
PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES

Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter

1. INTRODUCCIÓN

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

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1]. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior del efluente tratado. En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs [2-6] se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores [3, 7-8], quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

El cuadro que sigue da un listado de las TAOs, clasificadas en procesos **no fotoquímicos** y **procesos fotoquímicos**.

<i>Cuadro I: Las Tecnologías avanzadas de oxidación.</i>	
<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica - Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre las TAOs, como el tratamiento con barreras permeables reactivas de Fe metálico (Fe cerovalente) [9-10] y la oxidación con K_2FeO_4 (Fe(VI)) [11]. Sin embargo, en este capítulo nos referiremos sólo a aquellas tecnologías que involucran principalmente al radical HO^\bullet .

El siguiente cuadro resume las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales.

<i>Cuadro II: Ventajas de las Tecnologías avanzadas de oxidación.</i>
<ul style="list-style-type: none"> • No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente. • Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica. • Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición. • Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. • Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb). • No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración. • Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección. • Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada. • En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración). • Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico. • Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Las TAOs 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 [12].

¿Cuál es la explicación de la eficiencia de estas técnicas? Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO^\bullet . Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar **virtualmente a todos** los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La Tabla I, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO^\bullet es el oxidante más enérgico. En la Tabla II se puede observar la gran diferencia

en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

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

Tabla I. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [2].

<i>Compuesto</i>	HO^\bullet	O_3
Alquenos clorados	10^9-10^{11}	$10^{-1}-10^{-3}$
Fenoles	10^9-10^{10}	10^3
Aromáticos	10^8-10^{10}	$1-10^2$
Cetonas	10^9-10^{10}	1
Alcoholes	10^8-10^9	$10^{-2}-1$
Alcanos	10^6-10^9	10^{-2}

Tabla II. Constantes de velocidad (k en $L mol^{-1} s^{-1}$) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [5].

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

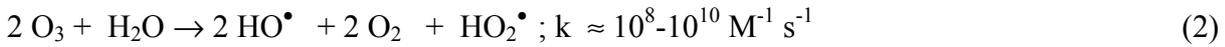
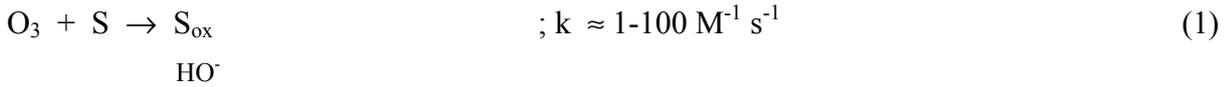
2. TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICAS

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

2.1. Ozonización en medio alcalino

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, ecuación (1), o de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva), ecuación (2) [3, 8, 13-14]:

¹ Los potenciales dados en este capítulo están referidos al electrodo normal de hidrógeno.



Las constantes de velocidad con compuestos orgánicos difieren mucho para ambos tipos de procesos, tal como se ha mostrado en la Tabla II. La primera reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono; ejemplos de ello son los compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos. La segunda reacción puede iniciarse de distintos modos, con especies tales como HO^\bullet , HO_2^\bullet , HCOO^- , Fe^{2+} o sustancias húmicas. Por lo tanto, en principio, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos. La Figura 1 muestra un esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido [8].

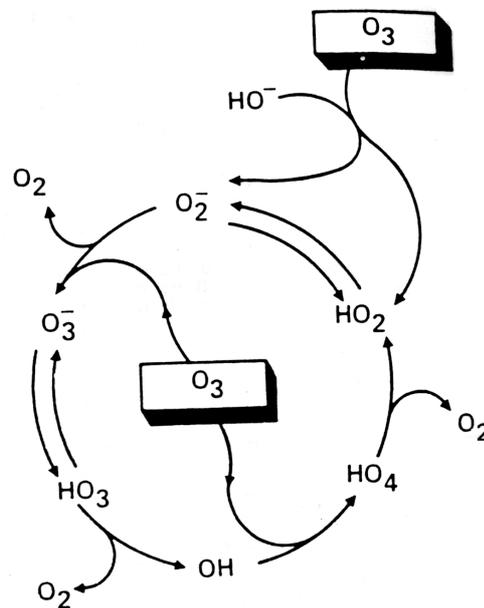


Figura 1. Esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido [8].

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

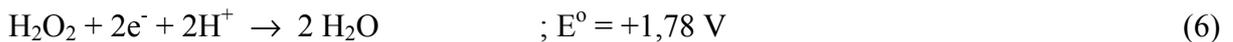
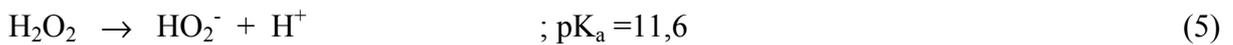


El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de aguas potables. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. Se ha empleado con éxito en la decoloración de caolín y de pulpa de celulosa y, en general,

como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. El ozono se transforma sólo en O_2 y H_2O , y el método no es tan tóxico como otros tratamientos convencionales que usan Cl_2 o ácido crómico. Como los compuestos orgánicos tratados con este reactivo producen aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, la ozonización es un buen pretratamiento para procesos biológicos, y versátil para técnicas combinadas. No produce trihalometanos (THM) u otros compuestos clorados, uno de los principales problemas de otros tratamientos como la cloración o el óxido de cloro. El ozono puede producirse fácilmente *in situ* por descarga eléctrica en corriente de aire, y no deja olores ni gustos residuales. En contraposición con los beneficios anteriores y desde el punto de vista operacional y de ingeniería, el uso de ozono no es trivial como el uso de un oxidante totalmente miscible con el agua, como el peróxido de hidrógeno, puesto que involucra procesos de transferencia de la molécula gaseosa a la fase acuosa, existiendo entonces limitaciones de transferencia de masa [15]. Por ello, el proceso requiere eficiente agitación, haciendo necesario el uso de difusores, mezcladores en línea, venturitis y torres de contacto. Este aspecto agrega altos costos de inversión a su utilización. Para la destrucción completa de un compuesto se necesita, además, una relación molar bastante alta de O_3 a contaminante (mayor que 5:1), con el consiguiente aumento de costos. Como hemos dicho, en algunos casos el método no conduce a mineralización completa. No permite trabajar a temperaturas muy altas, ya que el burbujeo del gas puede volatilizar compuestos iniciales o intermedios. El tratamiento no tiene propiedades de desinfección residuales. Como las aguas tratadas no deben contener ozono residual, deben introducirse desgasadores finales en el circuito, aumentando más aún el costo del proceso.

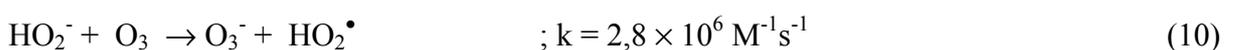
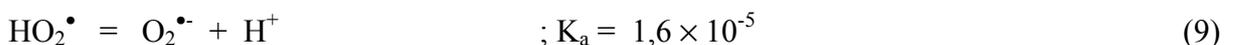
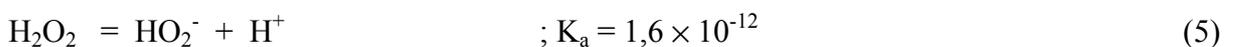
2.2. Ozono/ H_2O_2

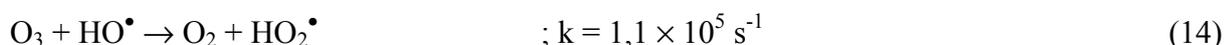
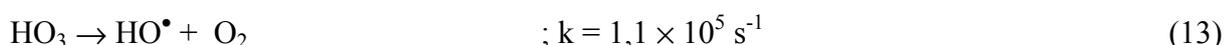
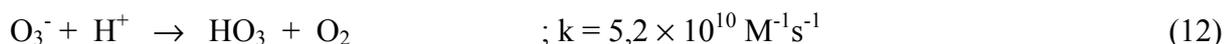
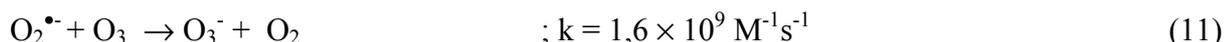
La ozonización transforma los contaminantes en compuestos más simples, más refractarios al reactivo. Se logra una mejoría agregando agua oxigenada [16]. El H_2O_2 es un ácido débil, un poderoso oxidante y un compuesto inestable, que dismuta con una velocidad máxima al pH de su pK_a :



El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO^\bullet con los compuestos orgánicos.

El H_2O_2 puede iniciar la descomposición de O_3 por transferencia de electrones [3]. La reacción genera HO^\bullet consumiendo H_2O_2 y O_3 , ecuación (8), a través de un mecanismo en cadena mostrado en las Ecuaciones (5) y (9) a (15):





El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8; la relación molar óptima $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ es $\cong 2:1$. El proceso se acelera a pH alcalino, como se deduce de los pre-equilibrios (5) y (9) [8].

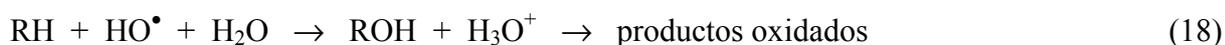
El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos organoclorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas [17]. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales.

Bellamy y colaboradores [18] trataron con esta mezcla aguas subterráneas contaminadas con percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), trans-1,2-dicloroetileno (DCE) y tetracloruro de carbono (CTC). La mejor relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ fue de 0,5, y la velocidad de remoción (que respondía a una cinética de 1er. orden) siguió el orden $\text{PCE} < \text{TCE} < \text{DCE}$. Karimi y otros (1997) [19] lograron reducir niveles iniciales de hasta 447 $\mu\text{g/L}$ de TCE y 163 $\mu\text{g/L}$ de PCE en una planta de tratamiento de agua en Los Ángeles (EEUU), alcanzando niveles inferiores al límite impuesto por la legislación local (5 $\mu\text{g/L}$).

Ormad y otros [20] usaron la mezcla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ para tratar aguas residuales de la producción de los plaguicidas dificol y tetradifon, que contenían además clorobencenos, DDT y otros compuestos organoclorados. La oxidación se realizó usando la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 0,5, pH 9,4 y hasta 1,5 g de O_3/g TOC inicial. Con elevadas dosis de ozono, se logró la remoción de varios compuestos presentes en la muestra original; sin embargo, no pudo eliminarse totalmente la carga orgánica original, y se detectó la formación de numerosos subproductos hidroxilados residuales.

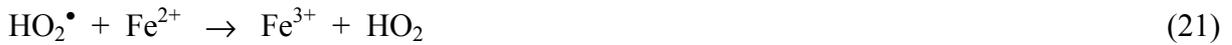
2.3. Reactivo de Fenton

Los conocidos ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos[21]. Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO^{\bullet} [3, 22] por la reacción (16). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica:



A $\text{pH} < 3$, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone H_2O_2 en O_2 y H_2O a través de un mecanismo en cadena [23-26]:

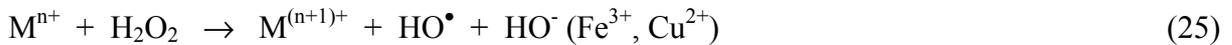




El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de HO^\bullet , pero un exceso de iones Fe^{2+} , puede atraparlos (reacción (17)), al igual que los halógenos, el mismo H_2O_2 o el radical perhidroxilo [27]:



Actualmente se cree que otras especies, de Fe(IV) o Fe(V) (como FeO^{3+} y complejos de ferrilo), son en realidad los agentes activos del proceso [23-25] y [28-29]. En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es pequeña con relación a la de Fe^{3+} , ya que la reacción (20) es más lenta que la (16) [23]. Ambos radicales, el HO^\bullet y el HO_2^\bullet reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo es menos reactivo. La constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es alta, y el Fe(II) se oxida a Fe(III) en segundos o minutos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la destrucción de residuos por el reactivo de Fenton es simplemente un proceso catalizado por Fe(III)- H_2O_2 , y que el reactivo de Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Por ello, estas reacciones ocurren también con iones metálicos de transición como el Fe(III) o el Cu(II), y se las conoce como reacciones tipo Fenton:



El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del Fe. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe(II); como contrapartida, las sales de Fe(III) producen una concentración estacionaria de Fe(II). Se debe usar aquí también un pH menor que 2.8.

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y los compuestos organoclorados [30]. Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO [31]. También se ha aplicado exitosamente el reactivo de Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables [25].

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo [30]. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H_2O_2 , es decir, necesita una alta concentración de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de HO^\bullet , como se ha mencionado, de acuerdo con las ecuaciones (17), (23) y (24).

A $\text{pH} > 5$ se genera Fe(III) particulado; si bien se generan así barros que obligan a su posterior gestión, es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante para eliminar el hierro remanente.

Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /substrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO^\bullet . La relación peróxido/ Fe /compuesto puede ser mantenida por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción.

En el laboratorio, el agregado del metal se realiza tradicionalmente en forma de sales ferrosas puras, pero en escalas mayores el uso de éstas se vuelve prohibitivamente caro, y normalmente se usa $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que contiene 20% de hierro activo. Se han usado otros compuestos de hierro, incluyendo sólidos como la goetita, por ejemplo, en la destrucción de tricloroetileno [32]. No se logra en estos casos, por lo general, la mineralización completa; se forman intermediarios resistentes al tratamiento, (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el HO^\bullet , y predomina la reacción improductiva (17). A veces, como muestra la Figura 2, pueden formarse productos más tóxicos que los iniciales, como quinonas, cuya presencia debe controlarse cuidadosamente.

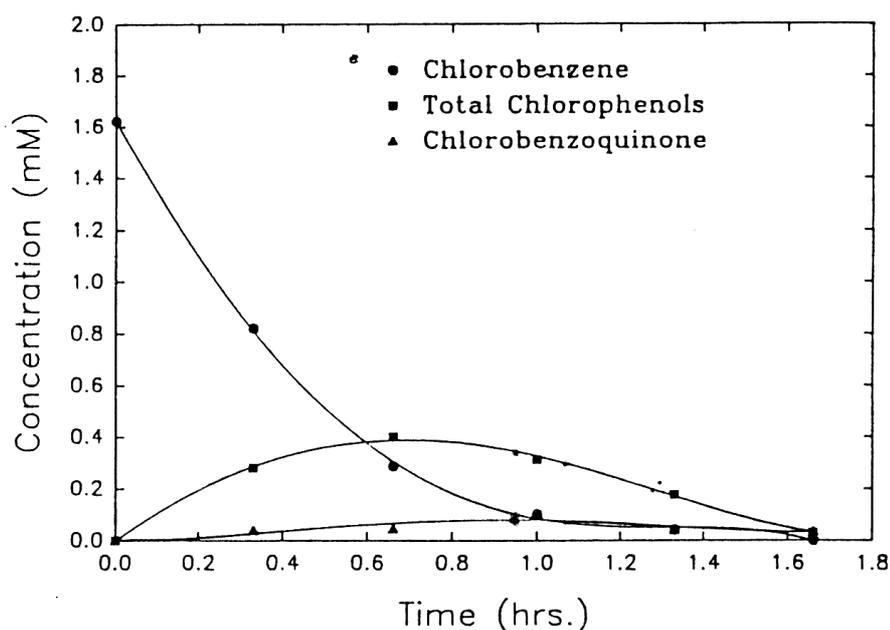


Figura 2. Oxidación de clorobenceno con el reactivo de Fenton. Condiciones iniciales: $[\text{Fe}^{2+}] = 5.0 \text{ mM}$; $\text{pH} 3.0$ [33].

Recientemente, Rivas y colaboradores [34] estudiaron la oxidación con el reactivo de Fenton de ácido p-hidroxibenzoico (pHB), un contaminante común en efluentes de la industria de alimentos. Se estableció una relación molar óptima $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pHB}$ de alrededor de $5 \times 10^{-3}/2.65/1 \times 10^{-2}$. El agregado de alcohol terbutílico, un atrapador de HO^\bullet , influye poco en el proceso, lo que sugiere la participación de otros radicales, como se señaló más arriba. La formación de fenol, catecol, hidroquinona y trihidroxibenceno sugieren un mecanismo de degradación vía descarboxilación.

También pueden destruirse con el reactivo de Fenton ácido fórmico, fenol, 2,4-diclorofenol, 4-clorofenol y nitrobenzono [35]. El tratamiento oxidativo hace disminuir

apreciablemente la carga orgánica original, aumentando la biodegradabilidad. Usando diferentes relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/4\text{-clorofenol}$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, se pudo concluir que la primera regula la extensión de la destrucción del compuesto, mientras que la segunda controla la cinética de destrucción.

2.4. Oxidación electroquímica

La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados [36], en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de HO^\bullet , que oxida luego la materia orgánica:

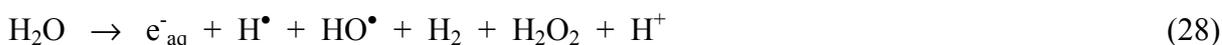


La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe(II), y el proceso se conoce como **electro-Fenton**. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe, que provee cantidades estequiométricas de Fe para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como **peroxicoagulación**. Por ejemplo, la degradación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

2.5. Radiólisis γ y procesos 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 [37]. Se puede usar rayos γ (Gammacell, ^{60}Co) [38], rayos X o aceleradores de haz de electrones como los de tipo Van-de-Graaf o los lineales (LINAC) [39].

Cuando el haz de electrones penetra en el agua, los electrones pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de H_2O , y se generan especies reactivas:



Las tres primeras especies son los productos primarios de la radiólisis del agua. Los e^-_{aq} y los H^\bullet son reductores fuertes, que atacan a la materia orgánica por mecanismos diferentes: mientras que e^-_{aq} produce abstracción de átomos de halógeno ($E^\circ = 2,77 \text{ V}$), H^\bullet produce adición o abstracción de hidrógeno. Por su parte, el HO^\bullet actúa como oxidante, como en otras TAOs.

El método es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (en inglés, VOCs) y semivolátiles (SVOCs) en aguas subterráneas, residuales, potables y lixiviados. Ataca principalmente a compuestos halogenados como los bifenilos policlorados (en inglés, PCBs), difícilmente oxidables y atacables por HO^\bullet [38]. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a productos de menor peso molecular. El método no genera residuos, barros u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos como las dioxinas. Como contrapartida, si las dosis de radiación son bajas, se pueden formar aldehídos, ácidos orgánicos y SVOCs resistentes. El proceso requiere alto consumo eléctrico, no es efectivo económicamente para concentraciones altas de contaminantes y, por lo tanto, es

un método relativamente caro. Se encuentra en etapa de planta piloto pero se prevé una implementación comercial cercana. La combinación con ozono aumenta su eficiencia, debido a la rápida formación de especies reactivas adicionales. En un contexto relacionado, existen algunas plantas de irradiación de barros cloacales con radiación γ (^{60}Co), cuyo objetivo esencial es la desinfección de los mismos para permitir su uso agrícola.

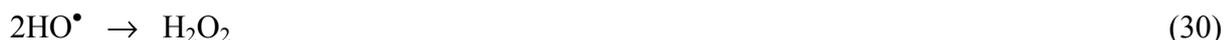
2.6. Plasma no térmico

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia que contiene iones y electrones libres (*gas eléctrico*). El plasma puede generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía; la energía de los electrones en el plasma es de unos 10 eV, lo que equivale a temperaturas elevadas. Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes, como $\text{O}(^3\text{P})$, HO^\bullet , N , H , NH , CH , O_3 , $\text{O}_2(^1\Delta)$, los propios electrones de plasma, etc. La presencia de estas especies permite la utilización del método en múltiples aplicaciones: remoción de SO_x y NO_x de gases de escape, descomposición de hidrocarburos alifáticos y alifáticos halogenados, tratamiento de gases de salida industriales y de incineradores, tratamiento de VOCs en suelos y aguas subterráneas (previa transferencia a la fase vapor por bombeo), tratamiento de sólidos contaminados con VOCs (previa aplicación de calor y fluidización en un gas inerte), etc. [40].

La técnica no genera subproductos tóxicos, como dioxinas o furanos, opera a presiones y temperaturas cercanas a la ambiente, no requiere combustible (minimiza residuos secundarios), y puede eliminar simultáneamente orgánicos peligrosos y emisiones del tipo SO_x/NO_x . No requiere catalizadores. Existen facilidades a gran escala en Europa que usan generadores de plasma de distintos tipos: de barrera dieléctrica, corona pulsado, de lecho electrificado empaquetado, de haces de electrones, etc. [40].

2.7. Descarga electrohidráulica - Ultrasonido

Esta tecnología usa ultrasonido de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), y se aprovecha la **cavitación electrohidráulica**, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 barios en el centro de las burbujas colapsadas) [3]. La degradación de materia orgánica por sonólisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de H_2O supercrítica (véase 2.8), pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por la reacción térmica (29), o por las reacciones (31)-(33) en presencia de oxígeno. La reacción (30) muestra la formación de peróxido de hidrógeno que, junto con el HO^\bullet , es un oxidante útil.



La técnica es económicamente competitiva y simple, y la degradación se completa en tiempos breves (minutos a horas) [41]. El método es muy bueno para tratar sustratos volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes. Se aplicó para abstraer el cloro de clorobenceno y m-diclorobenceno, para descomponer hidrocarburos alifáticos y alifáticos clorados (CCl_4 , CHCl_3), para degradar p-nitrofenol, TNT,

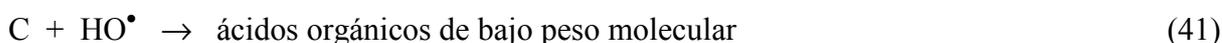
para descomponer y decolorar colorantes azo, para degradar Tritón X-100 y surfactantes relacionados, para descomponer totalmente H₂S, paratión, para degradar éter metilterbutílico (MTBE), etc. Puede mejorarse por agregado de H₂O₂, O₃ ó Fe(II), y por eliminación de O₂ y operación en atmósfera inerte (Ar).

Se ha descrito recientemente la degradación de surfactantes [42], de azobenceno y colorantes relacionados (incluyendo el aumento de eficiencia a través de reacciones de Fenton) [41] y los efectos sinérgicos de la sonólisis combinada con la ozonólisis para la oxidación de azobenceno y naranja de metilo [43]. Este último procedimiento (proceso “sonozono”) aumenta notablemente la velocidad de transformación. El aumento del coeficiente de transferencia de masa del O₃ debido a efectos mecánicos (mayor mezclado y ruptura de las burbujas de gas), favorece la disolución del O₃ en agua, y la descomposición térmica de ozono en burbujas colapsantes parece ser el principal mecanismo para la destrucción de contaminantes, a través de la generación de HO• [44].



2.8. Oxidación en agua sub/y supercrítica

Estas técnicas permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla en agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas [45-47]. El proceso que opera en condiciones subcríticas es llamado también **oxidación en aire húmedo** (Wet Air Oxidation o WAO); se trabaja a presiones entre 10-220 barios y temperaturas entre 150-370 °C. El mecanismo involucra la carbonización primaria de los sustratos orgánicos y su posterior reacción con HO• producidos en la transformación catalítica del O₂ disuelto en la superficie del centro carbonoso, ecuaciones (36)-(37). El nitrógeno, los halógenos y el azufre son también mineralizados, ecuaciones (38)-(40). La ecuación (41) muestra el origen de los principales subproductos.



El proceso puede autoportarse si se oxidan residuos de 20.000 mg/L; en comparación, la incineración requiere para ello residuos de entre 300.000 y 400.000 mg/L [48]. El proceso ya ha sido comercializado, y en 1995 existían unos 200 procesos WAO operativos en todo el mundo. El agregado de un oxidante como O₂, H₂O₂ o persulfato de potasio [45] mejora la eficiencia. Se puede tratar cualquier tipo de residuo, incluyendo barros, residuos acuosos de alto DQO, residuos no biotratables, barros cloacales municipales, residuos de destilería, de pulpa de papel, “black liquor” de aguas textiles, residuos acuosos con CN⁻ y nitrilos, residuos adsorbidos sobre el carbón usado en tratamientos de efluentes (para su regeneración), etc. Se pueden destruir polifenoles, perclorofenoles, compuestos alifáticos y policloroalifáticos, hidrocarburos aromáticos (tolueno, pireno y sustituidos con grupos no halogenados), y el método es excelente para la destrucción de hidratos de carbono. En contraste con la

incineración, hay poca interacción con el ambiente y puede acoplarse fácilmente con un tratamiento biológico.

Entre los inconvenientes, se debe mencionar que la mineralización es incompleta por formación de ácidos carboxílicos de bajo PM, alcoholes, aldehídos o cetonas. Los ácidos acético y propiónico son muy resistentes y requieren catalizadores para su destrucción, y lo mismo ocurre con los compuestos aromáticos halogenados (1,2-dihalobencenos, PCBs, perclorofenoles). La solubilidad del O₂ en agua genera problemas de transferencia de masa, que pueden limitar su eficiencia. Su mayor desventaja es el requerimiento de materiales de construcción muy caros.

El proceso conocido como Oxidación en Aire Húmedo Catalizada (CWAO) [46] (Figura 3) usa catalizadores homogéneos y heterogéneos, para mejorar la eficiencia. Se han usado como catalizadores sales de Cu(II) disueltas homogéneamente, Cu/carbón activado, Cu soportado en γ alúmina, compuestos de Mn(V) y de Cr activado, Co/Bi, Mn/Cu, MnO₂, CuO, Fe₂O₃, óxidos de Zn. Los mejores resultados se obtuvieron con catalizadores de Pd-Pt-Ce/alúmina. El principal problema de esta técnica es precisamente la separación final del catalizador. El método puede mejorarse con inyección de Fe²⁺/H₂O₂.

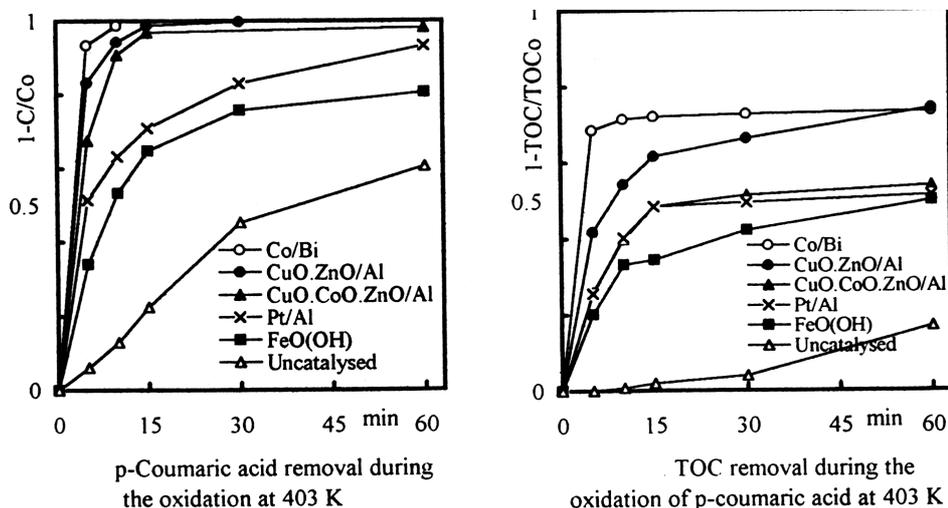


Figura 3. Mejoramiento de tratamientos WAO para la oxidación de ácido *p*-cumárico por agregado de catalizadores [49].

La oxidación con agua supercrítica o método OXAS [47] usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico¹, entre 450 y 700 °C y presiones cercanas a los 25 MPa. En estado supercrítico, el agua se comporta como un fluido cuya viscosidad, densidad y constante dieléctrica son relativamente bajas. En condiciones supercríticas, disminuye el número de uniones puente hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases y disminuye la solubilidad de los electrolitos. Por ello, el OXAS posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor que 99,99% en tiempos de contacto muy breves (5-60 segundos), que no requiere ningún tratamiento adicional de los productos gaseosos. Debido a la alta solubilidad del O₂ en el agua supercrítica, no existen problemas de transferencia de masa. Como además la tensión superficial es nula, el O₂ penetra en los poros más pequeños y puede oxidar cualquier sustancia orgánica. Por otra parte, es posible remover los compuestos inorgánicos por precipitación. El proceso puede autoabastecerse en energía si se queman compuestos orgánicos de concentraciones superiores al 5%, y se puede recuperar el calor de combustión como calor de proceso a alta temperatura o potencia. No hay formación

¹ Puntos críticos del agua: T_c = 374 °C y P_c = 22.1 Mpa.

apreciable de NO_x , SO_x u O_3 . En contraposición, el proceso requiere condiciones severas de operación; es además poco atractivo para aguas diluidas, y se pueden producir dibenzofuranos y dioxinas. Al igual que el WAO, necesita materiales de construcción especiales para alta temperatura y presiones, de alto coste.

Se puede aplicar OXAS al tratamiento de residuos orgánicos convencionales acuosos, barros, solventes clorados y nitrogenados, plaguicidas y herbicidas clorados, fosforados y nitrogenados, PCBs, colorantes, plastificantes, materiales plásticos, subproductos de la industria química y farmacéutica, productos militares como explosivos, propelentes o gases de guerra, etc. Es altamente promisorio para residuos peligrosos. En la Argentina, el proceso se encuentra desarrollado a nivel de laboratorio.

3. TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS

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

Cuadro III: Ventajas de las tecnologías fotoquímicas.

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin el agregado de reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO^\bullet . La destrucción de compuestos orgánicos clorados tales como trihalometanos (THM), clorometanos, cloroetanos, aromáticos y fenoles mediante el uso de irradiación de 254 nm se halla bien documentada en la literatura [2, 5].
- Evita el uso de O_3 o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O_3 necesita pH altos, como ya se ha visto).
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos debido a un menor consumo de potencia para generar HO^\bullet .

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

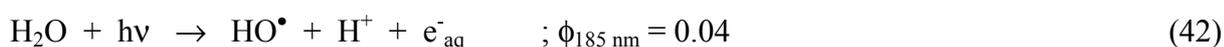
3.1. Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ($\lambda = 172$ nm). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas (por ejemplo, hidrocarburos fluorados y clorados) [2,4]. Sin embargo,

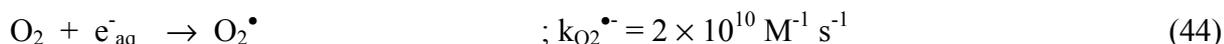
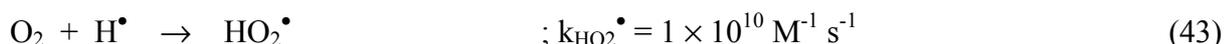
el uso más importante de la radiación VUV es la fotólisis del agua (ecuación (29)) en presencia de luz), que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente) [50]:



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



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



Los oxidantes (HO^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) y reductores (H^\bullet , e^-_{aq} , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados como ClCH_3). El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y la alta sección eficaz de absorción del H_2O a las longitudes de onda usadas. Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos, y resulta un método competitivo y simple. Sin embargo requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia. La técnica no está aún comercializada, y se encuentra en la etapa de desarrollo. González y Braun han estudiado diversas reacciones con esta técnica, tales como la fotólisis de nitrato y nitrito [50-51] y la mineralización de la atrazina, un pesticida muy resistente [52]. Los resultados de este último trabajo se muestran en la Figura 4.

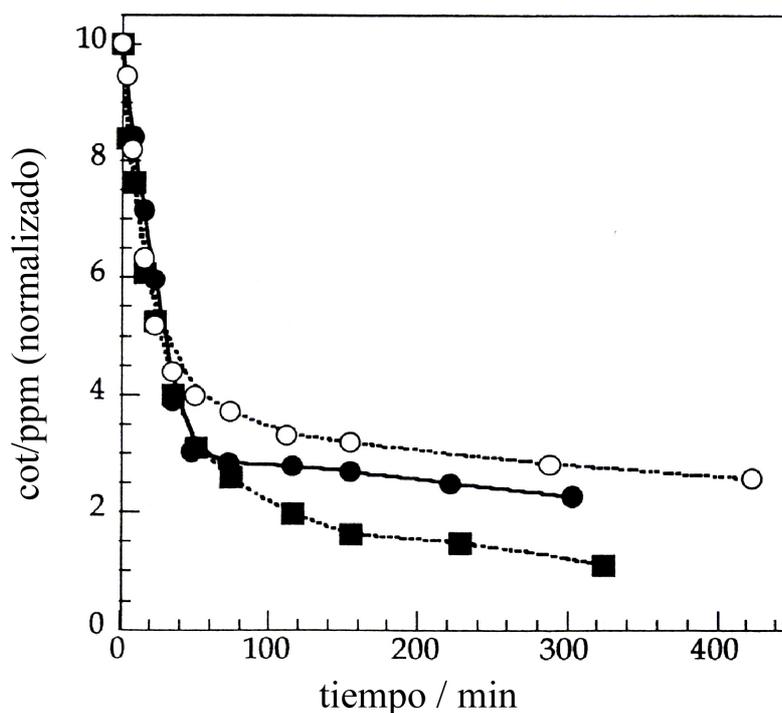
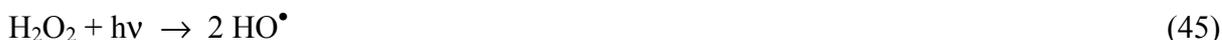


Figura 4. Degradación de atrazina por fotólisis del agua bajo irradiación UUV en argón (○), aire (●) y oxígeno (■); $[\text{atrazina}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2. UV/H₂O₂

El clivaje de la molécula de H₂O₂ por fotones con energía superior a la de la unión O-O¹: tiene un rendimiento cuántico casi unitario ($\phi_{\text{HO}^\bullet} = 0,98$ a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos HO[•] por cada molécula de H₂O₂:

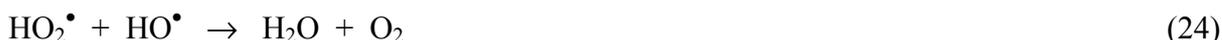


La fotólisis del H₂O₂ se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Cerca del 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185 nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. Generalmente se usan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H₂O₂ es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm.

Además del H₂O₂ ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 254 nm), otras especies pueden absorber los fotones. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Como la intensidad de la radiación UV decae exponencialmente hacia el seno de la solución, es necesario establecer condiciones de flujo turbulento para renovar continuamente la solución en las cercanías de la fuente luminosa. El proceso fotoquímico es más eficiente en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (HO₂⁻) tiene una absorptividad mayor ($\epsilon_{254} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

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

En exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO[•], tienen lugar reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Los HO[•] son susceptibles de recombinarse o de reaccionar de acuerdo con el siguiente esquema [53]:



Las reacciones (23) y (24) consumen HO[•] y disminuyen la probabilidad de oxidación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂, para evitar un exceso que podría retardar la degradación.

El método UV/H₂O₂ es uno de los PAOs más antiguos, y ha sido usado con éxito en la remoción de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas [2]. La

¹ 213 kJ/mol, correspondiente a luz de longitud de onda menor que 280 nm.

Figura 5 muestra un ejemplo de la industria textil peruana [54]. El método mejora sensiblemente combinándolo con ultrasonido [55].

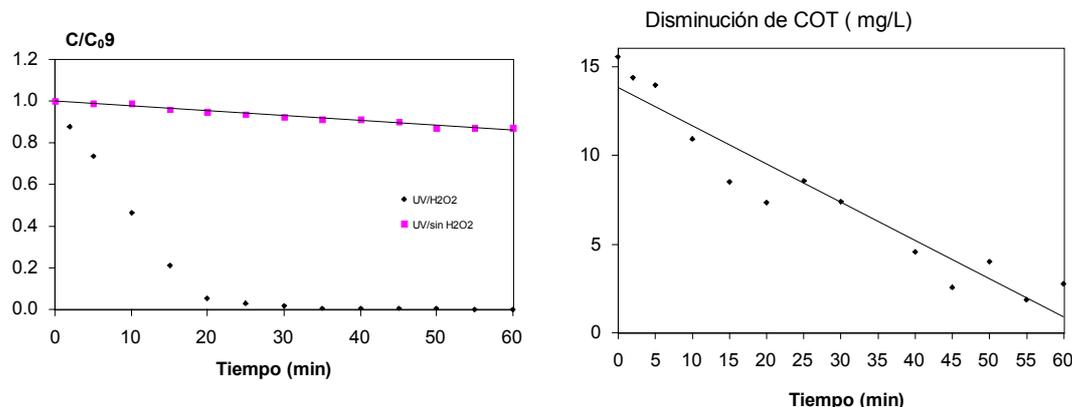


Figura 5. Tratamiento de un colorante azo por UV/peróxido [54]: (a), degradación del colorante con UV y con UV/peróxido; (b) disminución del COT con UV/peróxido.

3.3. UV/O₃

La irradiación del ozono en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez (ver ecuación (45)) generando radicales HO[•], y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales (ecuación (8)):



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



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

También puede utilizarse la **combinación UV/H₂O₂/O₃**, que acelera el proceso térmico, especialmente la ecuación (8) que es muy lenta (ver [Sección 2.2](#)). La adición de luz al proceso H₂O₂/O₃ produce un aumento neto de la eficiencia, y los estudios de aplicación se encuentran ya a escala de planta piloto. Las técnicas UV/O₃ y UV/H₂O₂ están comercialmente

disponibles. Los tres procesos UV/H₂O₂, UV/O₃ y UV/H₂O₂/O₃ han mostrado ser muy efectivos para la descontaminación de aguas subterráneas y remediación de suelos [3-4].

3.4. Foto-Fenton

Ya se ha mencionado que los procesos Fenton no conducen generalmente a la mineralización y que debe utilizarse la irradiación luminosa para promover una degradación más importante del contaminante (ver [sección 2.3](#)) [23-26, 56].

Cuadro IV: Ventajas de Foto-Fenton.

La reacción de Fenton aumenta su eficiencia por iluminación debido a varios factores:

- La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe³⁺ es una fuente adicional de HO[•] (ver ecuación (51)), a continuación del cuadro). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores ($\phi_{HO^{\bullet}} = 0.017$ a 360 nm y 0.14 a 313 nm).
- $Fe(III)(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe(II) + HO^{\bullet}$ (51)
- El Fe(II) fotogenerado de esta manera genera HO[•] adicionales a través de la ecuación (16) y continúa el ciclo.
- Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.
- Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.
- Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de HO[•] por fotólisis del H₂O₂ (ecuación (45)).

El método es eficiente pero tiene la desventaja de que debe agregarse H₂O₂ continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Trata con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas.

3.5. Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III)

En presencia de ciertos ligandos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, el Fe(III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que exhiben bandas de transferencia de carga del ligando al metal (TCLM) en el espectro UV-visible, son fotoquímicamente activos y generan Fe(II) por irradiación:



Por ejemplo, el ácido oxálico forma complejos que absorben fuertemente desde 250 hasta 580 nm, con valores de ϵ_{max} del orden de 10³-10⁴, correspondiente a una banda de TCLM. La fotólisis del trisoxalato ferrato(III) (ferrioxalato, FeOx) se aprovecha para la medición de intensidades de luz, y constituye el actinómetro químico más utilizado [57]. La reacción tiene un alto rendimiento cuántico ($\phi = 1-1,2$), casi independiente de la longitud de onda:



Si se agrega H₂O₂, la reducción fotoquímica del complejo de Fe(III) se acopla a la reacción de Fenton (ecuación (16)) [26, 58]. Recientemente, Nogueira y Jardim demostraron la alta eficiencia del uso de mezclas iluminadas de H₂O₂ y FeOx para la fotodegradación de

contaminantes orgánicos [59]. El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a $\lambda < 300$ nm (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato), y permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible. Se utiliza para el tratamiento de hidrocarburos aromáticos y cloroaromáticos, etilenos clorados, éteres, alcoholes, cetonas y otros compuestos. De todos modos, la mineralización total no es fácil de alcanzar y los contaminantes se transforman en otros compuestos orgánicos. La Figura 6 compara la destrucción de 2-butanona por tres TAOs diferentes, y muestra la alta eficiencia del ferrioxalato. La Figura 7 compara la foto-Fenton solar y el ferrioxalato para el tratamiento de tolueno.

Potencialmente, se pueden usar otros carboxilatos de hierro [59-60]. Cuando ese carboxilato es el contaminante que se desea destruir, por ejemplo EDTA, el agregado de oxalato sólo compite por el Fe(III), y puede ocasionar una disminución de la eficiencia. En estos casos no es necesaria ni conveniente la adición de oxalato [61].

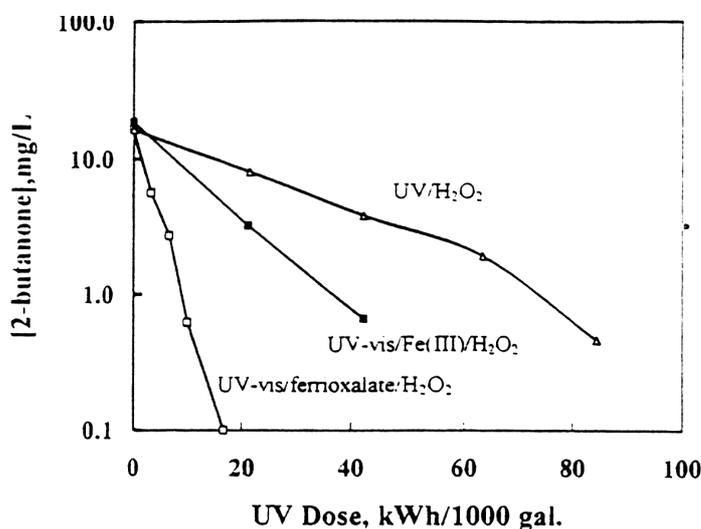


Figura 6. Comparación de la destrucción de tolueno en un agua subterránea contaminada por irradiación solar en presencia de ferrioxalato/H₂O₂ y Fe(III)/H₂O₂ [25].

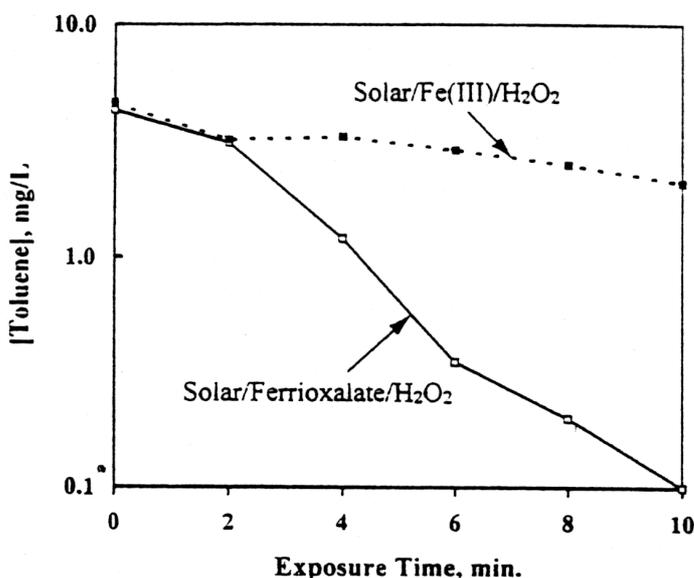


Figura 7. Comparación de la destrucción de tolueno en un agua subterránea contaminada por irradiación solar en presencia de ferrioxalato/H₂O₂ y Fe(III)/H₂O₂ [25].

Cuadro V: Resumen de las TAOs discutidas hasta ahora.

Como se verá en el [Capítulo 3](#), los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos condiciones en las cuales las TAOs (fotoquímicas o no) pueden resultar una variante interesante a los procesos de cloración tradicional o de tratamiento biológico. En general, las TAOs son más adecuadas para tratar caudales (o volúmenes) pequeños, y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales. En ese sentido, las TAOs son técnicas complementarias con las tradicionales (en especial con el tratamiento biológico).

Este Capítulo ha ilustrado la gran cantidad de variables y combinaciones exploradas en busca de procesos del tipo TAO. Esa variedad puede generar confusión respecto de cuáles son las potencialidades de uso práctico, y respecto de cómo escoger la técnica más adecuada para una aplicación específica. Básicamente, la elección de la técnica debe hacerse sobre la base de su efectividad y de su costo. La efectividad de cada una de las técnicas discutidas depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir, y el costo está fuertemente determinado por el equipamiento necesario, la energía requerida, y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las sustancias empleadas en el proceso. De allí el interés de minimizar el agregado de reactivos químicos (para simplificar el post-tratamiento), y de recurrir a la energía solar en los procesos fotoquímicos (para bajar los costos energéticos). Dentro de los reactivos químicos, las ventajas de usar O_2 o H_2O_2 como oxidantes son claras, ya que son baratos, fáciles de manejar y no generan sustancias que deban removerse posteriormente. El ozono comparte la última ventaja, pero su manipulación no es sencilla. Las técnicas que operan en condiciones drásticas (WAO, OXAS) están fuertemente penalizadas por los costos de instalación (incluyendo mantenimiento), por lo que su uso apunta a residuos muy especiales.

Este libro se centra en la fotocatalisis heterogénea, técnica que se introduce a continuación. Sin embargo, queda claro que la disponibilidad de una técnica no es motivo suficiente para postular su uso indiscriminado. Es importante en todo momento conocer las opciones para elegir la más adecuada.

3.7. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

En esta sección se discute sólo el primer caso, que corresponde al caso más general y de mayor aplicabilidad en fotocatalisis heterogénea. En el [Capítulo 6](#) se hablará de las del segundo tipo (TiO_2 +colorantes).

La Figura 9 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en ese lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (procesos c y d) [63]. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

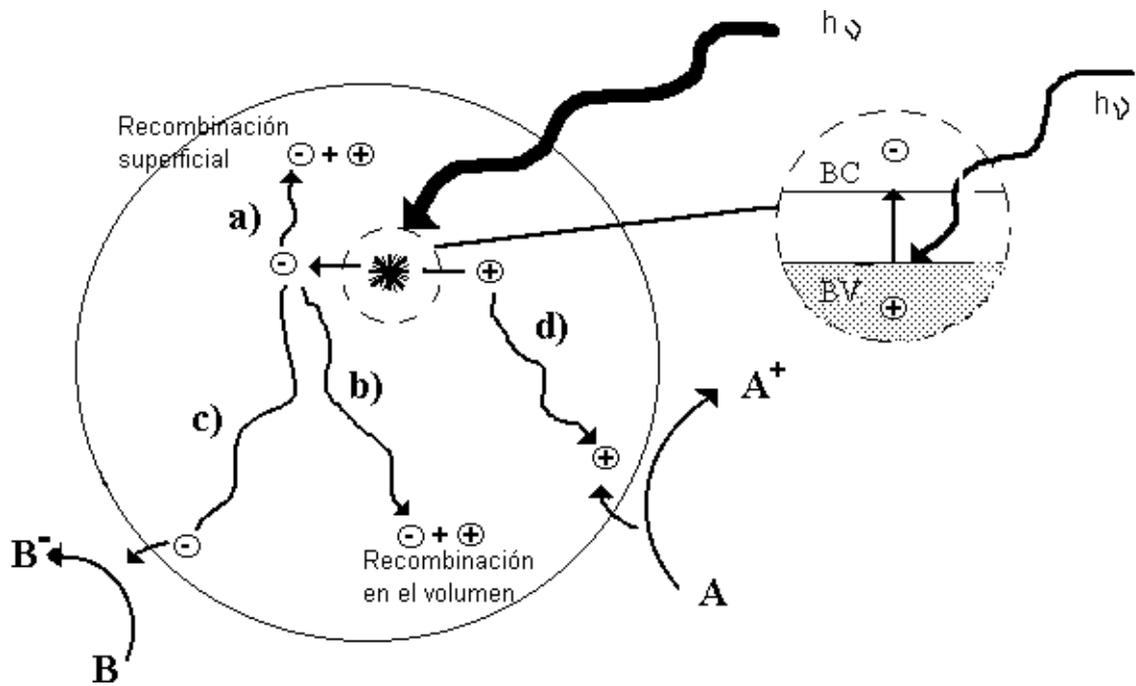


Figura 9. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles, e incluso muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza. Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar. Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). Este tema se discute en detalle en el [Capítulo 3](#).

La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. En la Figura 10 se representan los procesos termodinámicamente posibles que ocurren en la interfaz: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $\text{Ox}_1 \rightarrow \text{Red}_1$. Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) [64]. Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor. Este tema se discute en detalle en los [Capítulos 3-5](#).

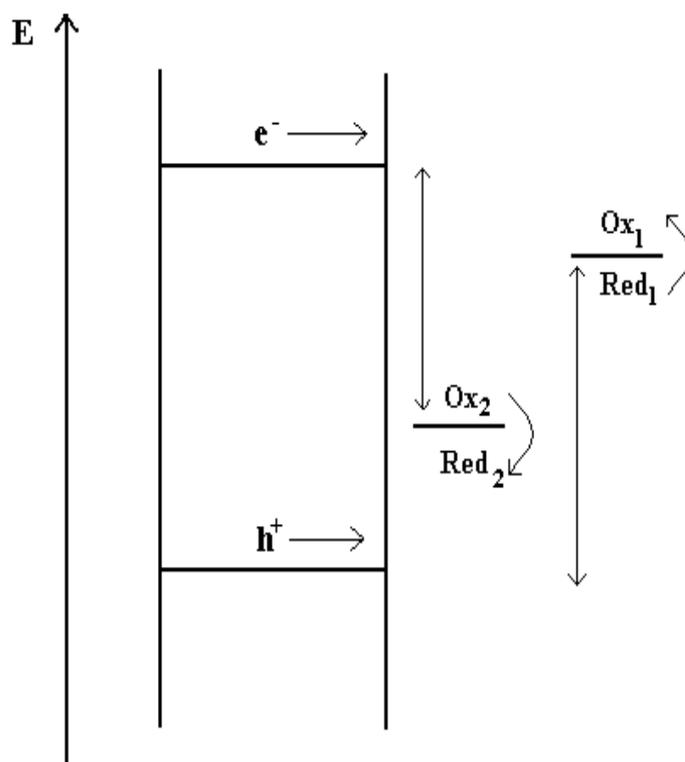


Figura 10. Procesos redox en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores. Uno de los aspectos más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compite con la separación entre las cargas fotogeneradas. Por otra parte, como no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódicas (reducción por electrones), pueden tener importancia las reacciones inversas. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias, que se resumen en el cuadro siguiente. Todos estos conceptos serán vistos en mayor profundidad en los [Capítulos 3-6](#).

Cuadro VII: Estrategias para mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

- *Modificación del semiconductor:* ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor [65-66]. La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor. Otro aspecto muy estudiado ha sido el dopado del semiconductor con impurezas de metales de transición. Este tema se discute en detalle en los [Capítulos 3 y 7](#).
- *Uso de un sistema de semiconductores acoplados:* la iluminación de uno de los dos produce una respuesta en el otro semiconductor o en la interfaz entre los dos [67]. Con ello se logra aumentar la eficiencia de la separación de cargas fotogeneradas y extender la respuesta a irradiaciones menos energéticas.
- *Uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos:* de esta forma, se separan las reacciones anódicas y catódicas, y se reduce drásticamente la recombinación electrón – hueco. Este tema se discute en el [Capítulo 7](#).

A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el material más común, el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica, y el objeto de este libro es precisamente ilustrar el grado de desarrollo de estas aplicaciones. Si

bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos [68].

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con el agua o los iones OH^- adsorbidos, generando radicales HO^\bullet y/o otros radicales. La fotocatalisis comparte pues con las otras TAOs la característica de involucrar radicales hidroxilo en el mecanismo de reacción. Normalmente, en aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



Si las aguas contienen iones metálicos nobles o pesados, los electrones de la banda de conducción pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, e incluso precipitarlos como metales sobre el semiconductor:



La factibilidad del proceso depende críticamente de la estabilidad del semiconductor, y ello limita severamente las opciones de elección de los materiales, como se discute en el [Capítulo 3](#).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte del proyecto CNEA-CAC-UAQ #95-Q-03-05. M.I.L. agradece a la Red CYTED VIII-G, al CONICET y a la ANPCYT (Argentina) por fondos para esta investigación. M.I.L. es miembro de CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. "Water Treatment Handbook, Degrémont", 6ª Edición. Editorial Lavoisier Publishing, Paris (1991).
- [2]. O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, **93**, 671-698 (1993).
- [3]. C.P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, **13**, 361-377 (1993).
- [4]. US/EPA *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [5]. *The AOT Handbook*, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [6]. J.R. Bolton y S.R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G.R. Helz, R.G. Zepp y D.G. Crosby Editores. Lewis, Boca Raton, FL, EEUU (1994).
- [7]. W.H. Glaze, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 224-230 (1987).
- [8]. W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, **9**, 335-352 (1987).
- [9]. B. Deng, D.R. Burris y T.J. Campbell, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2651-2656 (1999).
- [10]. N. Deng, F. Luo, F. Wu, M. Xiao y X. Wu, *Wat. Res.*, **34**, 2408-2411 (2000).
- [11]. V.K. Sharma, W. Rivera, V.N. Joshi, F.J. Millero y D.O'Connor, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2645-2650 (1999).
- [12]. J.P. Scott y D.F. Ollis, *Environ. Progress*, **14**, 88-103 (1995).
- [13]. J. Hoigné y H. Bader, *Water Res.*, **10**, 377-386 (1976).
- [14]. J. Hoigné y H. Bader, *Water Res.*, **17**, 173-183 (1983).
- [15]. P. Roche, C. Volk, F. Carbonnier y H. Paillard, *Ozone Sci. Engin.*, **16**, 135-155 (1994).
- [16]. W.H. Glaze, F.J. Beltrán, T. Tuhkanen y J.W. Kang, *Water Poll. Res. J. Canada*, **27**, 23-42 (1992).
- [17]. F.J. Beltrán, M. González, J. Rivas y M. Marín, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 125-136 (1884).
- [18]. W.D. Bellamy, G.T. Hickman, P.A. Mueller y N. Ziemba, *Res. J. Water Control Fed.*, **63**, 120-128 (1991).
- [19]. A.A. Karimi, J.A. Redman, W.H. Glaze, G.F. Stolarik, *Jour. AWWA*, 41-53 (1997).
- [20]. P. Ormad, S. Cortés, A. Puig y J.L. Ovelleiro, *Wat. Res.*, **31**, 2387-2391 (1997).

- [21]. H.J.J. Fenton, *J. Chem. Soc.*, **65**, 899-910 (1894).
- [22]. Ch. Walling, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131 (1975).
- [23]. J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 944-951 (1992).
- [24]. J.J. Pignatello, D. Liu y P. Huston, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1832-1839 (1999).
- [25]. A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**, 18-26 (1996).
- [26]. A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton y S.R. Cater, *Wat. Res.*, **31**, 787-798 (1997).
- [27]. F. Hunter, "Chemical Oxidation, Technologies for the Nineties". W.W. Eckenfeld, A.R. Bowers y J.R. Roth Editores. Technomic Publication (1997).
- [28]. S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L. Payawan, Jr., M. Straub, M. Wörner y A.M. Braun, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5542-5550 (1998).
- [29]. M.L. Kremer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 3595-3605 (1999).
- [30]. R.J. Bigda, *Chem. Engin. Progress*, 63-65 (1995).
- [31]. S.H. Lin y C.C. Lo, *Wat. Res.*, **31**, 2050-2056 (1997).
- [32]. A.L. Teel, C.R. Warberg, D.A. Atkinson y R.J. Watts, *Wat. Res.*, **35**, 977-984 (2001).
- [33]. D.L. Sedlak y A.W. Andren, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 777-782 (1991).
- [34]. F.R. Rivas, F.J. Beltrán, J. Frades y P. Buxeda, *Wat. Res.*, **35**, 387-396 (2001).
- [35]. E. Chamarro, A. Marco y S. Esplugas, *Wat. Res.*, **35**, 1047-1051 (2001).
- [36]. E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech y J. Casado, *Appl. Catal. B: Environ.*, **16**, 31-42 (1998).
- [37]. O. Makogon, R. Fliount, y K.-D. Asmus, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**, 11-21 (1998).
- [38]. M. Chaychian, J. Silverman y M. A.-Sheikhly, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2461-2464 (1999).
- [39]. *Innovative Technology Evaluation Report*, EPA/540/R-96/504, agosto 1997.
- [40]. L.A. Rosocha y R.A. Korzekwa, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 247-264 (1999).
- [41]. J.M. Joseph, H. Destailats, H.M. Hung y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 301-307 (2000).
- [42]. H. Destailats, H.M. Hung y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 311-317 (2000).
- [43]. H. Destailats, A.J. Colussi, J.M. Joseph y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 8930-8935 (2000).
- [44]. T.M. Olson y P.F. Barbier, *Wat. Res.*, **28**, 1383-1391 (1994).
- [45]. J. Kronholm y M.L. Riekola, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2095-2099 (1999).
- [46]. Q. Zhang y K.T. Chuang, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3641-3644 (1999).
- [47]. C.J. Martino y P.E. Savage, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1911-1915 (1999).
- [48]. R.M. Dinsdale, M. Almemark, F.R. Hawkes y D.L. Hawkes, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4092-4095 (1999).
- [49]. D. Mantzavinos, R. Hellenbrand, A.G. Livingston y I.S. Metcalfe, *1^o Conferencia Internacional en Tecnologías de Oxidación para Tratamiento de Aguas y Aguas Residuales*, Goslar, Alemania (mayo 1996).
- [50]. M.C. González y A.M. Braun, *Res. Chem. Intermed.*, **21**, 837-859 (1995).
- [51]. M.C. González y A.M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **95**, 67-72 (1996).
- [52]. M.C. González y A.M. Braun, *Chemosphere*, **28**, 2121-2127 (1994).
- [53]. J.H. Baxendale y J.A. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 344-356 (1957).
- [54]. R. López Cisneros, A. Gutarra Espinoza y M.I. Litter, *Chemosphere*, enviado.
- [55]. P.C. Fung, Q. Huang, S.M. Tsui y C.S. Poon, *Wat. Sci. Tech.*, **40**, 153-160 (1999).
- [56]. G. Ruppert, R. Bauer y G. Heisler, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **73**, 75-78 (1993).
- [57]. C.G. Hatchard, C.A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **235**, 518 (1956).
- [58]. Y. Zuo y J. Hoigné, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1014-1022 (1992).
- [59]. R.F. P. Nogueira y W.F. Jardim, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 1-4 (1999).
- [60]. Nogueira, R.M. Alberici, M.A. Mendes, W.F. Jardim y M.N. Eberlin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1754-1758 (1999).
- [61]. C.A. Emilio, W.F. Jardim, M.I. Litter y H.D. Mansilla, *Chemosphere*, enviado (2000).
- [62]. L.K. Weavers, I. Hua y M.R. Hoffmann, *Water Environ. Res.*, **69**, 1112-1119 (1997).
- [63]. A. Mills y S. Le Hunte, *J. Photochem. Photobiol. A*, **108**, 1-35 (1997).
- [64]. S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes". Editorial Plenum Press. Nueva York, EEUU (1980).
- [65]. X. Domènech, *Rev. Metal.*, **23**, 341 (1987).
- [66]. U. Siemon, D. Bahnemann, J.J. Testa, D. Rodríguez, M.I. Litter y N. Bruno, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **5**, 1-9 (2000).
- [67]. L. Spanhel, H. Weller y A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6632 (1987).
- [68]. M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi y D. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69-96 (1995).