

DESTOXIFICACIÓN SOLAR DE AGUAS MEDIANTE LA FOTOCATÁLISIS O FOTOSENSIBILIZACIÓN

*Gustavo Peñuela M.**

RESUMEN

Se presenta un novedoso sistema de tratamiento de aguas que consiste en la fotodegradación sensibilizada usando luz solar, y que ha dado buenos resultados en la eliminación de una gran cantidad de contaminantes, incluyendo compuestos tóxicos y recalcitrantes. Como fotosensibilizadores se han usado Fe^{3+} y TiO_2 , respectivamente, y los cuales se han ensayado con una serie de contaminantes como pesticidas, PCB's, fenoles, etc.

SUMMARY

A novel system of waters treatment is presented that consists in the photodegradation sensitized using solar light, and that it has given good results in the elimination of a great quantity of pollutants, including toxic and recalcitrant compounds. As photosensitizers Fe^{3+} and TiO_2 have been used, respectively, and which have been rehearsed with a series of pollutants as pesticides, PCB's, phenols etc.

INTRODUCCIÓN

La fotosensibilización es la transferencia de energía de una molécula excitada fotoquímicamente a un aceptor para formar especies reactivas. Cuando son usados fotosensibilizadores que permanecen en suspensión, tal como el TiO_2 , el proceso es denominado fotocatalisis. La fotosensibilización es un proceso de destrucción de contaminantes que ha dado excelentes resultados [1]. Los fotosensibilizadores son compuestos inorgánicos (Fe^{3+} , nitratos, nitritos, TiO_2 , ZnO , etc.) u orgánicos (ácidos húmicos) que absorben la radiación ultravioleta y producen especies altamente reactivas, tales como el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), el anión superóxido (O_2^-), etc. Estas especies atacan a los compuestos orgánicos descomponiéndolo

los rápidamente, muchas veces hasta una completa mineralización del contaminante [1,2,34].

Los fotosensibilizadores de interés ambiental son los que absorben por encima de 290 nm, límite inferior de la radiación solar que llega a la superficie terrestre, y los compuestos aceptores son compuestos que no absorben radiación por arriba de 290 nm o su coeficiente de absorción molar (ϵ) es muy pequeño.

Fotodegradación sensibilizada con Fe^{3+}

La reacción de Fenton [5] es reconocida como una de las más clásicas y más poderosas reacciones de oxidación en aguas. Esta reacción se realiza sin la presencia de radiación UV, aunque en los últimos años se ha usado con la luz UV para descomponer una gran can-

* Químico, MsC, Especialista en Gestión Ambiental, Doctor en Química Ambiental, Investigador grupo GIGA, Profesor del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, U. de A.

tividad de compuestos refractarios [6,7,8]. El reactivo de Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno e ion ferroso (Fe^{2+}) que producen el radical libre hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) y el ion férrico (Fe^{3+}). Tomita et al. [9] suministraron datos experimentales, que sustentan, la hipótesis que el radical libre hidroxilo es la especie oxidante primaria formada por la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por Fe^{2+} en ausencia de agentes quelatantes del ion ferroso. El radical libre hidroxilo es el segundo agente oxidante después del flúor ($\text{HO}\cdot$, $E^0 = -2.8 \text{ V}$ vs. flúor, $E^0 = -3.0 \text{ V}$), y es capaz de realizar oxidaciones no específicas de algunos compuestos orgánicos. Cuando se genera una concentración suficiente de radical libre hidroxilo y de otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total o casi total mineralización [7].

Pignatello et al. [10] han comprobado que durante el proceso de fotosensibilización el ion férrico puede convertirse nuevamente a ion ferroso. Por esto, en las fotodegradaciones sensibilizadas con el reactivo de Fenton, se puede realizar tanto con Fe^{2+} como con Fe^{3+} . Sin embargo, la fotosensibilización con Fe^{3+} es incrementado cuando se usa la radiación solar [11], ya que el ion férrico (Fe^{3+}) o los complejos de Fe (III) absorben radiación de longitud de onda por encima de 290 nm, pero no así el ion Fe^{2+} .

Fotodegradación sensibilizada con TiO_2

Los materiales semiconductores se pueden usar para fotosensibilizar la degradación de compuestos orgánicos, pero ambientalmente solamente unos pocos son apropiados para la fotosensibilización, ya que los otros no cumplen con alguno de los requisitos indispensables que son: (1) Ser fotoactivo en la región espectral de la luz solar, (2) ser biológica y químicamente inertes, (3) ser fotoestables, y (4) baratos. Así, TiO_2 , ZnO , CdS , SrTiO_3 , CdTe , WO_3 , SnO_2 , ZnS , SnO_2 y CdSe son materiales semiconductores, pero algunos de estos semiconductores no son efectivos en la mineralización, aunque puedan llevar a cabo la degradación del compuesto inicial. El CdS es altamente fotoactivo, pero es propenso a la corrosión fotoanódica, y por lo tanto tan sólo es capaz de llevar a cabo las primeras transformaciones sin llegar a la mineralización [12].

El TiO_2 puede ser activado con radiación menor de 387.5 nm, es barato, insoluble, fotoestable, altamente estable en medios no muy ácidos o básicos y no tóxico, y aunque únicamente utiliza del 3 al 4% de la energía del espectro UV de la luz solar, ha sido usado para sensibilizar la fotodegradación de muchos compuestos orgánicos. Como su actividad sensibilizadora en la fotodegradación de compuestos orgánicos presentes en el agua se realiza en suspensión, se dice que es una fotosensibilización en fase heterogénea. A diferencia de la fotosensibilización con Fe^{2+} o Fe^{3+} , en la que la sensibilización se realiza con participación del sensibilizador en reacciones químicas (en este caso de redox y por ende con cambio de estado de oxidación del sensibilizador), en la sensibilización con TiO_2 , el sensibilizador no sufre transformaciones químicas y realmente se comporta como un catalizador, y por esta razón a la fotodegradación sensibilizada con TiO_2 se le llama fotocatalisis, y más exactamente fotocatalisis en fase heterogénea.

Aunque hay diferentes fuentes de TiO_2 , el Degussa P-25 es el que más se ha usado debido a que su naturaleza esta bien definida, se trata de una mezcla de anatasa y rutilo (70:30), no poroso, un área superficial de $55 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un tamaño de partícula promedio de 30 nm, y además posee una alta actividad fotocatalítica [12].

En fase acuosa, la superficie expuesta a irradiación produce radicales libres hidroxilo y otras especies altamente reactivas que son las que atacan a los compuestos orgánicos oxidables.

Con la fotocatalisis con TiO_2 se ha conseguido que muchos compuestos orgánicos se mineralicen completamente, lo que no se había conseguido con otros sistemas de degradación química, tales como ozono/UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_2/UV , ozono/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, etc.

DESTOXIFICACIÓN SOLAR DE AGUAS

Los sistemas de destoxificación solar de aguas se basan en un proceso químico de fotodegradación sensibilizada que conlleva una compleja serie de reacciones; para ser llevadas a cabo, los sistemas consisten en la tecnología de colectores cilindro-parabólicos. Estos concentran la luz solar sobre un tubo transparente de vidrio que se usa como receptor; dentro de

este fotorreactor la porción ultravioleta del espectro solar activa un sensibilizador en un proceso que acaba produciendo radicales hidroxilo.

Un esquema típico de un sistema de destoxificación es el que aparece en la figura 1.

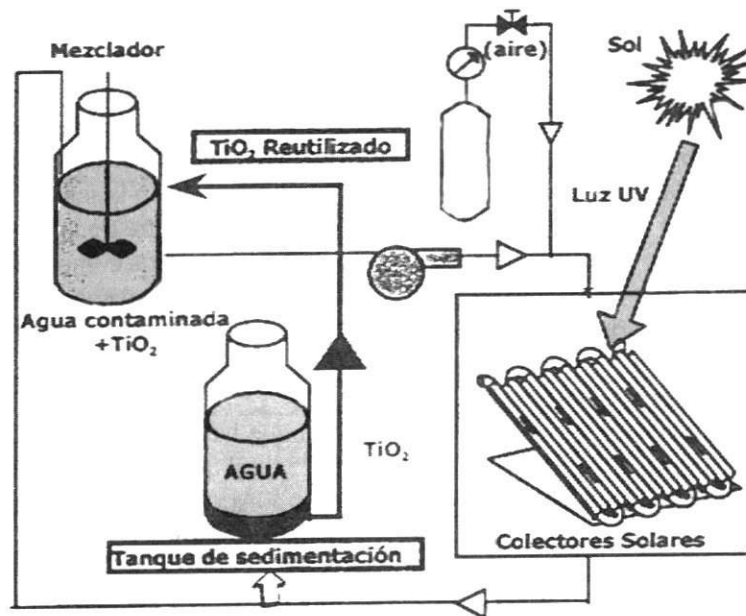


Figura 1. Sistema de destoxificación solar de aguas mediante la fotocatalisis con TiO_2 , y en el cual se usa colectores cilindro-parabólicos

En la figura 1 se aprecian los elementos normales en la destoxificación solar mediante la fotocatalisis con TiO_2 , pero que también se pueden usar en la descontaminación fotosensibilizada con Fe^{3+} . El tanque de sedimentación es usado en la fotocatalisis con TiO_2 , pero en la fotodegradación sensibilizada con Fe^{3+} se usaría un tanque de coagulación. En ambos casos es posible la reutilización del fotosensibilizador.

En la fotocatalisis, el oxígeno mejora la eficiencia y la velocidad de fotodegradación de los contaminantes debido a que disminuye la recombinación entre los electrones de la banda de conducción y los huecos dejados en la banda de valencia del TiO_2 . Sin embargo, el oxígeno disuelto en el agua no es suficiente para mejorar el proceso de fotocatalisis, y por esto se introduce al sistema aire u oxígeno.

El concentrador solar en el que tiene lugar el proceso fotocatalítico es un colector cilindro-parabólico, y el cual puede ser estático o de seguimiento de la radiación solar.

Con el sistema de la figura 1, se han llegado a disminuir la DQO de aguas desde 100.000 mg/L a 1000 mg/L en unas 18 horas de radiación solar.

FOTODEGRADACIÓN DE PESTICIDAS CLORADOS

Los pesticidas clorados son estables a la fotodegradación con luz solar, lo que los hace muy apropiados para determinar la efectividad de la fotodegradación sensibilizada con luz solar.

La tabla 1 muestra la fotodegradación de 6 pesticidas clorados, a-endosulfan, b-endosulfan, clorotalonilo, clorpirifos, alacloro y atrazina, y de un producto de degradación de la atrazina, la desetilatraxina [13,14,15,16,17,18]. Los resultados hacen parte de un estudio cinético de fotodegradación sensibilizada usando luz solar y una lámpara de xenón, respectivamente. En ese trabajo, también se realizó la fotodegradación del alguicida Irgarol [19], y cuyos resultados están en la tabla 1.

Tabla 1. Constante de la velocidad de fotodegradación de varios compuestos tóxicos organoclorados, siendo el Irgarol el único que no es clorado. La fotodegradación fue realizada en agua desionizada. La fotodegradación de cada compuesto se realizó con la radiación solar del mismo mes tanto para la fotosensibilizada como sin fotosensibilizar. Entre paréntesis el mes en el cual se realizó la fotodegradación

Compuesto	Lámpara de xenón, Fe ³⁺		Lámpara de xenón, TiO ₂		Luz solar		Luz solar, Fe ³⁺	
	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	Horas de radiación	Degradación	K (min ⁻¹)	T _{1/2} (min)
α-endosulfan	0.0070	99.0	0.0072	97.0	384 (Ag)	46.6%	0.0065	117.0
β-endosulfan	0.0088	79.0	0.0070	99.0	384 (Ag)	42.9%	0.0082	85.0
Clorotalonilo	0.0084	82.2	0.0116	59.6	348 (Ag)	94.0%	0.1634	264.0
Desetilatrazina	0.0363	19.0	0.0178	39.0	240 (Feb)	No	0.0262	26.0
Clorpirifos	0.0456	15.2	0.0360	19.2	240 (Nov)	No	0.0254	27.3
Alacloro	0.0650	10.7	0.0360	19.2	240 (Sep)	No	0.0279	30.0
Atrazina	0.1504	5.0	0.0336	21.0	240 (Feb)	No	0.0624	11.0
Irgarol	0.0325	21.3	0.0479	14.5	217 (Sep)	98%*		

* En agua de mar

Se aprecia en la tabla 1 que los fotosensibilizadores, tanto el TiO₂ como el Fe³⁺, ayudan enormemente a la degradación de los pesticidas clorados y al Irgarol. Para la fotodegradación con la lámpara de Xenón, se usa el equipo Suntest, el cual está diseñado para realizar las fotodegradaciones en la región de radiación por arriba de 290 nm, muy parecido al espectro de

radiación solar que llega a la superficie terrestre. Sin embargo, su diseño permite que toda la radiación sea dirigida hacia la solución que contiene los compuestos a fotodegradar. Esto garantiza una mayor efectividad en el proceso de fotodegradación.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) PELIZZETTI, E., MINERO, C. Y MAURINO, V., *Adv. Colloid and Interface. Sci.*, 1990, 32, 271-316.
- (2) PELIZZETTI, E., MAURINO, V., MINERO, C., ZERBINATI, O. Y BORGARELLO, E., *Chemosphere*, 1989, 18, 1437-1445.
- (3) KERZHENTSEV, M., GUILLARD, CH., HERRMANN, J-M. Y PICHAT, P., *Catalysis Today*, 1996, 27, 215-220.
- (4) HIDAKA, H., NOHARA, K., ZHAO, J., SERPONE, N. Y PELIZZETTI, E., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1992, 64, 247-254.
- (5) FENTON, H. J. H., *J. Chem. Soc.*, 1894, 65, 899-910.
- (6) ARNOLD, S. M., HICKEY, W. J. Y HARRIS, R. F., *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 2083-2089.
- (7) LI Z. M., COMFORT, S. D. Y SHEA, P. J., *J. Environ. Qual.*, 1997, 26, 480-487.
- (8) SEDLÁK, D. L. Y ANDREN, A. W., *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25, 777-782.
- (9) TOMITA, M., OKUYAMA, T., WATANABE, S., Y WATANABE, H., *Arch. Toxicol.*, 1994, 68, 428-433.
- (10) SUN, Y. Y PIGNATELLO, J. J., *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27, 304-310.
- (11) SEDLÁK, P., LUŇÁK, S. Y LEDERER, P., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1987, 52, 2451-2456.
- (12) MILLS, A., DAVIES, R. Y WORSLEY, D., *Chem. Soc. Rev.*, 1993, 22, 417-425.
- (13) PEÑUELA, G. AND BARCELÓ, D., *J. Chromatogr. A.*, 1996, 754, 187-195.
- (14) ————. *Toxicol. Environ. Chem.*, 1997, 62, 135-147.
- (15) ————. *J. Chromatogr. A.*, 1998, 795, 93-104.
- (16) ————. *J. Chromatogr. A.*, 1998, 823, 81-90.
- (17) ————. *Track*, 1998, 17, 605-612.
- (18) ————. *Toxicol. Environ. Chem.*, in press.
- (19) PEÑUELA, G., FERRER, I. AND BARCELÓ, D., *Environ. Sci. Technol.*, submitted.