite 1mL/L	0.5 g/L TiO ₂	1.0 g/L TiO ₂	2.0 g/L TiO ₂	0.5 g/L TiO ₂	1.0 g/L TiO ₂	2.0 g/L TiO ₂
μS a 25°C	μS a 25°C	μS a 25°C	μS a 25°C	μS a 25°C	μS a 25°C	μS a 25°C
5.87	6.95	3.84	5.34	4.65	11.57	6.24
6.6	4.7	3.04	4.84	6.52	6.89	6.21
3.72	4.42	3.43	4.46	4.99	6.46	---
Promedio	5.4	5.4	3.4	4.9	5.4	6.2

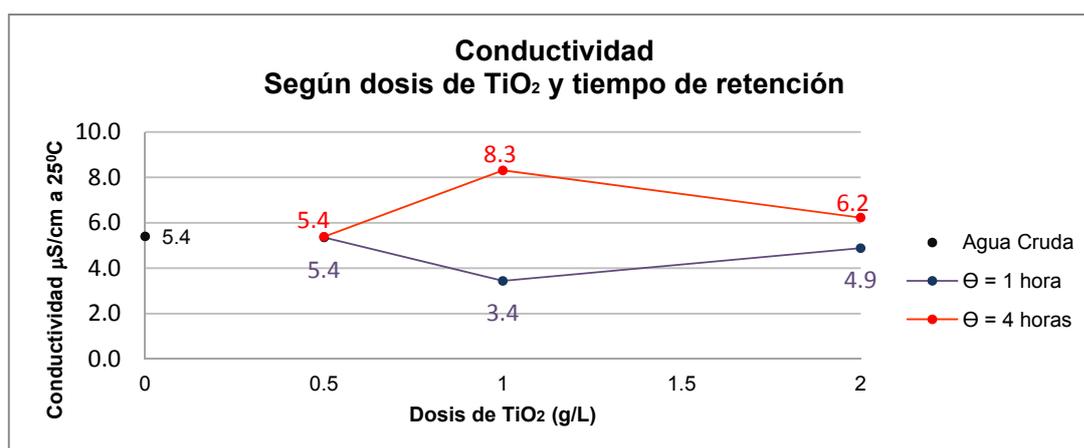


Figura 29. Conductividad promedio según dosis de TiO₂ y tiempo de residencia

El parámetro de conductividad tiene una variabilidad importante en algunos casos, como se observa en la Tabla 3 y en la Figura 29. Ello puede deberse a las reacciones que ocurren durante el proceso de tratamiento, ya que se presentan procesos de oxidación y reducción que pueden afectar la cantidad de iones disueltos en el agua. Sin embargo, la conductividad es muy baja para el agua contaminada con aceite usado de motor, debido a que el contaminante tiene gran cantidad de moléculas orgánicas (hidrocarburos) que no se ionizan. No se encontró una tendencia específica en el comportamiento de la conductividad.

5.4 Grasas y Aceites

En la Tabla 4 se presentan los resultados de Grasas y Aceites en el agua cruda y el agua tratada con diferentes dosis de TiO_2 y tiempos de retención de 1 y 4 horas. En la Figura 30 se presenta un gráfico comparativo de los resultados según dosis de catalizador y tiempo de retención y en la Figura 31 un gráfico que muestra el porcentaje de remoción de Grasas y Aceites en cada caso.

Tabla 4. Grasas y Aceites del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención

AGUA CRUDA	AGUA TRATADA					
	Tiempo de retención: 1 hora			Tiempo de retención: 4 horas		
	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2
Aceite 1mL/L						
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
914.6	455.2	307.9	250.2	465.4	235.6	105
1101.7	436	346.8	117.8	228.6	214	153.8
1003	434.2	285.5	135.9	538	470.9	200.8
Promedio	1006.4	441.8	313.4	168.0	410.7	306.8
% Promedio Remoción	---	56.10	68.86	83.31	59.20	69.51

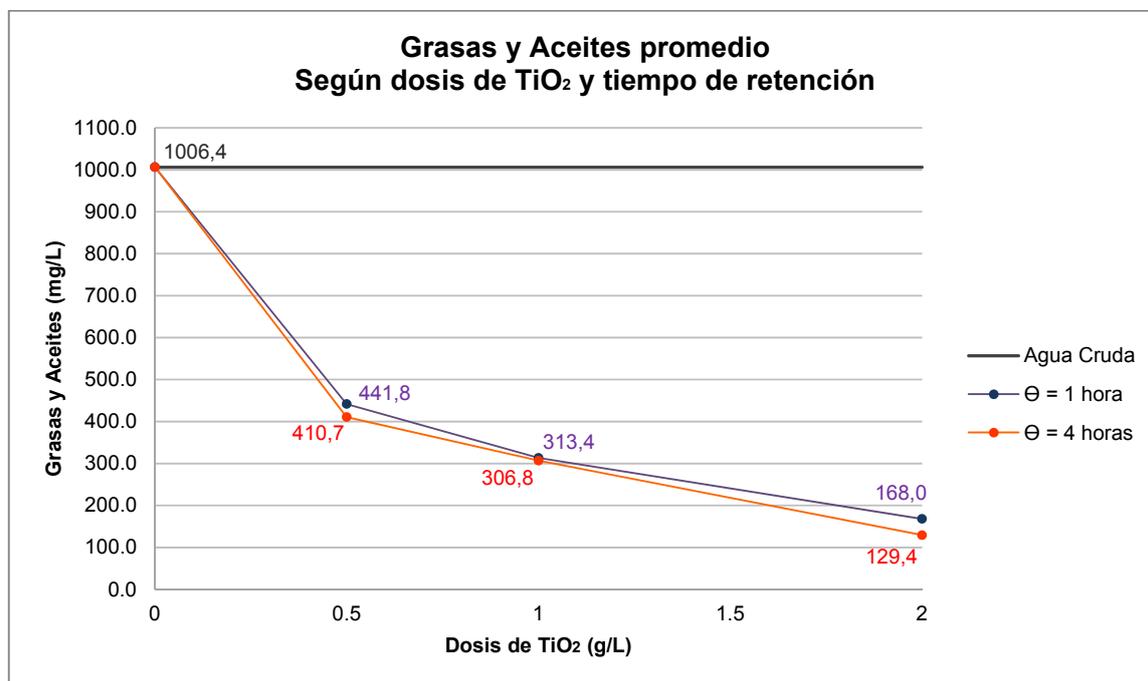


Figura 30. Grasas y Aceites promedio según dosis de TiO_2 y tiempo de residencia

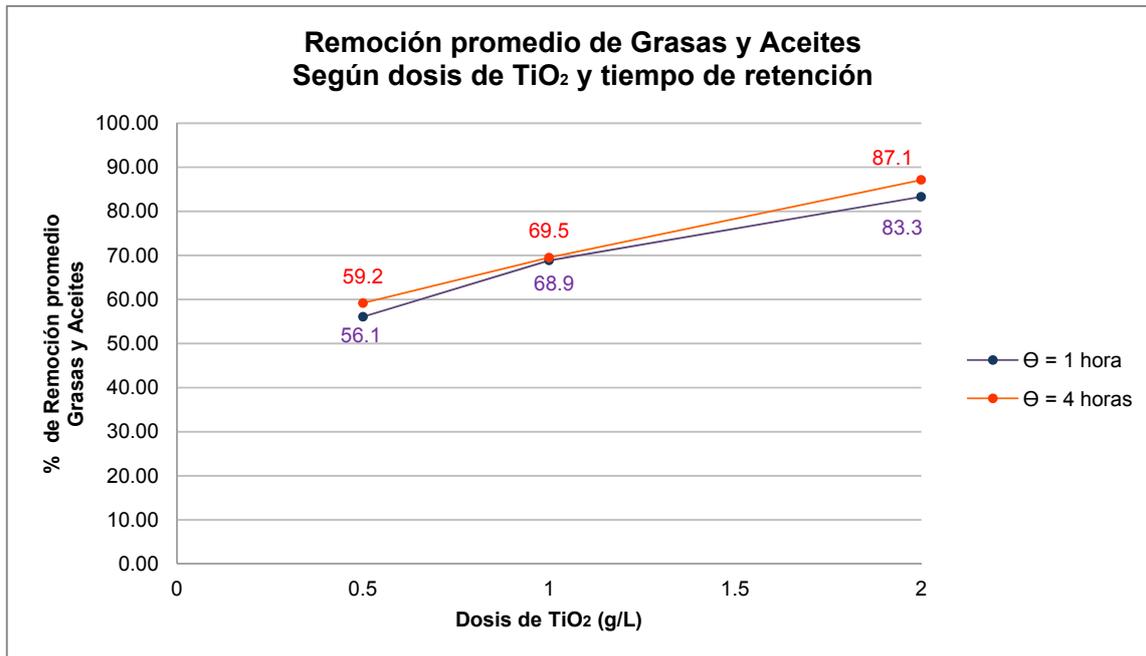


Figura 31. Porcentaje promedio de remoción de Grasas y Aceites según dosis de TiO₂ y tiempo de residencia

De acuerdo con la Tabla 4 y las Figuras 30 y 31, se encuentra mayor remoción de Grasas y Aceites con el tiempo de retención de 4 horas que con el de 1 hora. Sin embargo, la diferencia no es significativa. Se obtuvieron remociones significativamente mayores cuanto mayor era la dosis de catalizador.

Para el tiempo de retención de 1 hora se obtuvieron valores de Grasas y Aceites de 441,8; 313,4 y 168,0 mg/L; que corresponden a remociones de 56,1; 68,9 y 83,3 % para dosis de TiO₂ de 0,5; 1,0 y 2,0 g/L, respectivamente. Así mismo, para el tiempo de retención de 1 hora se obtuvieron valores de Grasas y Aceites de 410,7; 306,8 y 129,4 mg/L; que corresponden a remociones de 59,2; 69,5 y 87,1 % para dosis de TiO₂ de 0,5; 1,0 y 2,0 g/L, respectivamente.

5.5 Hidrocarburos

A continuación, en la Tabla 5 se presentan los resultados de los ensayos de Hidrocarburos que se practicaron en el agua cruda y tratada con diferentes dosis de TiO_2 y tiempos de retención de 1 y 4 horas. También se presentan en las Figuras 32 y 33 gráficos comparativos de los resultados obtenidos, así como de la remoción de Hidrocarburos promedio del agua, respectivamente.

Tabla 5. Hidrocarburos del agua cruda y el agua tratada, según dosis de TiO_2 y tiempo de retención

AGUA CRUDA	AGUA TRATADA						
	Tiempo de retención: 1 hora			Tiempo de retención: 4 horas			
	Aceite 1mL/L	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2	0.5 g/L TiO_2	1.0 g/L TiO_2	2.0 g/L TiO_2
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
708.4	315.1	236.4	201.7	306.2	182.6	80.9	
863.6	288.7	256.4	102.2	181.4	157.7	114.6	
777.6	300.7	214.8	115.3	348.5	306.9	152.5	
Promedio	783.2	301.5	235.9	139.7	278.7	215.7	97.8
% Promedio Remoción	---	61.50	69.88	82.16	64.42	72.45	87.52

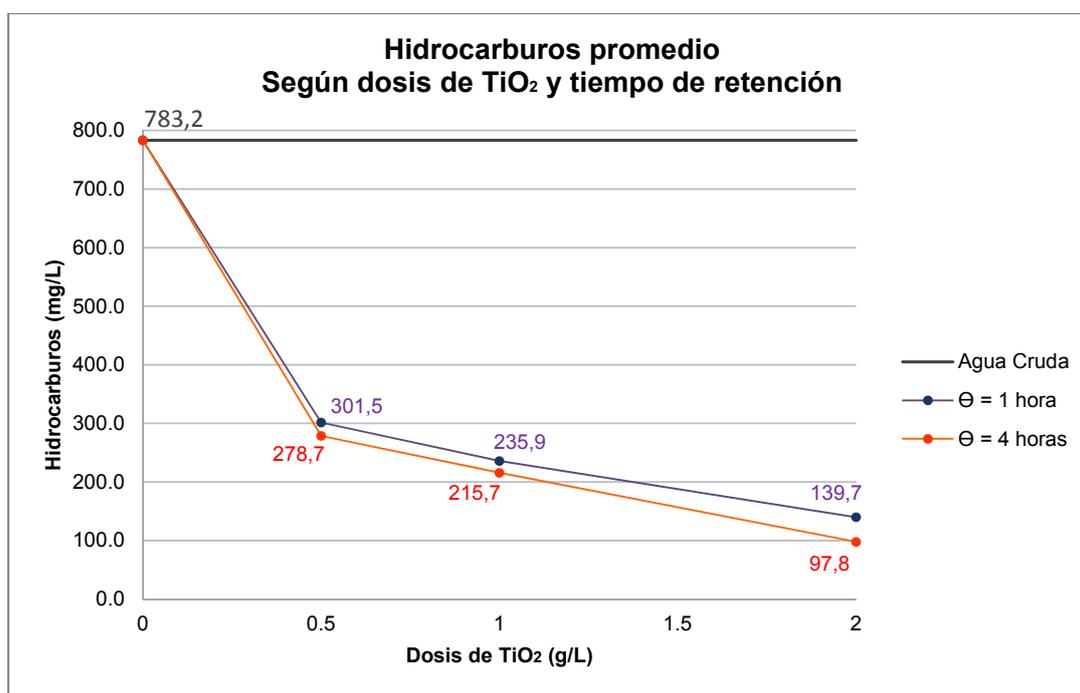


Figura 32. Hidrocarburos promedio según dosis de TiO_2 y tiempo de residencia

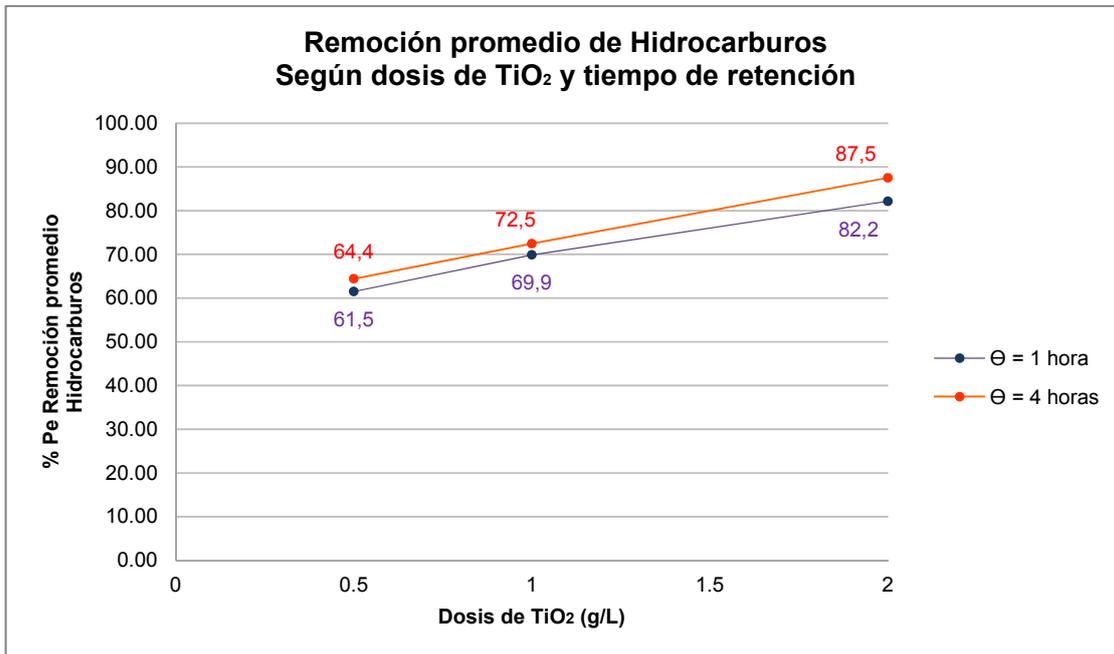


Figura 33. Porcentaje de remoción promedio de Hidrocarburos según dosis de TiO₂ y tiempo de residencia

De la Tabla 5 y de las Figuras 32 y 33 se observa que, pese a que hubo mayor remoción de hidrocarburos con el tratamiento que duró 4 horas que con el de 1 hora, la diferencia no es significativa con respecto al tiempo, de modo similar a lo observado con respecto a la remoción de Grasas y Aceites.

En las Figuras 32 y 33 se observa que, para un tiempo de tratamiento de 4 horas se obtuvieron valores de hidrocarburos de 278,7; 215,7 y 97,8 mg/L, correspondientes a porcentajes de remoción de 64,4; 72,5 y 87,5 %, para las dosis de TiO₂ de 0,5; 1,0 y 2,0 g/L, respectivamente. También, para un tiempo de tratamiento de 1 hora se obtuvieron valores de hidrocarburos de 301,5; 235,9 y 139,7 mg/L, correspondientes a porcentajes de remoción de 61,5; 69,9 y 82,2 %, para las dosis de TiO₂ de 0,5; 1,0 y 2,0 g/L, respectivamente.

6. Conclusiones y Recomendaciones

El proceso de fotocátalisis heterogénea mediante el uso de TiO_2 y luz UV permite obtener remociones importantes de Grasas y Aceites de la muestra, aún con la dosis de catalizador y tiempo de tratamiento más bajos que se probaron.

Mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 y luz UV se obtienen remociones de Hidrocarburos mayores al 60%, aún para la dosis más baja de catalizador y 1 hora de tiempo de tratamiento, de aguas contaminadas con aceite usado de motor.

No se encuentra diferencia significativa en la remoción de Grasas y Aceites e Hidrocarburos en función del tiempo de tratamiento.

La conductividad del agua contaminada con aceite usado de motor, así como la del agua tratada, es muy baja, por lo que se deduce que durante el proceso de tratamiento no hay generación significativa de iones que queden disueltos en el agua.

El proceso de tratamiento por fotocátalisis heterogénea con TiO_2 y luz UV no afecta el pH del agua en el tratamiento.

Con el tratamiento fotocatalítico se obtuvieron remociones de DQO cercanas al 60 % para las dosis más altas de catalizador.

Se recomienda realizar una mayor cantidad de ensayos de DQO en la muestra preparada y en el agua tratada, para realizar análisis estadísticos más detallados y establecer el comportamiento de dicho parámetro según la dosis de TiO_2 y el tiempo de tratamiento.

Es importante realizar más ensayos en la muestra y el agua tratada conforme avanza el proceso de tratamiento, para establecer con detalle el proceso de degradación del aceite usado de motor y la formación de compuestos y lodos durante el mismo.

Se recomienda realizar ensayos para otros tiempos de tratamiento, para establecer con más detalle su relación con la remoción del contaminante.

Referencias

AL-MOMANI, F. (2003) *Combination of photo-oxidation processes with biological treatment*. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Departament d'Enginyeria Química I Metal·lúrgica. 334 p. Recuperado de: <http://www.tdx.cat/handle/10803/1521> [Consulta: 03 marzo 2013].

BILMES, S. A., CANDAL, R. J., ARANCIBIA, A., LOEB, B. & RODRÍGUEZ, J. (2001) Fotocatálisis asistida por potencial. En: BLESA, M. A. (ed). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, 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. pp. 165-188. Recuperado de < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

BLANCO GALVEZ, J & MALATO RODRÍGUEZ, S. (2003). *Solar detoxification*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, UNESCO. Copia electrónica. 246 p. Recuperado de: < <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001287/128772e.pdf>> [Consulta: 31 marzo 2013]. ISBN: 92-3-103916-4.

BLANCO GALVEZ, J., MALATO RODRÍGUEZ, S., ESTRADA GASCA, C. A., BANDALA, E. R., GELOVER, S. & LEAL, T. (2001 a). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. En: BLESA, M. A. (ed). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, 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. pp. 51-76. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 21 abril 2013]. ISBN: 987-43-3809-1.

BLANCO GALVEZ, J., MALATO RODRÍGUEZ, S., PERAL, J., SÁNCHEZ, B. & CARDONA, A. I. (2001 b). Diseño de reactores para fotocatálisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. En: BLESA, M. A. (ed). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, 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. pp. 243-266. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 10 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

CANDAL, R. J., BILMES, S. A. & BLESA, M. A. (2001 a). Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: BLESA, M. A. (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*. La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED. pp. 79-101. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

CANDAL, R. J., RODRÍGUEZ, J., COLÓN, G., GELOVER, S., VIGIL SANTOS, E. & JIMÉNEZ GONZÁLEZ, A. & BLESA, M. A. (2001 b). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. En: BLESA, M. A. (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*. La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED. pp. 143-163. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

DEBELLEFONTAINE, H. & FOUSSARD, J. N. (2000). Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. *Waste Management*, 20(1). pp. 15-25. Recuperado de: < <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd43/jean.pdf> > [Consulta: 13 marzo 2013]. ISSN: 0956-053X.

DIONYSIOU, D. D., BALASUBRAMANIAN, G., SUIDAN, M. T., KHODADOUST, A. P., BAUDIN, I. & LAÎNÉ, J. M. (2000). Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water. *Water Research*, 34(2). pp. 2927-2940. ISSN: 0043-1354.

DIXIT, A., MUNGRAY, A.K. & CHAKRABORTY, M. (2010). Photochemical Oxidation of Phenol and Chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ Process: A Kinetic Study. *International Journal*

of *Chemical Engineering and Applications*. 1(3). pp. 247-250. Recuperado de: < <http://www.ijcea.org/papers/42-C082.pdf> > [Consulta: 13 marzo 2013]. ISSN: 2010-0221.

DOMÉNECH, X., JARDIM, W. F. & LITTER, M. I. (2001 a). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: BLESA, M. A. (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*. La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED. pp. 3-26. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

DOMÉNECH, X., LITTER, M. I. & MANSILLA, H. D. (2001 b). Remoción de contaminantes metálicos. En: BLESA, M. A. (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*. La Plata, Argentina: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED. pp. 121-141. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

GARCÉS GIRALDO, L. F. & PEÑUELA MESA, G. A. (2004). Fotocatalisis de aguas residuales de la industria textil utilizando colector solar. *Revista LASALLISTA de Investigación*, 1(1). pp: 7-14. Recuperado de: < <http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/173/1/007-14%20Fotocat%C3%A1lisis%20de%20aguas%20residuales%20de%20la%20industria%20textil.pdf>> [Consulta: 07 abril 2013]. ISSN: 1794-4449.

GARCÉS GIRALDO, L. F., HERNÁNDEZ ÁNGEL, M. L., PEÑUELA MESA, G. A. RODRÍGUEZ RESTREPO, A. & SALAZAR PALACIO, J. A. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. *Revista LASALLISTA de Investigación*, 2(1). pp. 15-18. Recuperado de: < http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/323/1/degradacion_aguas.pdf > [Consulta: 07 abril 2013]. ISSN: 1794-4449.

GARCÍA F, D. (2005). Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 227-242. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>> [Consulta: 10 febrero 2014].

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. 275 p. Recuperado de: < <http://www.tdx.cat/handle/10803/1526>> [Consulta: 03 marzo 2013].

GIL PAVAS, E. (2002). Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. *Revista Universidad EAFIT*, 38(127). pp. 59-64. Recuperado de: < <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/revista-universidad-eafit/article/view/931/836> > [Consulta: 10 febrero 2013]. ISSN: 0120-341X.

GRELA, M. A., LOEB, B., RESTREPO, G. M., LAGORIO, M. G. & SAN ROMÁN, E. (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En: BLESA, M. A. (ed). *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, 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. pp. 103-119. Recuperado de: < <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISBN: 987-43-3809-1.

GUAGNELLI, M. & REBOLLAR BARCELÓ, M. (2005). Tecnologías de tratamiento de aguas en Latinoamérica: oferta disponible y diagnóstico de la demanda. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. p. 51-62. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>> [Consulta: 10 abril 2014].

HASHIMOTO, K., IRIE, H. & FUJISHIMA, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12). pp: 8269-8285. Recuperado de: < <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/44/8269> > [Consulta: 17 marzo 2013]. ISSN 1347-4065.

HERRMANN, J. M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 153-170. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php> > [Consulta: 02 abril 2013].

LEAL ASCENCIO, M. T. (2005). Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 63-72. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php> > [Consulta: 10 febrero 2014].

LEGRINI, O, OLIVEROS, E & BRAUN, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2). pp. 671-698. Recuperado de: < <http://neotechaqua.com/wp-content/uploads/2011/07/NEOTECH-PhotochemicalProcesses-WaterTreatment1.pdf> > [Consulta: 13 marzo 2013]. DOI: 10.1021/cr00018a003.

LITTER, M. I. (2005 a). Remoción de contaminantes metálicos. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 189-202. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php> > [Consulta: 10 febrero 2014].

LITTER, M. I. (2005 b). Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 73-90. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php> > [Consulta: 10 febrero 2014].

LOURES, C.C.A., ALCÂNTARA, M.A.K., FILHO, H. J. I., TEIXEIRA, A. C.S.C., SILVA, F. T., PAIVA, T. C.B. ... G. R.L. (2013). Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, 5(2). pp. 102-120; Recuperado de: < http://www.hristov.com/jordan/pdfs/Advanced%20Oxidative%20Degradation%20Processes-IRECHE_VOL_5_N_2.pdf > [Consulta: 30 mayo 2013]. ISSN 2035-1755.

MUNTER, R. (2001). Advanced oxidation processes – current status and prospects. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry*, 50(2). pp. 59-80.

Recuperado de: < http://eap.ee/public/va_ke/k50-2-1.pdf > [Consulta: 13 marzo 2013].
ISSN: 1406-0124.

NAVAS TORRES, D. A. & RODRÍGUEZ RINCÓN, P. A. (2010). *Procesos para la obtención del petróleo y los impactos ambientales generados por actividades petroleras*. Monografía de Especialización en Ingeniería Ambiental, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga – Colombia. 57 p. Recuperado de: < <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/7491/2/134669.pdf> > [Consulta: 15 febrero 2013].

OKOUR, Y., SHON, H.K. & EL SALIBY, I. (2009). Characterisation of titanium tetrachloride and titanium sulfate flocculation in wastewater treatment. *Water Science & technology-WST*, 59(12). pp. 2463-2473. Recuperado de: < <http://epress.lib.uts.edu.au/research/bitstream/handle/10453/9312/2008005643.pdf?sequence=1> > [Consulta: 08 enero 2014]. ISSN Print: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst.2009.254.

PAMPAMIJA, M. & SARRIA, V. (2010). Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. *Revista de Ingeniería. Universidad de Los Andes*, (31). pp. 47-53. Recuperado de: < <http://www.scielo.org.co/pdf/ring/n31/n31a6.pdf> > [Consulta: 30 mayo 2013]. ISSN: 0121-4993.

RINCÓN, A. G., GIRALDO, S. A., & PULGARÍN, C. (2005). Desinfección de aguas por fotocátalisis. Aspectos básicos. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 203-226. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php> > [Consulta: 10 febrero 2014].

RODRÍGUEZ, J., CANDAL, R. J., SOLÍS, J., ESTRADA, W., & BLESA, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. En: *Posibilidades para la Provisión de Agua Segura Usando Nuevas Tecnologías (curso)*. Argentina: Proyecto Solar Safe Water. pp. 135-152. Recuperado de: < <http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php> > [Consulta: 10 febrero 2014].

ROMERO ROJAS., Jairo Alberto. (2006). *Purificación del agua*. Segunda edición. Bogotá Colombia: Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería.

SAVAL BOHÓRQUEZ, S. (1998). La reparación del daño. Aspectos técnicos: remediación y restauración. *La responsabilidad jurídica en el daño ambiental (Estudios varios)*. Biblioteca jurídica virtual, UNAM. pp. 209-235. Recuperado de: < <http://www.bibliojuridica.org/libros/1/141/9.pdf> > [Consulta: 10 febrero 2013]. ISBN: 968-36-6574-8.

SERPONE, N. & EMELINE, A.V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4(3). pp. 91-131. Recuperado de: < <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2002/943970/abs/> > [Consulta: 13 marzo 2013]. ISSN: 1687-529X.

VILLAMIZAR POMBO, L. F. (2011). *Evaluación del manejo de residuos peligrosos en talleres de mecánica automotriz en el municipio de Aguachica-Cesar*. Monografía de Especialización en Química Ambiental. Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Bucaramanga – Colombia. 104 p. Recuperado de: < <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/7003/2/142274.pdf> > [Consulta: 16 febrero 2013].

VOGELPOHL, A. & KIM, S.M. (2004). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10(1). pp. 33-40. Recuperado de: < <http://infosys.korea.ac.kr/PDF/JIEC/IE10/IE10-1-0033.pdf> > [Consulta: 13 marzo 2013]. ISSN: 1226-086X.

Anexos

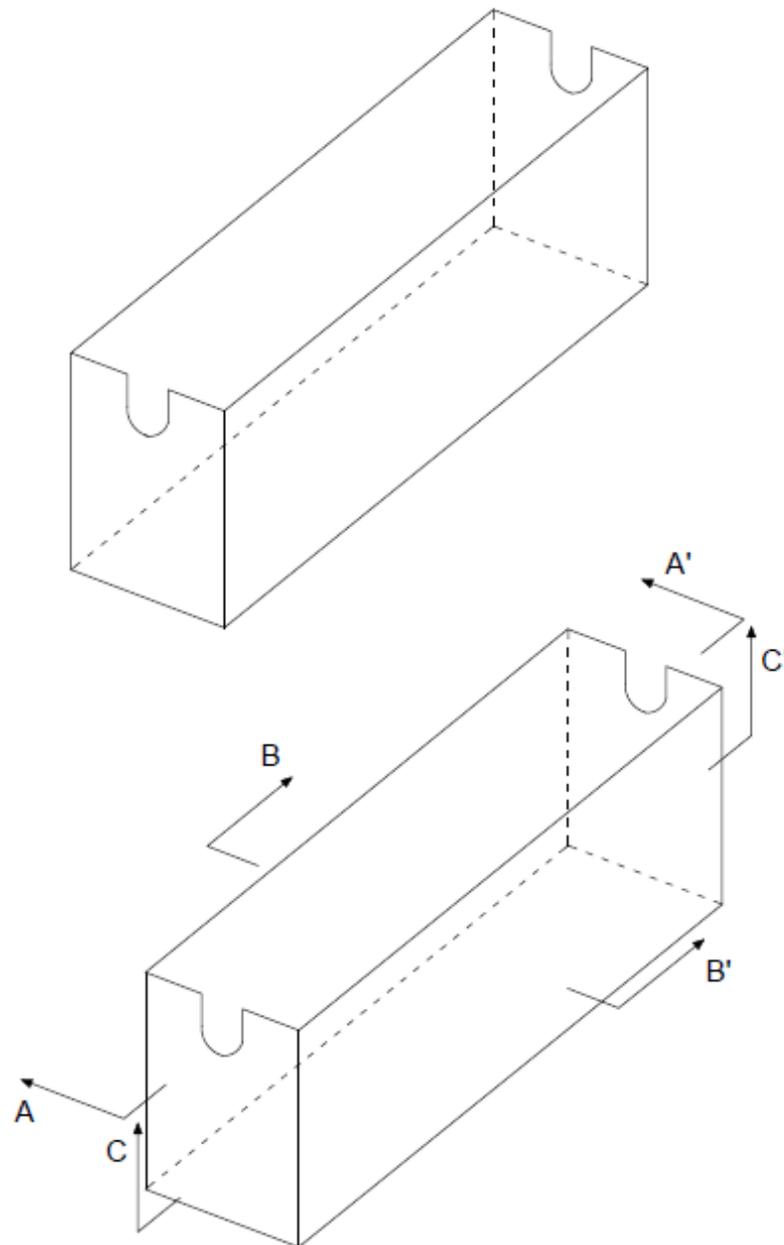
Los anexos se encuentran en formato digital en el Disco Compacto adjunto con el documento.

Anexo 1. Planos del Tanque

Anexo 2. Resultados Experimentales

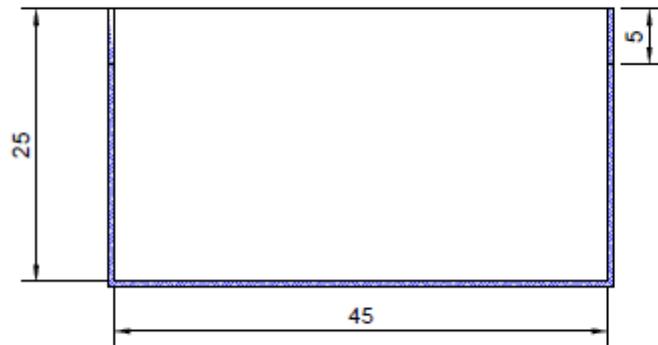
Anexo 1. Planos del Tanque

Tanque



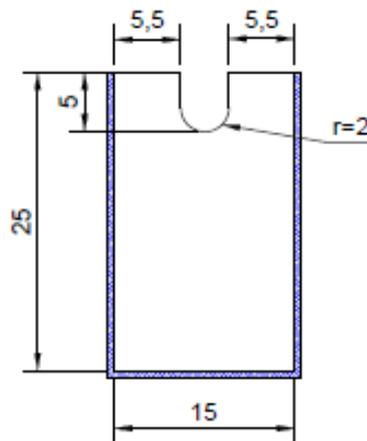
Dimensiones en cm

Corte AA'
Perfil Longitudinal



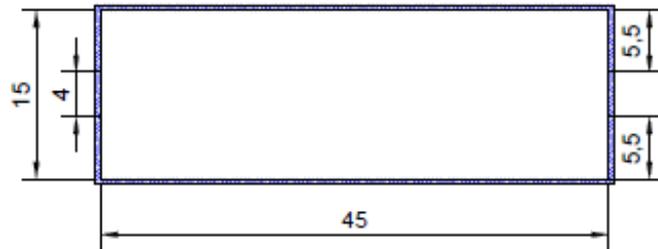
Dimensiones en cm

Corte BB'
Perfil Transversal



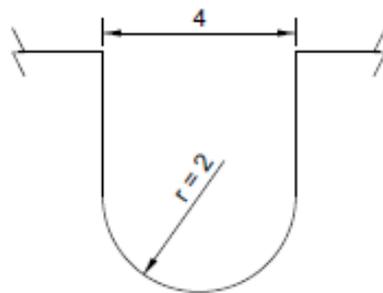
Dimensiones en cm

Corte CC'
Planta



Dimensiones en cm

Detalle Borde Lateral



Dimensiones en cm

Anexo 2. Resultados Experimentales

Anexo 2. Resultados Experimentales

AGUA CRUDA

FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 27-03-14

Tipo Muestra:

Afluente X

Efluente

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 15 min

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: ----- g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{94181,9} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93267,3} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{914,6} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{250}$$

$$A = \underline{91671,5} \text{ mg}$$

$$B = \underline{91494,4} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{708,4} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 5,87 μs a 25°C

pH: 7,34

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: <u>27-03-14</u>	Tipo Muestra: Afluente <u>X</u> Efluente _____	Parámetros Ensayo: Tiempo de Residencia: <u>15</u> min Dosis Contaminante: <u>1</u> ml/L Dosis TiO2: <u>-----</u> g/L
-------------------------------	---	---

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,03} = 0,0994 \quad \text{N}$

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

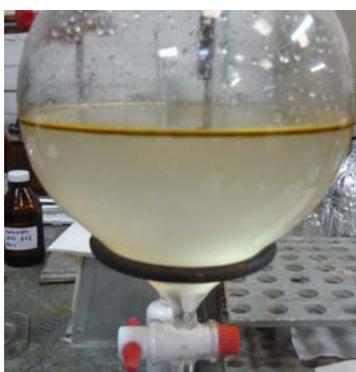
A: mL FAS Testigo
 B: mL FAS muestra
 M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,38	---
Control	1,00	0,73	517
Aceite Puro	0,05	0,00	---
Aceite Puro	0,05	0,00	---
Dilución del Tanque	0,50	0,35	1638
Dilución del Tanque	0,50	0,41	1543

Preparación de la muestra



Ensayo de Grasas y Aceites



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 31-03-14

Tipo Muestra:

Afluente X

Efluente _____

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

15 min

Dosis Contaminante:

1 ml/L

Dosis TiO₂:

----- g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{92592,0}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{91490,3}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{1101,7} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{250}{\quad}$$

$$A = \frac{93482,6}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93266,7}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{863,6} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,60 μs a 25°C

pH: 5,78

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 31-03-14

Tipo Muestra:

Afluente X

Efluente _____

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 15 min

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: ----- g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{4,9} = 0,102 \text{ N}$
--

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

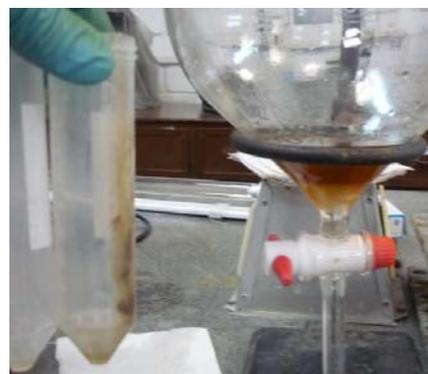
M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,41	---
Control	1,00	0,70	580
Dilución del Tanque	0,50	0,23	1927
Dilución del Tanque	0,50	0,30	1812

Preparación de la muestra



Ensayo de Grasas y Aceites



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 11-04-14

Tipo Muestra:

Afluente X

Efluente

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 15 min

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: ----- g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\text{ }}$$

$$A = \frac{86110,2}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85107,2}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{1003,0} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{250}{\text{ }}$$

$$A = \frac{93462,8}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93268,4}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{777,6} \text{ mg/L}$$

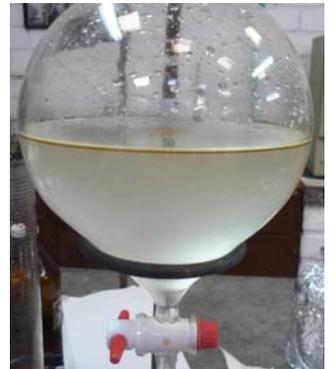
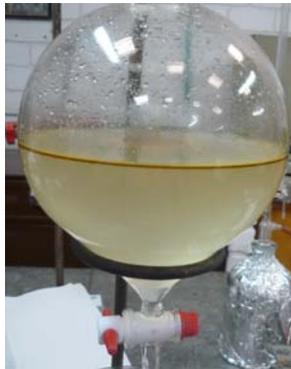
Conductividad: 3,72 μs a 25°C

pH: 7,44

Preparación de la muestra



Ensayo de Grasas y Aceites



AGUA TRATADA

FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 01-04-14

Tipo Muestra:

Afluyente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

1 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

0,5 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{85565,5}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85110,3}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{455,2} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{93586,5}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93271,4}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{315,1} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,95 μs a 25°C

pH: 6,25

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 01-04-14

Tipo Muestra:

Afluente _____

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

1 h

Dosis Contaminante:

1 ml/L

Dosis TiO₂:

0,5 g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,16} = 0,0969 \quad \text{N}$

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,36	---
Control	1,00	0,52	651
Ø1	0,50	0,96	620

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha:	<u>01-04-14</u>	Tipo Muestra:	Parámetros Ensayo:
	<u>02-04-14</u>	Afluente _____	Tiempo de Residencia: <u>1</u> h
		Efluente <u>X</u>	Dosis Contaminante: <u>1</u> mg/L
			Dosis TiO ₂ : <u>0,5</u> g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{1}$$

$$A = \frac{91926,5}{1} \text{ mg}$$

$$B = \frac{9149,5}{1} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{436,0} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{1}$$

$$A = \frac{93553,5}{1} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93264,8}{1} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{288,7} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 4,7 μs a 25°C

pH: 5,8

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha:	<u>01-04-14</u>	Tipo Muestra:	
	<u>02-04-14</u>	Afluyente _____	
		Efluente <u>X</u>	
		Parámetros Ensayo:	
		Tiempo de Residencia:	<u>1</u> h
		Dosis Contaminante:	<u>1</u> ml/L
		Dosis TiO ₂ :	<u>0,5</u> g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,16} = 0,0969 \quad N$
--

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

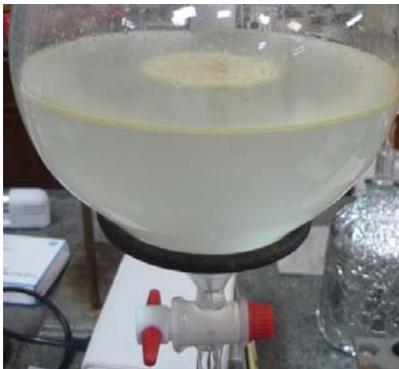
A: mL FAS Testigo
 B: mL FAS muestra
 M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,38	---
Control	1,00	0,77	473
Ø1	0,50	1,09	450
Ø2	0,50	0,91	729
Ø3	0,50	0,71	1039

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Ensayo de DQO



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 02-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 1 h

Dosis Contaminante: 1 mg/L

Dosis TiO₂: 0,5 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{1}$$

$$A = \frac{91922,7}{1} \text{ mg}$$

$$B = \frac{91488,5}{1} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{434,2} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{1}$$

$$A = \frac{93569,1}{1} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93268,4}{1} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{300,7} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 4,42 μs a 25°C

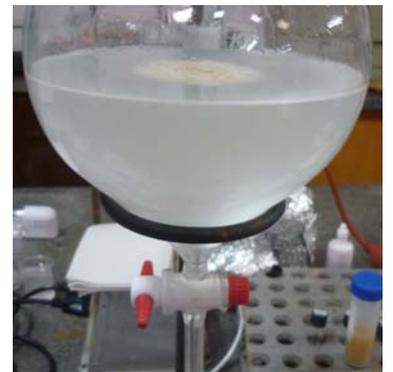
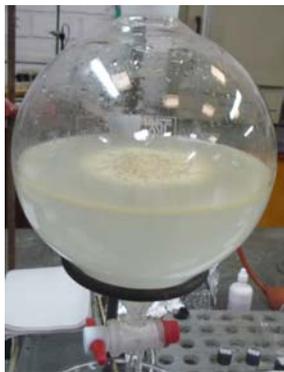
pH: 7,4

Proceso de tratamiento





Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 02-04-14
03-04-14

Tipo Muestra:
Afluente _____
Efluente X

Parámetros Ensayo:
Tiempo de Residencia: 1 h
Dosis Contaminante: 1 mg/L
Dosis TiO₂: 1 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]
B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85419,4} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85111,5} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{307,9} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]
B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{91723,0} \text{ mg}$$

$$B = \underline{91486,6} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{236,4} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 3,84 μs a 25°C

pH: 6,90

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha:	<u>02-04-14</u> <u>03-04-14</u>	Tipo Muestra:	
		Afluyente _____	Parámetros Ensayo:
		Efluyente <u>X</u>	Tiempo de Residencia: <u>1</u> h
			Dosis Contaminante: <u>1</u> ml/L
			Dosis TiO ₂ : <u>1</u> g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,09} = 0,0982 \text{ N}$
--

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo
 B: mL FAS muestra
 M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,40	---
Control	1,00	0,81	464
Ø1	0,50	0,89	802

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Ensayo de DQO



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 03-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

1 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

1 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93615,5} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93268,7} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{346,8} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85363,5} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85107,1} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{256,4} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 3,04 μs a 25°C

pH: 6,45

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 03-04-14

Tipo Muestra:

Afluyente

Efluyente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

1 h

Dosis Contaminante:

1 ml/L

Dosis TiO₂:

1 g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,12} = 0,0977 \text{ N}$
--

DQO [mg O₂/L] = $\frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$

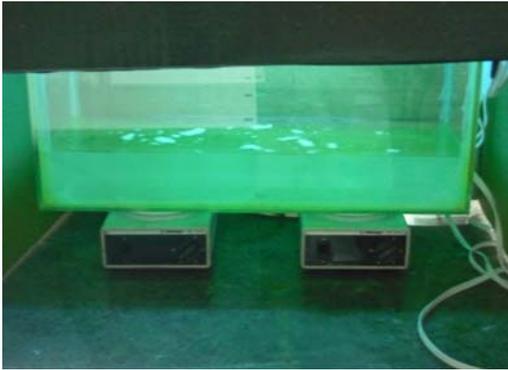
A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

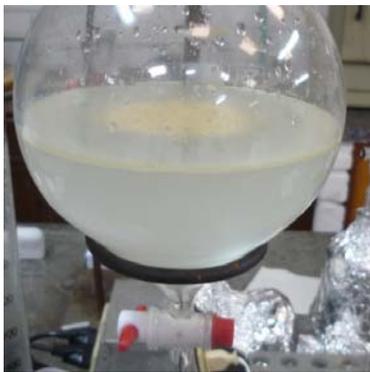
M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,45	---
Control	1,00	0,80	508
Ø1	0,50	1,01	688

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 03-04-14
04-04-14

Tipo Muestra:
Afluente _____
Efluente X

Parámetros Ensayo:
Tiempo de Residencia: 1 h
Dosis Contaminante: 1 mg/L
Dosis TiO₂: 1 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]
B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93551,2} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93265,7} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{285,5} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]
B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85326,4} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85111,6} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{214,8} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 3,43 μs a 25°C

pH: 6,80

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha:	<u>03-04-14</u> <u>04-04-14</u>	Tipo Muestra:	
		Afluyente _____	Parámetros Ensayo:
		Efluente <u>X</u>	Tiempo de Residencia: <u>1</u> h
			Dosis Contaminante: <u>1</u> ml/L
			Dosis TiO ₂ : <u>1</u> g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,12} = 0,0977 \text{ N}$
--

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

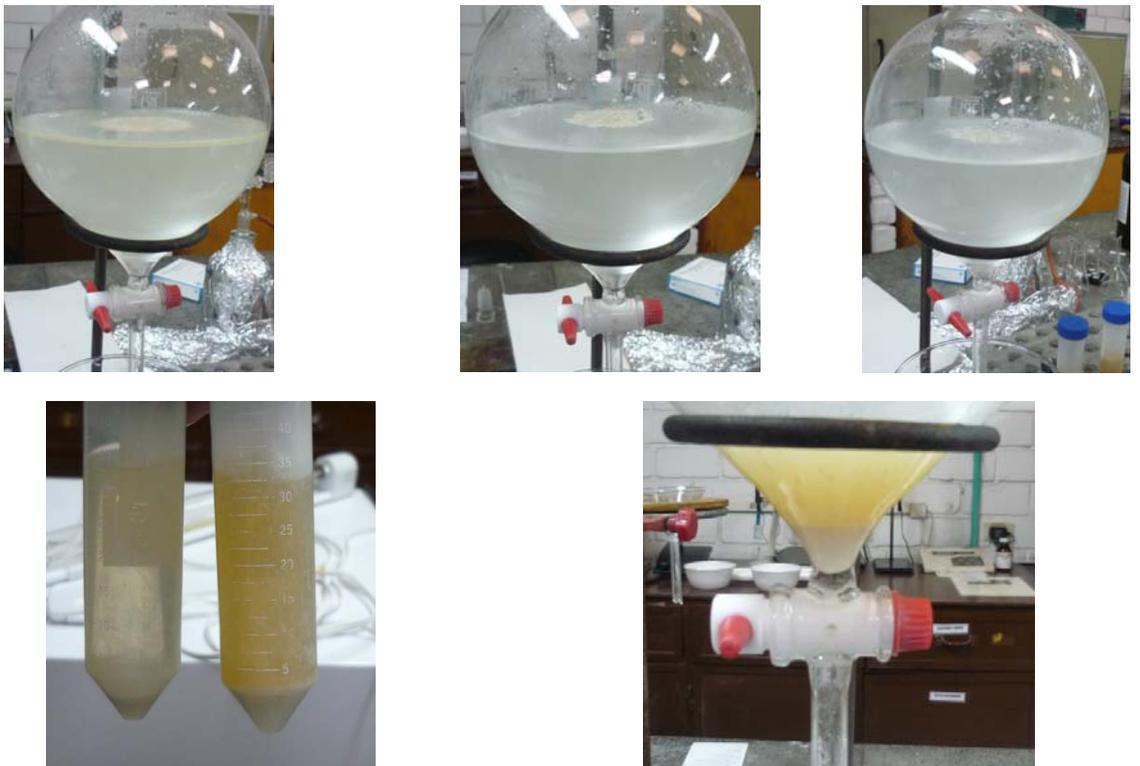
A: mL FAS Testigo
 B: mL FAS muestra
 M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,39	---
Control	1,00	0,80	461
Ø1	0,50	1,12	422
Ø2	0,50	1,00	609

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 04-04-14

Tipo Muestra:

Afluyente

Efluyente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

1 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

2 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93518,7} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93268,5} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{250,2} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85310,2} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85108,5} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{201,7} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 5,34 μs a 25°C

pH: 6,63

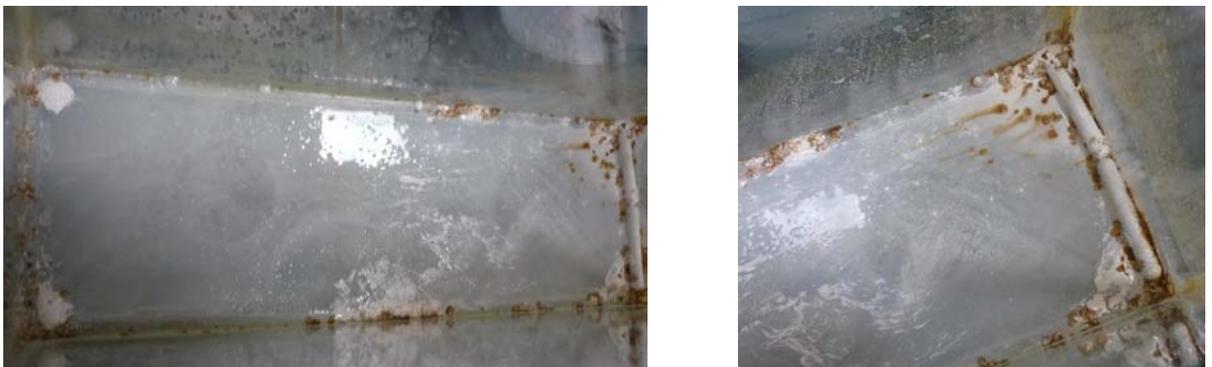
Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 07-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

1 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

2 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85230,3} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85112,5} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{117,8} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93370,8} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93268,6} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{102,2} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 4,84 μs a 25°C

pH: 6,99

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 07-04-14

Tipo Muestra:
Afluente
Efluente __X__

Parámetros Ensayo:
Tiempo de Residencia: 1 h
Dosis Contaminante: 1 ml/L
Dosis TiO₂: 2 g/L

Normalización FAS:

mL K ₂ Cr ₂ O ₇ x 0,10	=	$\frac{0,5}{5,14}$	=	0,0973	N
mL FAS					

DQO [mg O₂/L] = $\frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$

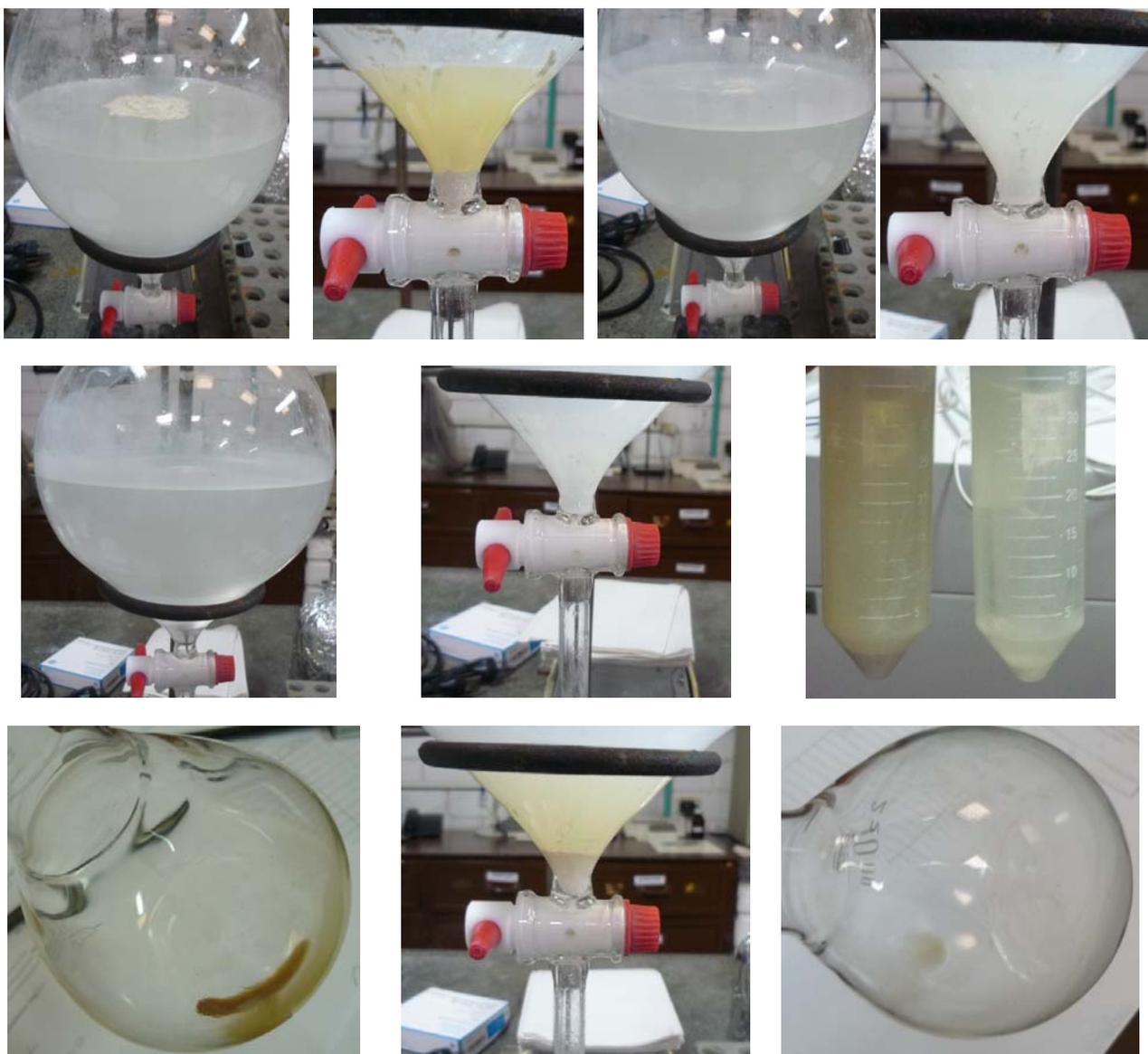
A: mL FAS Testigo
B: mL FAS muestra
M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,48	---
Control	1,00	0,87	475
Ø1	0,50	0,90	903

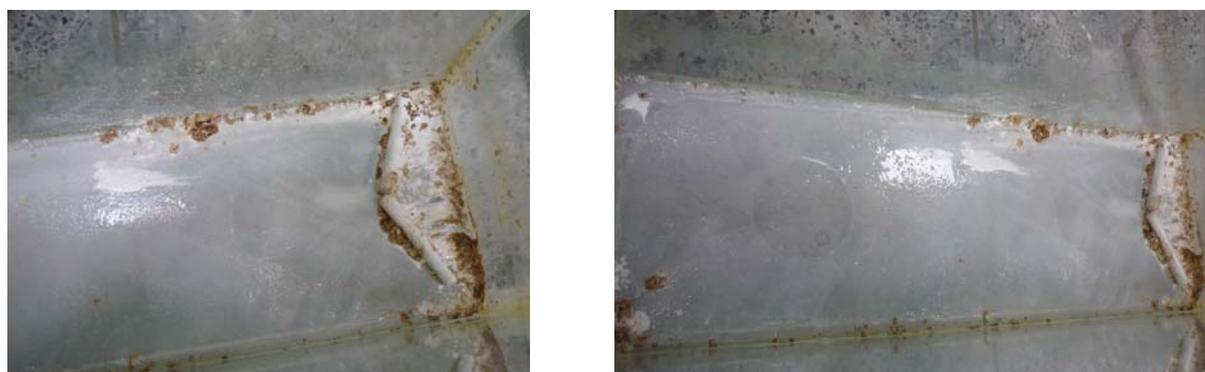
Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 07-04-14 **Tipo Muestra:** Afluyente
08-04-14 Efluente X

Parámetros Ensayo:
Tiempo de Residencia: 1 h
Dosis Contaminante: 1 mg/L
Dosis TiO₂: 2 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{85244,3}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85108,4}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{135,9} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{93381,5}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93266,2}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{115,3} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 4,46 μs a 25°C

pH: 6,48

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha:	<u>07-04-14</u> <u>08-04-14</u>	Tipo Muestra:	
		Afluyente _____	Parámetros Ensayo:
		Efluyente <u>X</u>	Tiempo de Residencia: <u>1</u> h
			Dosis Contaminante: <u>1</u> ml/L
			Dosis TiO ₂ : <u>2</u> g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,14} = 0,0973 \quad \text{N}$

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo
 B: mL FAS muestra
 M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,46	---
Control	1,00	0,75	553
Ø1	0,50	0,96	778
Ø2	0,50	1,04	654
Ø3	0,50	1,20	405

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 08-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 mg/L

Dosis TiO₂: 0,5 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{85574,0}{\quad} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85108,6}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{465,4} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\quad}$$

$$A = \frac{93574,8}{\quad} \text{ mg}$$

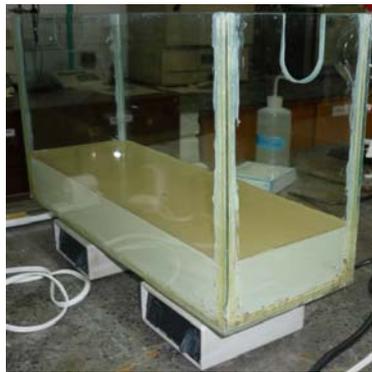
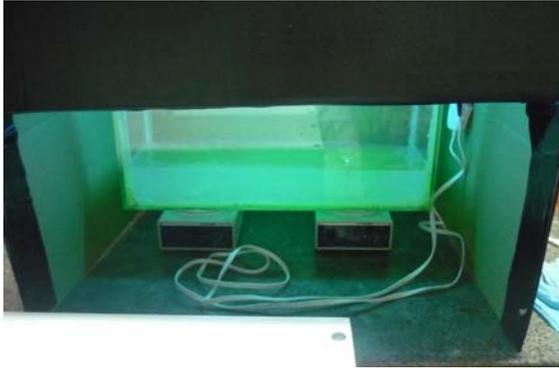
$$B = \frac{93268,6}{\quad} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{306,2} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 4,65 μs a 25°C

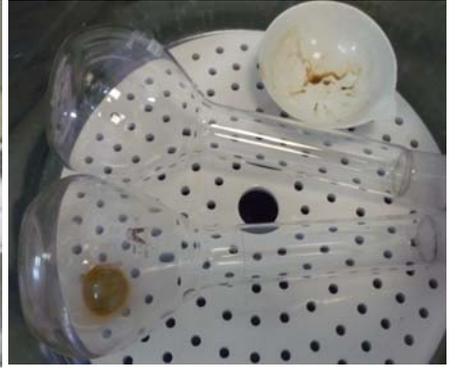
pH: 6,02

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites





Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 09-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 mg/L

Dosis TiO₂: 0,5 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\text{ }}$$

$$A = \frac{93497,1}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93268,5}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{228,6} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\text{ }}$$

$$A = \frac{85289,5}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85108,1}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{181,4} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,52 μs a 25°C

pH: 5,88

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 09-04-14

Tipo Muestra:

Afluente _____

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: 0,5 g/L

Normalización FAS:

mL K ₂ Cr ₂ O ₇ x 0,10	=	$\frac{0,5}{5,15}$	=	0,0971	N
mL FAS					

$$DQO \text{ [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,45	---
Control	1.00	0,82	489
Ø1	0,50	0,79	1025
Ø2	0,50	0,66	1227
Ø3	0,50	0,78	1041

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Ensayo de DQO



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 10-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 mg/L

Dosis TiO₂: 0,5 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\text{ }}$$

$$A = \frac{93805,5}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93267,5}{\text{ }} \text{ mg}$$

Grasas y Aceites [mg/L] = 538,0 mg/L

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{\text{ }}$$

$$A = \frac{85463,5}{\text{ }} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85115,0}{\text{ }} \text{ mg}$$

Hidrocarburos [mg/L] = 348,5 mg/L

Conductividad: 4,99 μs a 25°C

pH: 6,00

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 10-04-14

Tipo Muestra:

Afluente _____

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 ml/L

Dosis TiO₂:

0,5 g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,16} = 0,0969 \quad \text{N}$

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

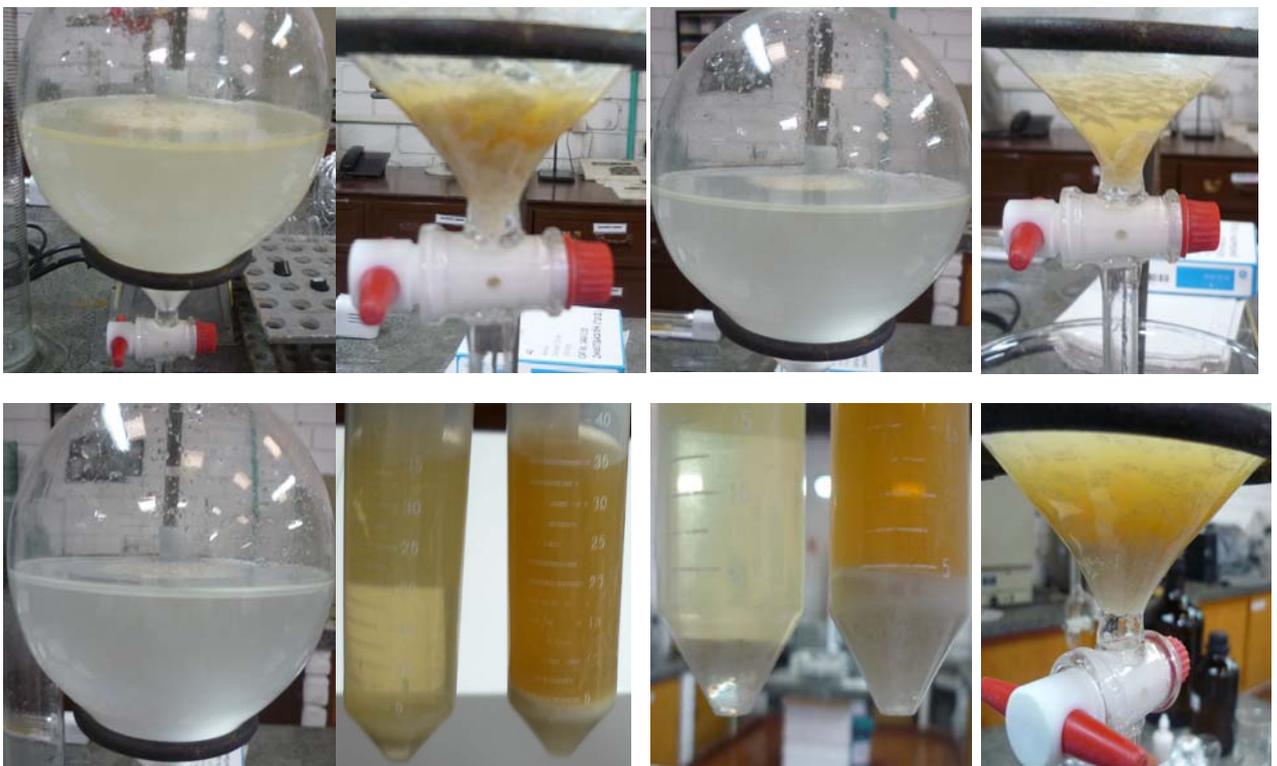
M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,45	---
Control	1,00	0,82	488
Ø1	0,50	0,60	1318

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 22-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 mg/L

Dosis TiO₂: 1 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93504,1} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93268,5} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{235,6} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85293,0} \text{ mg}$$

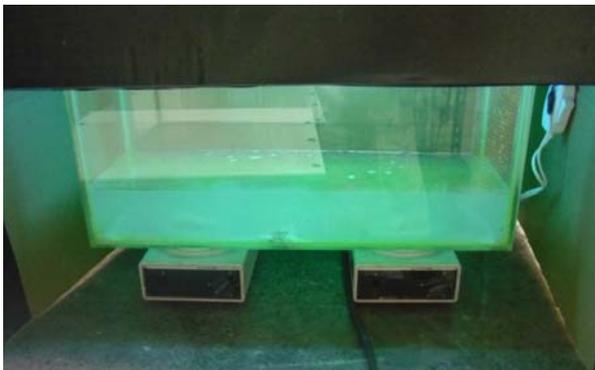
$$B = \underline{85110,4} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{182,6} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 11,57 μs a 25°C

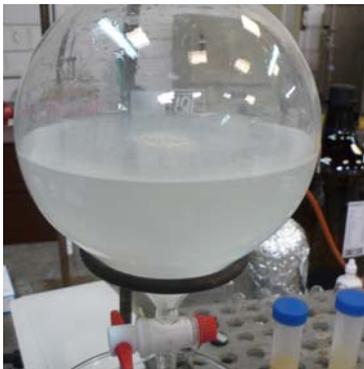
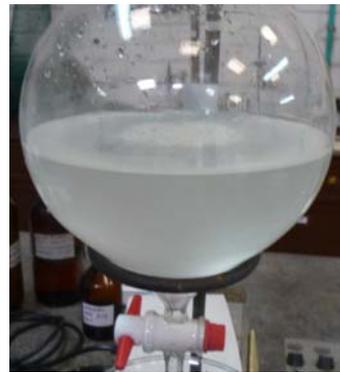
pH: 6,82

Proceso de tratamiento





Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 23-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

1 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85324,5} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85110,5} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{214,0} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93425,6} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93267,9} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{157,7} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,89 μs a 25°C

pH: 6,75

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 23-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: 1 g/L

Normalización FAS:

$\frac{\text{mL K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 0,10}{\text{mL FAS}} = \frac{0,5}{5,24} = 0,0954 \text{ N}$
--

$$\text{DQO [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

M: Molaridad FAS

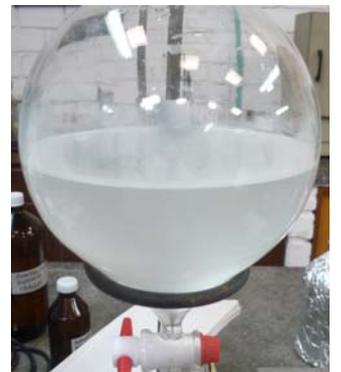
Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,45	---
Control	1,00	0,66	603
Ø1	0,50	1,01	672
Ø2	0,50	0,84	931
Ø3	0,50	0,75	1069

Proceso de tratamiento





Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 24-04-14

Tipo Muestra:

Afluyente

Efluyente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

1 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93740,5} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93269,6} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{470,9} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85415,7} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85108,8} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{306,9} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,46 μs a 25°C

pH: 6,76

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 24-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: 1 g/L

Normalización FAS:

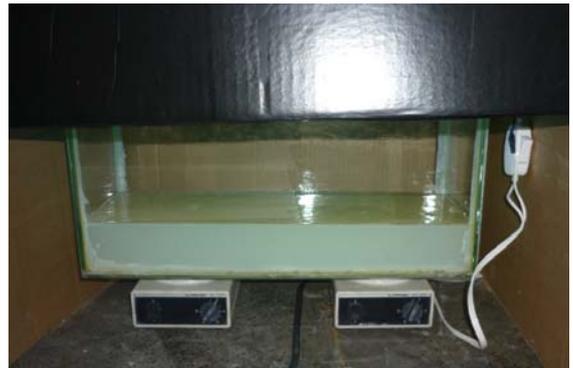
mL K ₂ Cr ₂ O ₇ x 0,10	=	$\frac{0,5}{5,3}$	=	0,0943	N
mL FAS					

$$DQO [mg O_2/L] = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{mL \text{ muestra}}$$

A: mL FAS Testigo
 B: mL FAS muestra
 M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,46	---
Control	1,00	0,80	498
Ø1	0,50	0,92	815

Proceso de tratamiento





Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 25-04-14

Tipo Muestra:

Afluente _____

Efluente __X__

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

2 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{1}$$

$$A = \frac{85213,8}{1} \text{ mg}$$

$$B = \frac{85108,8}{1} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{105,0} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \frac{1000}{1}$$

$$A = \frac{93348,6}{1} \text{ mg}$$

$$B = \frac{93267,7}{1} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{80,9} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,24 μs a 25°C

pH: 6,53

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 25-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: 2 g/L

Normalización FAS:

mL K ₂ Cr ₂ O ₇ x 0,10	=	$\frac{0,5}{5,28}$	=	0,0947	N
mL FAS					

$$DQO [mg O_2/L] = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{mL \text{ muestra}}$$

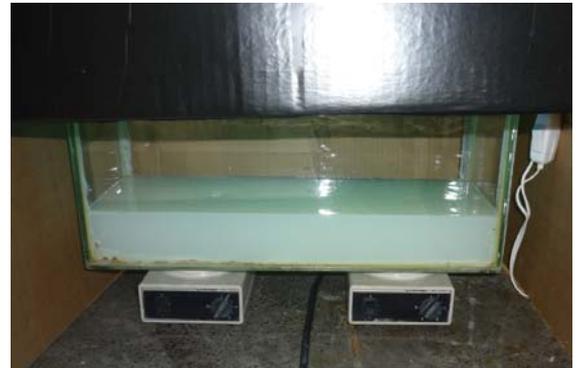
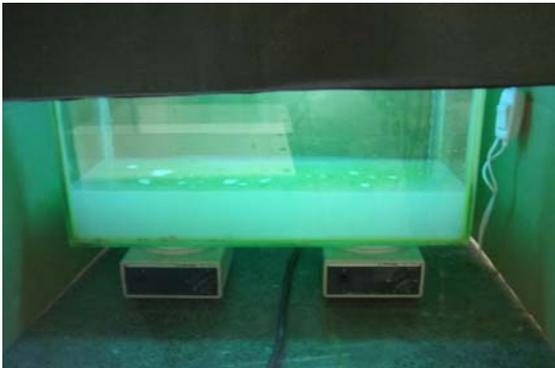
A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,46	---
Control	1,00	0,84	470
Ø1	0,50	1,17	439
Ø2	0,50	1,07	591

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 29-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

2 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93420,6} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93266,8} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{153,8} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85221,2} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85106,6} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{114,6} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 6,21 μs a 25°C

pH: 6,79

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 29-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 ml/L

Dosis TiO₂:

2 g/L

Normalización FAS:

mL K ₂ Cr ₂ O ₇ x 0,10	=	$\frac{0,5}{5,32}$	=	0,094	N
mL FAS					

$$DQO \text{ [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,48	---
Control	1,00	0,77	534
Ø1	0,50	1,12	541

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque



FORMATO DE CÁLCULO DE GRASAS Y ACEITES (GyA) E HIDROCARBUROS

Fecha: 30-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia:

4 h

Dosis Contaminante:

1 mg/L

Dosis TiO₂:

2 g/L

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{93466,0} \text{ mg}$$

$$B = \underline{93265,2} \text{ mg}$$

$$\text{Grasas y Aceites [mg/L]} = \boxed{200,8} \text{ mg/L}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \frac{(A-B) \times 1000}{\text{mL muestra}}$$

A: Masa Frasco + Residuo [mg]

B: Masa Frasco + Seco Vacío [mg]

$$\text{mL muestra} = \underline{1000}$$

$$A = \underline{85259,0} \text{ mg}$$

$$B = \underline{85106,5} \text{ mg}$$

$$\text{Hidrocarburos [mg/L]} = \boxed{152,5} \text{ mg/L}$$

Conductividad: 5,60 μs a 25°C

pH: 6,91

FORMATO DE CÁLCULO DE DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Fecha: 30-04-14

Tipo Muestra:

Afluente

Efluente X

Parámetros Ensayo:

Tiempo de Residencia: 4 h

Dosis Contaminante: 1 ml/L

Dosis TiO₂: 2 g/L

Normalización FAS:

mL K ₂ Cr ₂ O ₇ x 0,10	=	$\frac{0,5}{5,28}$	=	0,0947	N
mL FAS					

$$DQO \text{ [mg O}_2\text{/L]} = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{\text{mL muestra}}$$

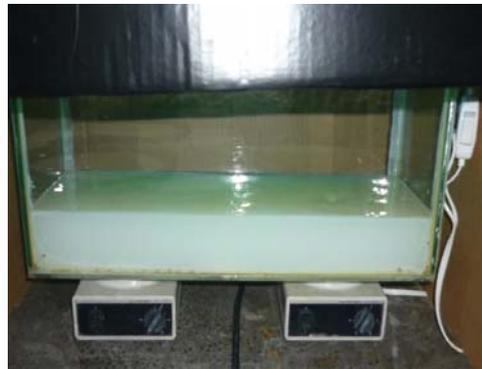
A: mL FAS Testigo

B: mL FAS muestra

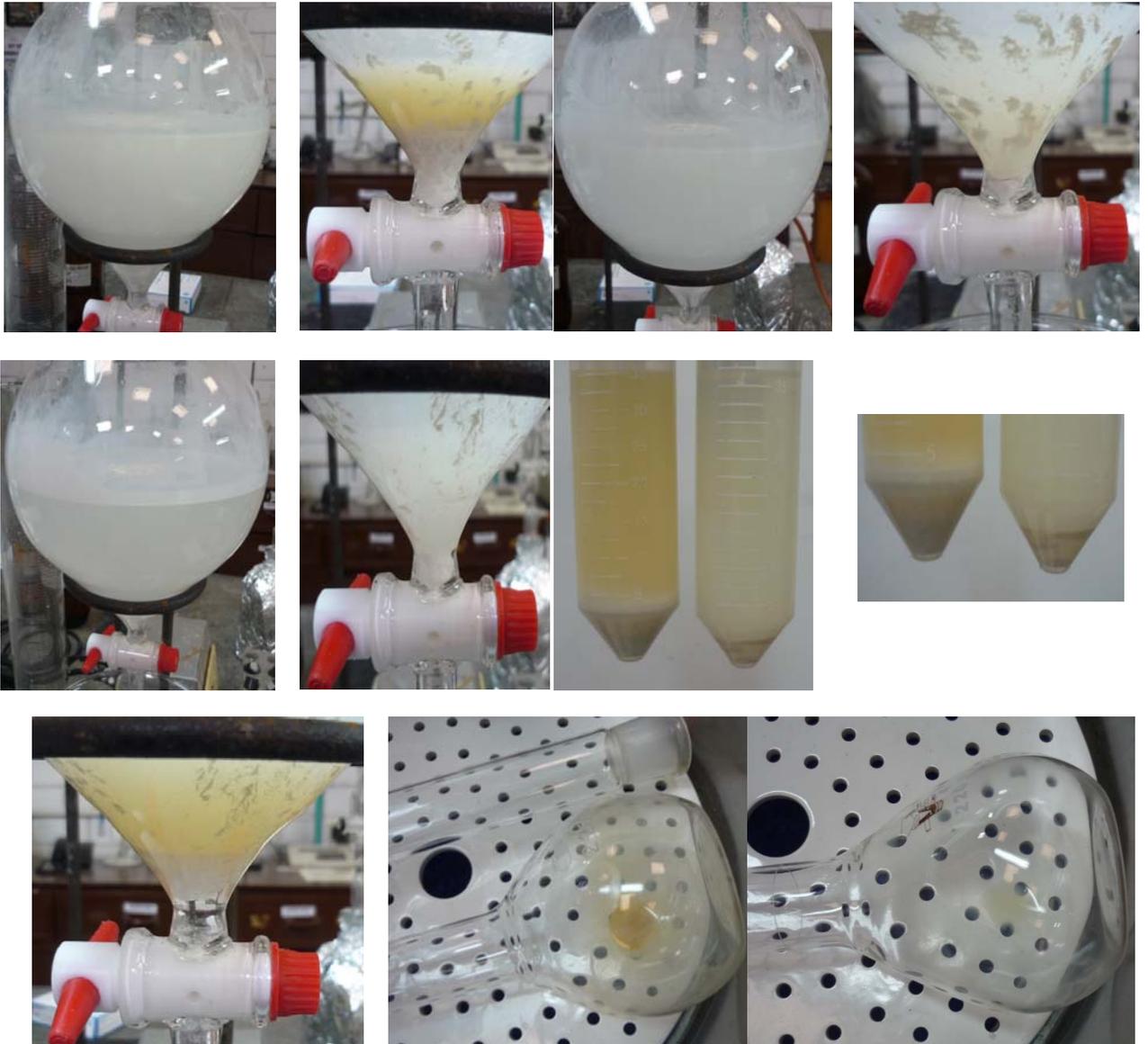
M: Molaridad FAS

Muestra Ensayada	mL Muestra	mL FAS	DQO muestra
Testigo		1,45	---
Control	1,00	0,82	477
Ø1	0,50	0,99	697

Proceso de tratamiento



Ensayo de Grasas y Aceites



Residuo de lodos en el tanque

