
PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE

Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover y Teresa Leal

1. INTRODUCCIÓN

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [1]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental[2-3]; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

La primera publicación sobre este proceso de degradación de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976 [4]. Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta. La segunda etapa, de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con 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 [5-6]. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. En esta situación, a finales de los 80, como resultados de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos.

La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Se registra una profusión de resultados contradictorios, y los estudios de investigación básica y de sus aplicaciones generaron un debate sobre las posibilidades reales de aplicación del proceso. Se enfatizaron los inconvenientes provenientes de las limitaciones para producir grandes cantidades de radicales hidroxilo y de la lentitud del proceso de degradación global. Se obtienen resultados alentadores al estudiar sistemas casi reales, simultáneamente con otros resultados negativos o dudosos, y se genera así mucha confusión en la percepción del público no científico.

La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones iniciales que parecen más prometedoras. 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.

La Figura 1 muestra el crecimiento del número de referencias y patentes relacionadas con eliminación fotocatalítica heterogénea de compuestos tóxicos y nocivos tanto en agua como en aire, entre 1976 y 1998.

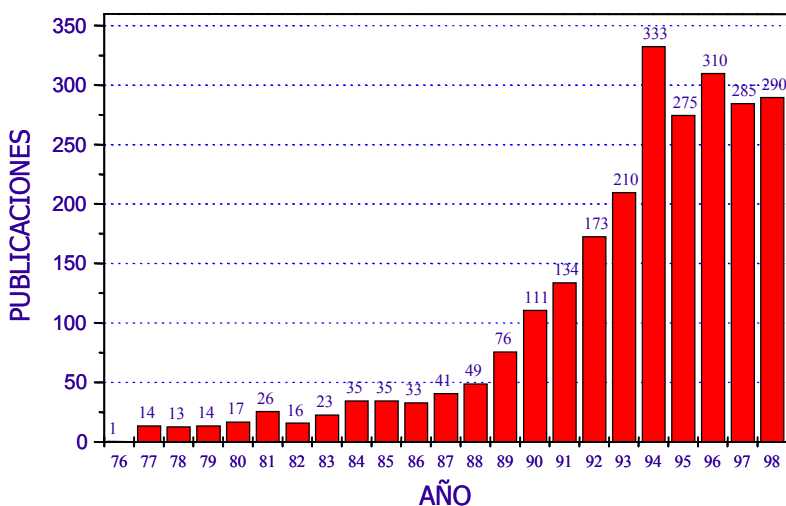


Figura 1. Evolución histórica de las publicaciones internacionales relacionadas con el proceso de fotocátalisis heterogénea, desde 1976 hasta 1998 [7].

Como ya se ha indicado, la fotocátalisis heterogénea pertenece al grupo de las denominadas Tecnologías avanzadas de oxidación, conjuntamente con otros procesos basados también en la generación de radicales oxidantes. A su vez, este grupo es sólo una fracción de las herramientas desarrolladas por el hombre para el tratamiento de aguas. Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocátalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocátalisis con posibilidades de éxito:

Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg L^{-1} . Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocátalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 gr L^{-1} (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).

Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.

Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos. Una de las principales ventajas de la fotocátalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.

Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocátalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos. La iniciativa privada, imprescindible

para el completo desarrollo comercial de la tecnología o tecnologías asociadas al proceso, asumirá los riesgos inherentes más fácilmente en estos casos.

La Figura 2 muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos de fotocatálisis. En la actualidad, la degradación fotocatalítica de la práctica mayoría de contaminantes orgánicos que aparecen normalmente disueltos en agua ha sido extensamente estudiada. La lista incluye, entre otros muchos, detergentes, pesticidas y compuestos complejos de residuos industriales con alta carga de materia orgánica [7-8].

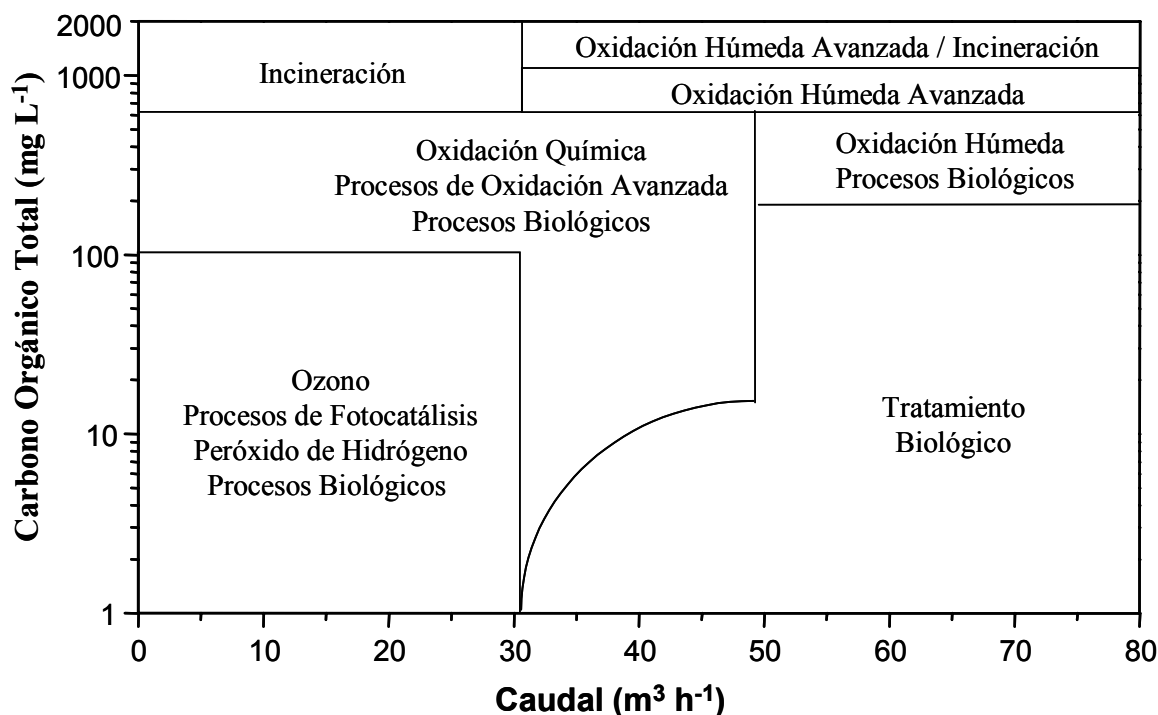


Figura 2. Diagrama de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de agua, en función de la carga orgánica existente y del volumen a tratar.

2. CONTROL DEL PROCESO

En el [Capítulo 1](#), Sección 5, se discutieron los aspectos fundamentales del proceso. De allí surge con claridad que, para llegar a la completa mineralización de un determinado contaminante, pueden aparecer y desaparecer previamente toda una serie de compuestos intermedios de la reacción. Por lo tanto, para poder verificar la viabilidad del proceso fotocatalítico como técnica para la degradación de contaminantes, resulta importante demostrar la eliminación no solo de los compuestos iniciales, sino también de todos los compuestos intermedios que se generen, hasta la completa desaparición de todos los compuestos no deseables, aún en el caso de tener inicialmente un único contaminante.

Un ejemplo de este proceso es el que aparece representado en las Figuras 3 y 4. La Figura 3 muestra que, bajo irradiación solar y en presencia de TiO_2 en suspensión, la fotodescomposición del pesticida pirimetanil (insecticida no sistémico con una solubilidad en agua de 0.12 g/L a pH 6.1 y 25°C). Como puede observarse, mientras que el compuesto inicial se degrada totalmente de forma rápida, el carbono orgánico total lo hace mucho más lentamente y queda remanente una pequeña proporción del mismo.

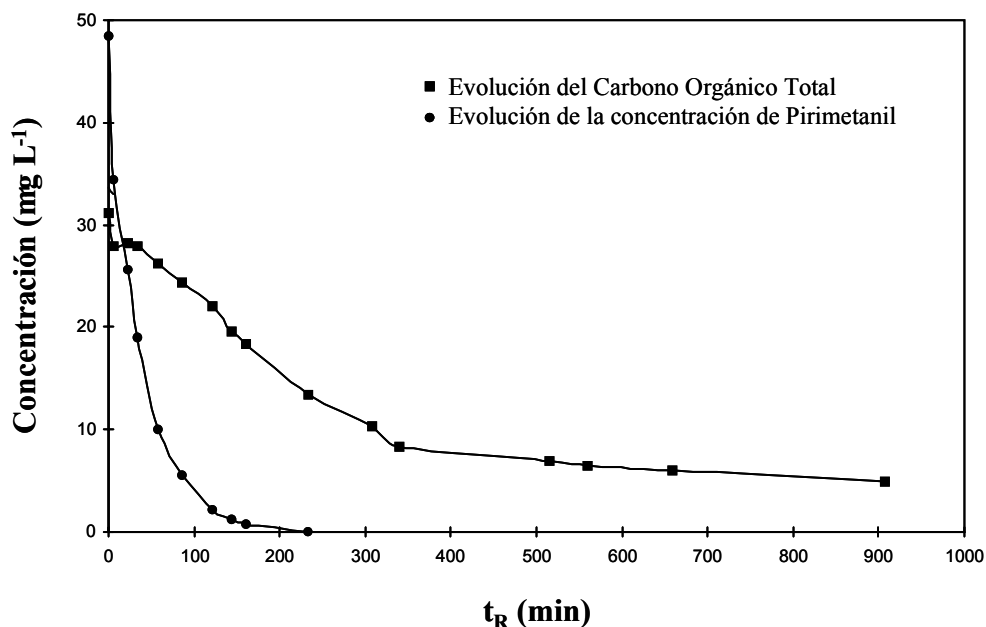
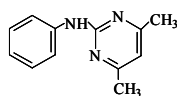


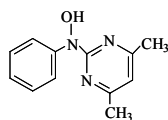
Figura 3. Degradación de 48 mg/L de Pirimetanil (●) y evolución del Carbono Orgánico Total (■) utilizando luz y tecnología solar. Concentración de TiO_2 : 200 mg L⁻¹.

Figura 4. Evolución de los principales productos intermedios, expresada en mg/L (símbolos rellenos) o área de pico (símbolos claros), obtenidos en el proceso de descomposición fotocatalítica mediante TiO_2 (200 mg L⁻¹) y luz solar del pesticida pirimetanil (48 mg/L) en solución acuosa.

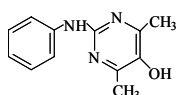
La Figura 4 muestra la formación y descomposición de los principales compuestos intermedios [9], que aparecen identificados en la Figura 5, mediante la aplicación de espectrometría de masas acoplada con cromatografía de gases y líquidos.

PIRIMETANIL Y
DERIVADOS HIDROXILADOS

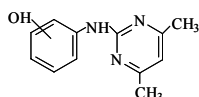
PIRIMETANIL



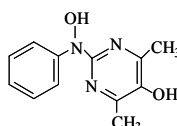
Compuesto 2



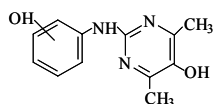
Compuesto 3



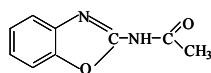
Compuesto 4



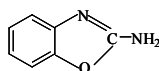
Compuesto 5



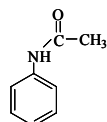
Compuesto 6

DERIVADOS FENÓLICOS

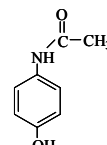
Compuesto 13



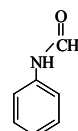
Compuesto 11



Compuesto 17



Compuesto 12



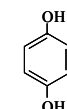
Compuesto 10



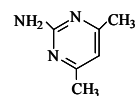
Compuesto 14



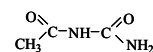
Compuesto 7



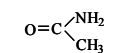
Compuesto 9

DERIVADOS PIRIMIDÍNICOS

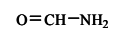
Compuesto 1

DERIVADOS ALIFÁTICOS

Compuesto 8



Compuesto 15



Compuesto 16

Figura 5. Estructuras químicas del pirimetanil y sus compuestos derivados obtenidos durante la degradación fotocatalítica mediante TiO_2 [9].

El gran número de compuestos intermedios detectados durante la degradación del pirimetanil demuestra la complejidad del proceso fotocatalítico y sugiere la existencia de varias rutas de degradación. Según se aprecia en dicha Figura 4, estos compuestos intermedios aparecen y degradándose de forma simultánea, quedando solamente dos de ellos remanentes y resistentes al proceso fotocatalítico. Estos compuestos, identificados como los compuestos 15 y 16, presentan estructuras nitrogenadas que se encuentran entre las pocas que presentan una elevada resistencia al ataque del radical hidroxilo. Dada la elevada dificultad de seguimiento de todos los productos intermedios posibles, se puede seguir la evolución del proceso de fotocatalisis de forma fiable mediante el seguimiento del Carbono Orgánico Total, también realizado en el

ejemplo y obteniendo valores concordantes con las concentraciones de los compuestos finalmente remanentes; otra forma de realizar este seguimiento de la mineralización final puede ser a través de la evolución de la formación de CO_2 . La identificación de los distintos productos intermedios es útil para comprender el mecanismo del proceso de foto-oxidación hasta CO_2 y elementos simples que normalmente van a ser inorgánicos; este tema se discute en el [Capítulo 5](#).

En definitiva, en las aplicaciones prácticas del proceso de degradación oxidativa, no basta la mera desaparición de los contaminantes; es imprescindible también la conversión de, al menos un importante porcentaje del carbón orgánico en carbón inorgánico, en forma de CO_2 . El fin del proceso es la mineralización completa de todo el carbono orgánico, para asegurar que tanto el contaminante como cualquier otro producto intermedio formado durante el proceso fotocatalítico han sido degradados. En algunos casos, la degradación parcial del contaminante puede ser aceptable si el producto final es un producto inocuo. Por lo tanto, para un adecuado seguimiento del proceso fotocatalítico se utiliza una amplia variedad de mediciones químicas; las más importantes se describen brevemente a continuación.

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Es la medida del oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica e inorgánica susceptible de oxidación contenida en una muestra. Su determinación se basa en la oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica que se encuentra en el agua, en un medio fuertemente ácido con una solución valorada de dicromato de potasio. Los valores de este parámetro están asociados al grado de avance de la oxidación de los contaminantes, por lo que la determinación seriada de DQO es una herramienta útil de seguimiento del proceso.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO). Este parámetro se obtiene mediante una prueba empírica estándar, y mide la cantidad de oxígeno utilizado para la biodegradación de materia orgánica e inorgánica contenida en una muestra. El oxígeno se consume también en la oxidación de materia inorgánica como sulfuros o sales ferrosas. La prueba usa un tiempo fijo de incubación; la medición de oxígeno consumido en un período de 5 días (DBO_5) es la más comúnmente empleada. Puede medirse también el oxígeno consumido hasta que no haya modificación alguna en la concentración de éste, lo que puede tomar entre 30 y 90 días de incubación ($\text{DBO}_{\text{ultima}}$). El procedimiento es sencillo: se determina el oxígeno disuelto al inicio y al final del tiempo de incubación preestablecido. La DBO es simplemente la diferencia entre la concentración inicial y final de oxígeno disuelto.

Carbono Orgánico Total (COT). El carbono orgánico total mide la cantidad de dióxido de carbono producida en la mineralización total de una muestra. A diferencia del DQO, su valor es independiente del estado de oxidación de los compuestos presentes en el sistema. Por ejemplo, iguales concentraciones de CH_4 , CH_3OH o CH_2O dan idénticos valores de COT. El COT se determina inyectando una porción de la muestra en una cámara de reacción a alta temperatura, la cual está empacada con un catalizador oxidante. El agua es vaporizada y el carbón orgánico oxidado a CO_2 y agua. El CO_2 generado es transportado por el gas portador y medido en un analizador infrarrojo no-dispersivo. Esta medición proporciona la cantidad de carbón total por lo que el carbón inorgánico debe ser determinado de manera separada y el COT obtenido por diferencia. El seguimiento del proceso mediante esta herramienta es importante porque valores de COT cercanos a cero son los únicos que garantizan que no se acumulen contaminantes recalcitrantes, intermediarios de mayor persistencia, capacidad de acumulación o toxicidad que los iniciales. La determinación del COT es un índice del grado

de avance de la oxidación, y una herramienta indispensable para el seguimiento del proceso fotocatalítico.

Las mediciones de DBO, DQO y COT dan diferente información del estado del sistema y en cierta medida son complementarias. Las mediciones de DBO permiten seguir la evolución de los compuestos biodegradables. Combinada con el COT permite conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatálisis. De igual forma, el cambio de concentración de la DQO a lo largo del tiempo, genera una estimación de la susceptibilidad a la oxidación química por parte de la materia presente a lo largo del tratamiento. En tanto, el COT provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatálisis. El COT es la manera más conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica, pero para conocer cuáles son las fracciones del COT que pueden ser oxidados ya sea química o bioquímicamente deben medirse la DQO y la DBO, respectivamente.

Determinación de productos inorgánicos. El seguimiento del proceso de fotocatálisis también puede realizarse indirectamente, midiendo el pH, o las concentraciones de iones inorgánicos como cloruro, nitrato, nitrito, fosfato, amonio y sulfato, entre otros, que resultan de la eliminación u oxidación de los heteroátomos presentes en la estructura química de los contaminantes degradados como resultado del proceso oxidativo. En muchos casos, la determinación de la variación de la concentración de los iones respecto a tiempo es una manera simple y barata de llevar a cabo el control del proceso. Existen varias metodologías para estas determinaciones, que van desde métodos rápidos y precisos que requieren instrumentación importante, hasta simples valoraciones volumétricas.

Toxicidad. La determinación de la toxicidad provee una prueba clave de la eficiencia de un proceso de degradación fotocatalítica, cuyo resultado esperado es la generación de una matriz libre de efectos nocivos sobre el ambiente. En el caso del agua, el producto deseable es un efluente que pueda ser vertido en cualquier cuerpo receptor sin afectar a ninguna de las especies del ecosistema. No existe una metodología única, o un organismo único de prueba de toxicidad que demuestre el cumplimiento de esta norma de conservación y protección ambiental, y es necesario usar un amplio repertorio de pruebas y organismos acuáticos bien definidos. El tipo de prueba y los organismos empleados dependerán del tipo de toxicidad que se desea determinar y el nivel de la cadena trófica sobre el cual se requiere determinar el efecto. Las metodologías más comunes para la determinación de toxicidad aguda son el sistema Microtox®, mortalidad de *Daphnia magna* y peces (*Pimephales promelas*) para la evaluación en bacterias, invertebrados y vertebrados, respectivamente. La toxicidad crónica se determina mediante pruebas de crecimiento de *Ceriodaphnia dubia* y *Arbacia punctulata* e inhibición de crecimiento de *Selenastrum capricornutum*, invertebrados los dos primeros y alga la tercera. La determinación de toxicidad es también un parámetro vital en el acoplamiento de los procesos de degradación fotocatalítica con tratamientos biológicos.

3. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. A continuación se mencionan algunos de los más importantes.

pH. Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. Adelantando conceptos que se discuten en el [Capítulo 4](#), diremos que el dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de pH 6,5 [3] mientras que para el TiO_2 de Sigma o Janssen (>99% anatasa) el valor del punto isoeléctrico es $\text{pH}_{\text{pie}} \approx 2$ [10-11]. El control del valor pH – pH_{pie} es de mucha importancia para lograr resultados reproducibles y optimizados.

Características del catalizador. Este tema se discute en detalle en el [Capítulo 7](#). Aquí adelantaremos algunos conceptos básicos. 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 (en el [Capítulo 7](#) se discutirán las propiedades de las nanopartículas). La anatasa parece ser la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón (ver [Capítulo 5](#)). Las partículas están formadas por cristales que, en general, presentan una amplia variedad de defectos que determinan de manera importante su reactividad química (ver [Capítulo 7](#)). Con el fin de aumentar su eficiencia fotocatalítica, el TiO_2 ha sido sometido dopado con diversos iones metálicos, y también se ha intentado sensibilizar el catalizador a longitudes de onda mayores, (luz visible) empleando tintes o colorantes tanto orgánicos como organometálicos. Hasta ahora, no se han obtenido resultados plenamente positivos; este tema puede consultarse en el [Capítulo 7](#).

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo.

Temperatura. La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Intensidad de la radiación. La Figura 6 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de e_{bv}^- y h_{bc}^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares [13] aun cuando aumente la intensidad de la radiación (ver [Capítulo 5](#)). Estos resultados son especialmente relevante para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar. Los colectores de canal parabólico, usados inicialmente para el tratamiento de agua, han sido reemplazados por sistemas de bajo flujo radiativo; la eficiencia de estos últimos sistemas de colección solar está basada en el alto porcentaje de fotones UV de la componente difusa del

espectro solar y en la baja dependencia del proceso fotocatalítico con la intensidad de la radiación [14-15].

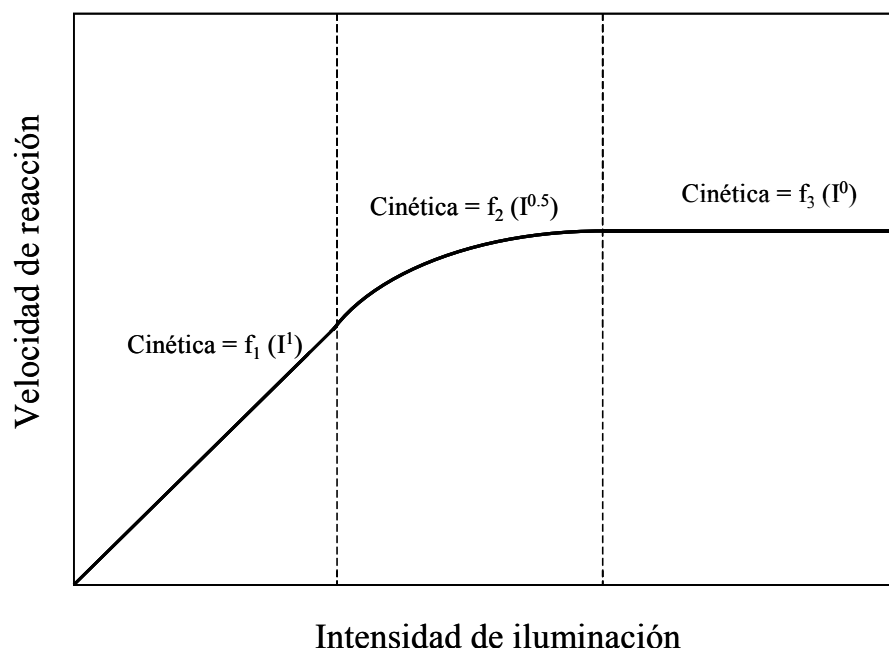


Figura 6. Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación.

Es importante notar que aproximadamente un 50% de los fotones UV disponibles en la radiación solar se encuentran en la componente difusa. Esto implica que las tecnologías de bajo flujo radiativo pueden ser capaces de duplicar la cantidad de fotones UV incidentes en el fotorreactor.

Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor también juegan un papel importante en el resultado final de la reacción. Factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etc. van a influir sobre el rendimiento final del mismo. Este tema se trata en los [Capítulos 9-11](#).

Naturaleza y concentración del contaminante. Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{inicial} = -k K C / (1 + K C) \quad (1)$$

Esta ecuación modela originalmente un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta. En la práctica, se ha demostrado que otros mecanismos pueden igualmente conducir a la ecuación (1), que debe considerarse como una ecuación empírica y sencilla que permite modelar el comportamiento del sistema. La ecuación (1) es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C . Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K . Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante, como lo demuestra la Figura 7, que representa una versión linealizada de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, la ecuación (2), que vincula la inversa de la velocidad con la inversa de la concentración.

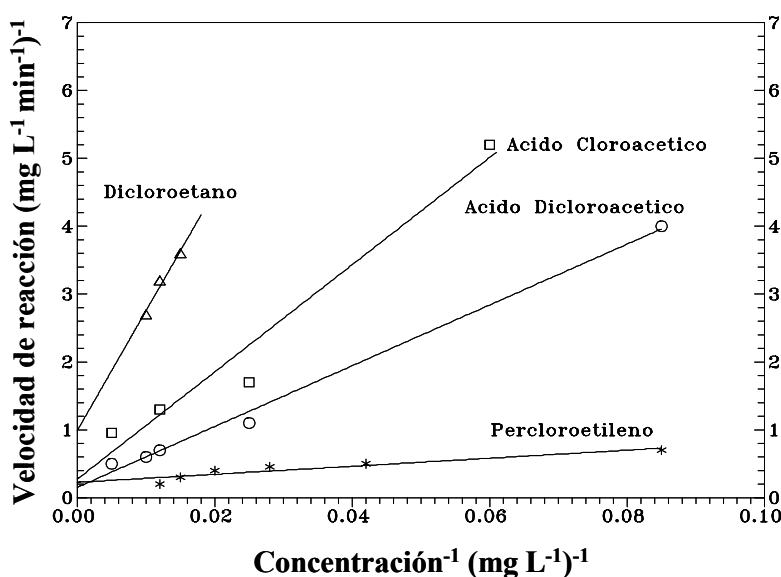


Figura 7. Representación de velocidades de reacción para distintas sustancias. (cortesía de C. Minero y E. Pellizzetti, Universidad de Turín).

$$-\{(dC/dt)_{\text{inicial}}\}^{-1} = k^{-1} + (kK)^{-1} C^{-1} \quad (2)$$

La reacción puede hacerse más compleja debido a la existencia de uno o varios compuestos intermediarios cinéticamente importantes. La ley cinética debe tomar en cuenta este hecho, que provoca una ralentización del proceso de desaparición del reactivo de acuerdo con la ecuación (3), donde la suma del denominador corresponde a todos los compuestos intermediarios que aparezcan en el proceso.

$$dC / dt = - k K C / (1 + KC + \sum K_i C_i) \quad (3)$$

Aditivos. Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocátalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$.

Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (la captura de huecos); cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso [16]. Este tema se discute en más detalle en los [Capítulos 5 y 8](#).

El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Se ha comprobado que cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado. En la gran mayoría de los casos, la velocidad del proceso aumenta de acuerdo con la siguiente secuencia: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$. La Figura 8 muestra el caso de la degradación de pentaclorofenol por O_2 y por mezclas $H_2O_2 + O_2$. Como ya se describió en el [Capítulo 1](#), el papel del H_2O_2 es múltiple; en el proceso de fotocátalisis heterogénea es capaz de reaccionar tanto con huecos como con electrones, y generar en ambos procesos

radicales $\bullet\text{OH}$; además, es capaz de oxidar directamente algunos de los intermediarios, generando en el proceso radicales $\bullet\text{OH}$ adicionales. Como se vio en el [Capítulo 1](#), el peróxido de hidrógeno se usa en los procesos de fotooxidación homogénea, con radiación UV de longitud de onda entre 290 y 320 nm.

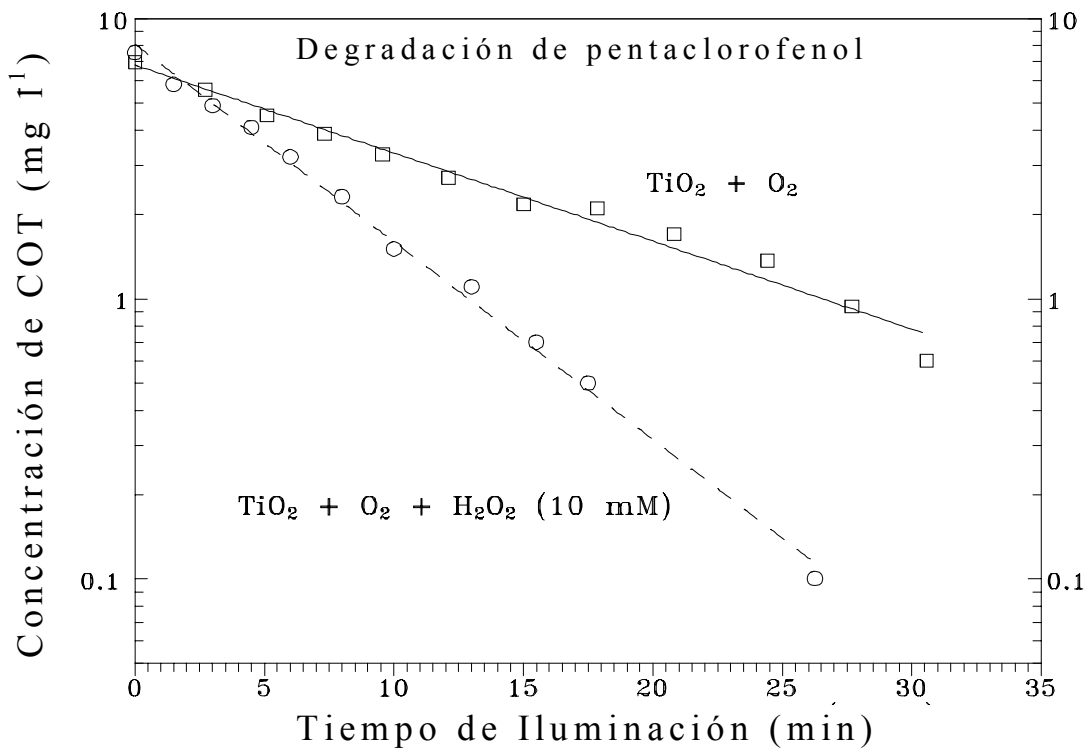


Figura 8. Influencia de la adición de H_2O_2 en la degradación fotocatalítica de pentaclorofenol, utilizando TiO_2 en suspensión (200 mg/L) e iluminación solar (CIEMAT).

También se utilizó exitosamente el ión persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) con compuestos muy diferentes [17-18]. El persulfato aumenta la velocidad de la reacción fotocatalítica porque evita y reduce la probabilidad de recombinación, genera radicales hidroxilo adicionales y, además, produce radicales $\bullet\text{SO}_4$ que son también fuertemente oxidantes:



La captura de electrones (ecuación (6)) y la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ adicionales es responsable de un aumento aproximado en un orden de magnitud de la velocidad cuando se agrega peroxodisulfato. En la Figura 9 puede apreciarse que la adición de persulfato, a pesar de ser un agente oxidante de por sí, en ausencia de luz y de TiO_2 , no da lugar a un fenómeno apreciable de degradación del compuesto pentaclorofenol (PCP). Bajo iluminación se observa la degradación fotoquímica, que se vuelve mucho más rápida cuando se añade, finalmente, TiO_2 .

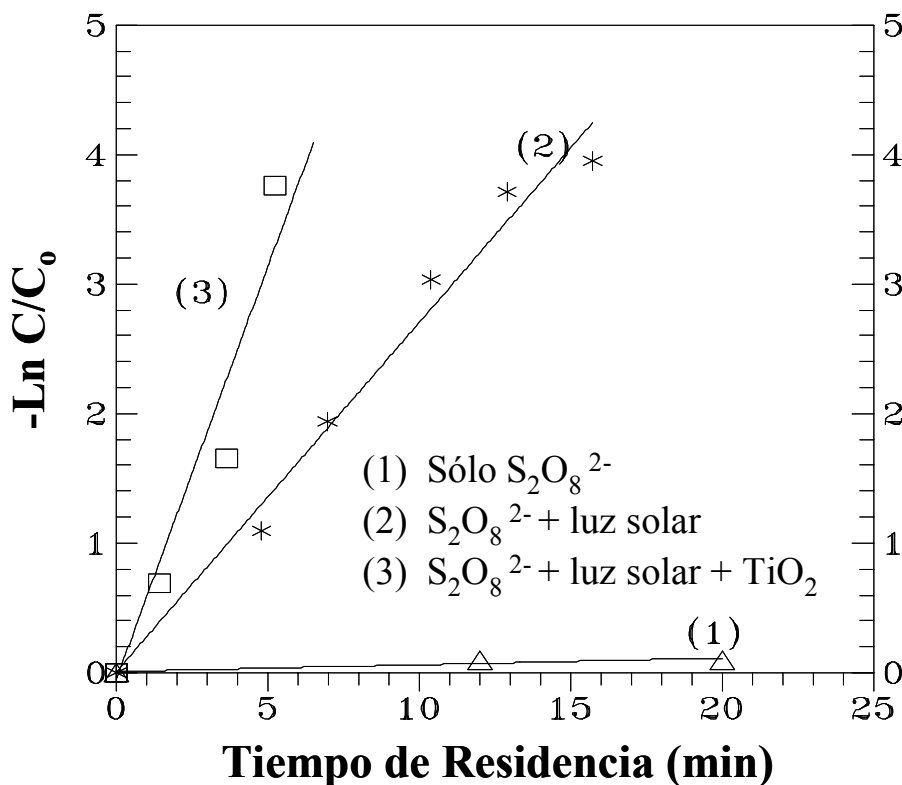


Figura 9. Influencia del persulfato en la degradación fotocatalítica de pentaclorofenol: 1) ensayo realizado con $S_2O_8^{2-}$ (0,001 molar) pero sin luz ni TiO_2 ; 2) con $S_2O_8^{2-}$ (0,001 molar) + iluminación solar sin TiO_2 ; 3) con $S_2O_8^{2-}$ (0,001 molar) + luz solar UV + TiO_2 (200 mg/L en suspensión) (CIEMAT).

4. APLICACIONES POTENCIALES

Pondremos el énfasis en las aplicaciones de las tecnologías que aprovechan la luz solar para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes no biodegradables; en este caso, los tratamientos biológicos, obviamente, no son viables. A lo largo de la Tercera Parte se verán en más detalle ejemplos de este tipo, y otros casos de interés.

La capacidad de tratamiento con esta tecnología [20] es linealmente dependiente del flujo energético, y su aplicación se considera que normalmente va a estar en el rango de varias decenas hasta varios cientos de m^3 por día. En el caso de usar radiación solar, sólo se podrán tratar aquellos residuos que se adapten a un modo de recirculación con cargas discontinuas, lo que significa que el tratamiento debe ser independiente del proceso de generación de agua residual. Dentro de este marco, la experiencia acumulada en estos últimos años [20] muestra que el proceso de fotocátalisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de los siguientes contaminantes en agua. En todos los ejemplos que se muestran se ha usado radiación solar.

Fenoles. Los fenoles son compuestos muy tóxicos que producen un sabor desagradable en el agua incluso a muy bajas concentraciones (1-10 mg/L). Su concentración máxima en plantas de tratamiento biológico no debe de superar 1-2 mg/L. Los fenoles son degradados fácilmente mediante fotocátalisis. La Figura 10 muestra dos ensayos de degradación de agua residual procedente de una industria de fabricación de resinas fenólicas. El agua tratada contenía, además de fenol, otros muchos contaminantes como formol, ácido ftálico, ácido fumárico, ácido maleico, glicoles, xileno, tolueno, metanol, butanol, feniletileno, etc.

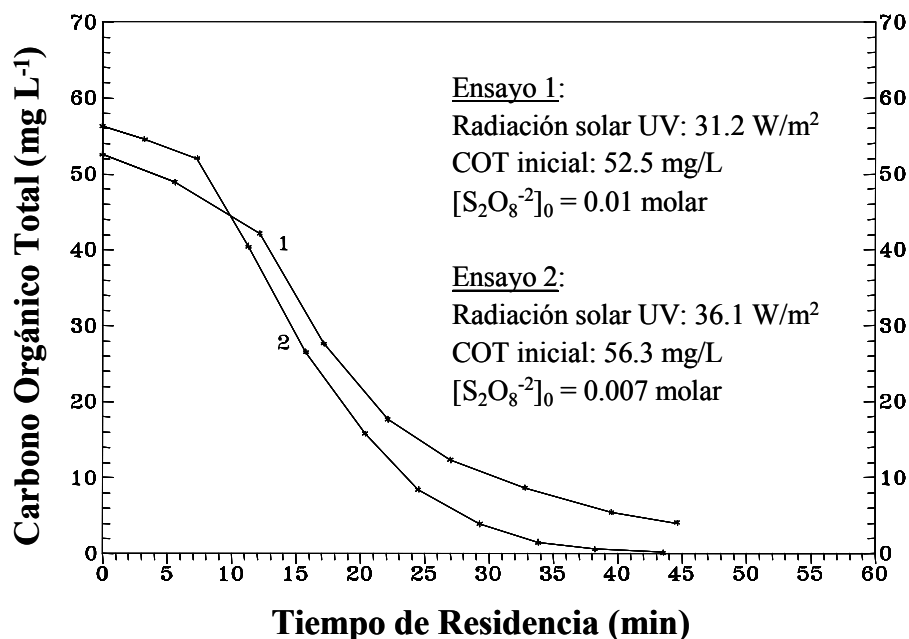


Figura 10. Degradación fotocatalítica, con tecnología solar, de aguas residuales con fenoles procedentes de una planta producción de resinas (CIEMAT).

Compuestos orgánicos clorados. El proceso de detoxificación solar ha demostrado su eficiencia en la degradación de solventes halogenados, que pertenecen al grupo de los llamados VOCs, *Volatile Organic Compounds*. Estos compuestos son difíciles de tratar y, dada su peligrosidad, las distintas normativas son muy estrictas respecto a ellos. La Figura 11 ilustra la degradación mediante tecnología solar de varios compuestos orgánicos clorados volátiles: diclorometano, cloroformo, tricloroetileno y tetracloroetileno.

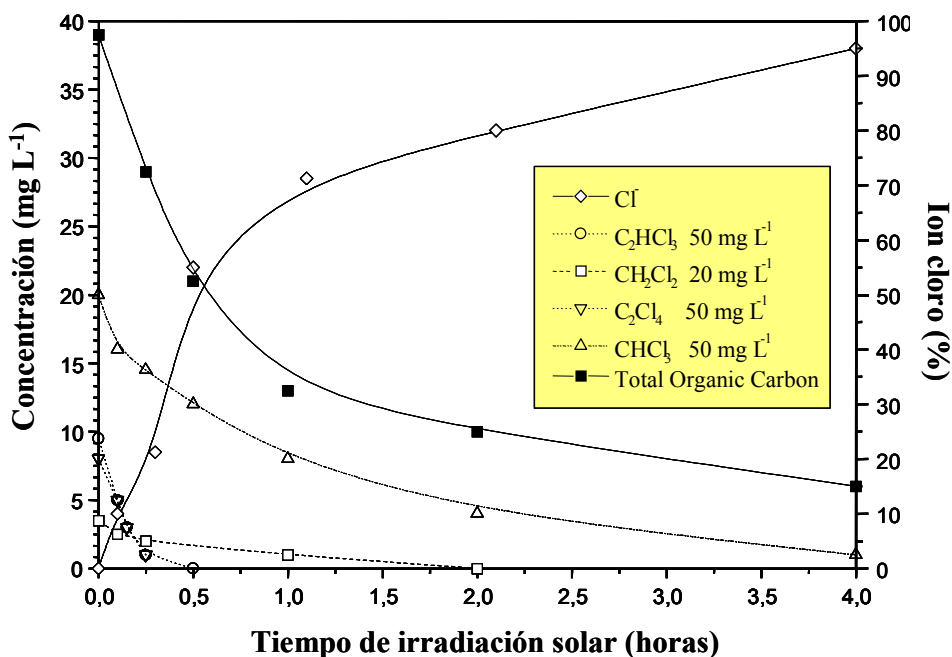


Figura 11. Degradación de compuestos clorados mediante fotocatalisis heterogénea (CIEMAT).

Una posible aplicación interesante de este caso es el tratamiento del agua procedente de las torres de lavado (*scrubbers*) que controlan e impiden la emisión de VOCs a la atmósfera.

Las plantas de producción de PVC también producen efluentes que contienen multitud de polímeros de cadena corta o monómeros del PVC que podrían ser tratados fotocatalíticamente.

Productos farmacéuticos. La producción de antibióticos y otros fármacos genera residuos intrínsecamente biocidas que no pueden ser tratados mediante sistemas biológicos. Tanto los procesos de limpieza periódica o los residuos de los propios procesos de fabricación pueden generar aguas contaminadas. La Figura 12 muestra un ejemplo de degradación de aguas residuales de una industria farmacéutica; dos catalizadores comerciales distintos (ambos TiO_2) demostraron similar, y adecuada, efectividad.

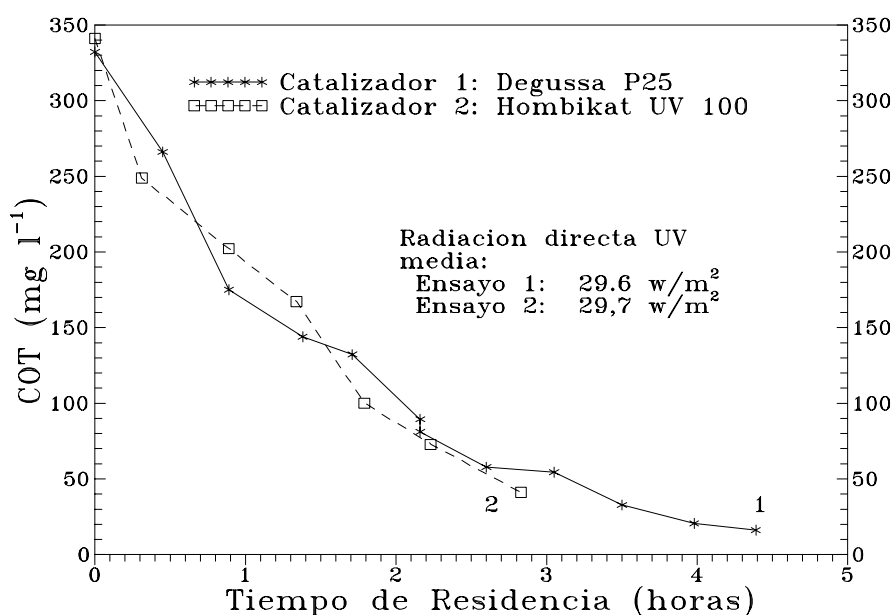


Figura 12. Degradación de aguas residuales de proceso de una industria farmacéutica, utilizando luz solar y 200 mg/L de TiO_2 en suspensión (CIEMAT).

Compuestos preservadores de la madera. El compuesto más tóxico y persistente entre los usados para el tratamiento de la madera es el pentaclorofenol. Aunque el uso de este compuesto se encuentra ya prohibido en muchos países, todavía es ampliamente usado. La madera, en bruto o en piezas cortadas, se trata normalmente en baños que contienen este u otros productos. Estos baños pierden su actividad cada cierto número de procesos por lo que deben ser regenerados. El proceso fotocatalítico, en sus diversas variantes, se ha demostrado altamente eficiente para el tratamiento de este tipo de aguas con residuos de este tipo de procesos. Un ejemplo fue presentado en la Figura 9.

Residuos de la limpieza de tanques portuarios. Un gran porcentaje del transporte internacional de productos químicos se realiza por mar y, normalmente, existen multitud de tanques portuarios para la recepción, almacenamiento y distribución de productos químicos básicos para la industria química. Estos depósitos portuarios deben de ser limpiados periódicamente o cuando van a ser llenados con una sustancia diferente de la que contenían anteriormente. Estos procesos de limpieza generan grandes cantidades de agua contaminada con bajas concentraciones de este tipo de productos que podrían ser tratados mediante fotocátalisis solar. Entre las sustancias tratadas con éxito con esta tecnología se encuentran metham sodio, percloroetileno, tricloroetileno, fenoles, cloruro de metileno etc. La Figura 13

muestra como ejemplo la degradación de metham sodio; los resultados demuestran que es posible aplicar el proceso para el tratamiento de aguas del lavado de tanques cisternas para el transporte de ese producto [21].

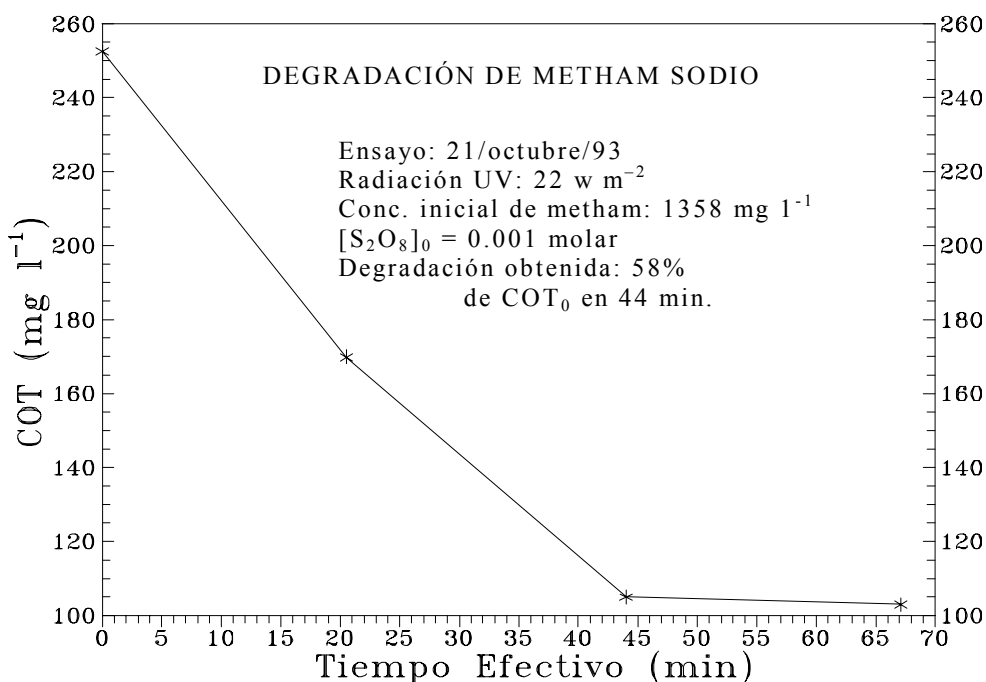


Figura 13. Ensayo de degradación fotocatalizada de 1358 ppm de metham sodio, utilizando luz solar, 200 mg/L de TiO₂ en suspensión y adicionando S₂O₈²⁻ (0,001 M) (CIEMAT).

Eliminación de iones metálicos. Si bien hasta ahora nos hemos centrado en la oxidación de materia orgánica, la fotocatálisis en esencia es una forma de acelerar una reacción redox, entre un oxidante y un reductor. Los oxidantes que hemos mencionado incluyen al oxígeno, al agua oxigenada y al peroxodisulfato; sin embargo, es posible también reducir iones metálicos tóxicos, llevándolos en algunos casos al estado metálico, lo que facilita su remoción de la solución acuosa. Es más, es posible acoplar la reducción de iones metálicos con la oxidación de contaminantes orgánicos, para la remoción simultánea de ambos. En general, cuanto más alta es la concentración de compuestos orgánicos, más rápida es la velocidad de reducción de metales y un aumento en la concentración de metales aumenta la velocidad de oxidación de los orgánicos [22]. La factibilidad de la remoción fotocatalítica de metales depende del potencial de reducción estándar del par Mⁿ⁺/M⁰. Así, por ejemplo, se puede remover Ag(II), Cr(VI), Hg(II) y Pt(II), pero no Cd²⁺, Cu²⁺, y Ni²⁺. El requisito de factibilidad está también vinculado con un aumento de la insolubilidad al reducirse; no es realmente imprescindible llegar al estado metálico.

Una aplicación interesante es la reducción de Cr(VI) a Cr(III) (Figura 14). El potencial redox E⁰(Cr(VI)/Cr(III)), y por ende la posibilidad de reducción fotocatalítica, es muy sensible al pH. El proceso es más eficiente por debajo de pH 2; en estas condiciones, el producto de reducción, Cr⁺³, es soluble; es necesario neutralizar parcialmente el ácido, hasta alcanzar pH ≈ 5, para precipitar el óxido de cromo(III) hidratado, Cr₂O₃·xH₂O. La velocidad de reducción de Cr(VI) es muy sensible a la naturaleza del reductor orgánico que se oxida simultáneamente. Generalmente, cuanto más fácilmente oxidable el compuesto orgánico, mayor es la velocidad de reducción fotocatalítica, y diferentes aguas residuales pueden exhibir velocidades muy diferentes de tratamiento, dependiendo de su composición química.

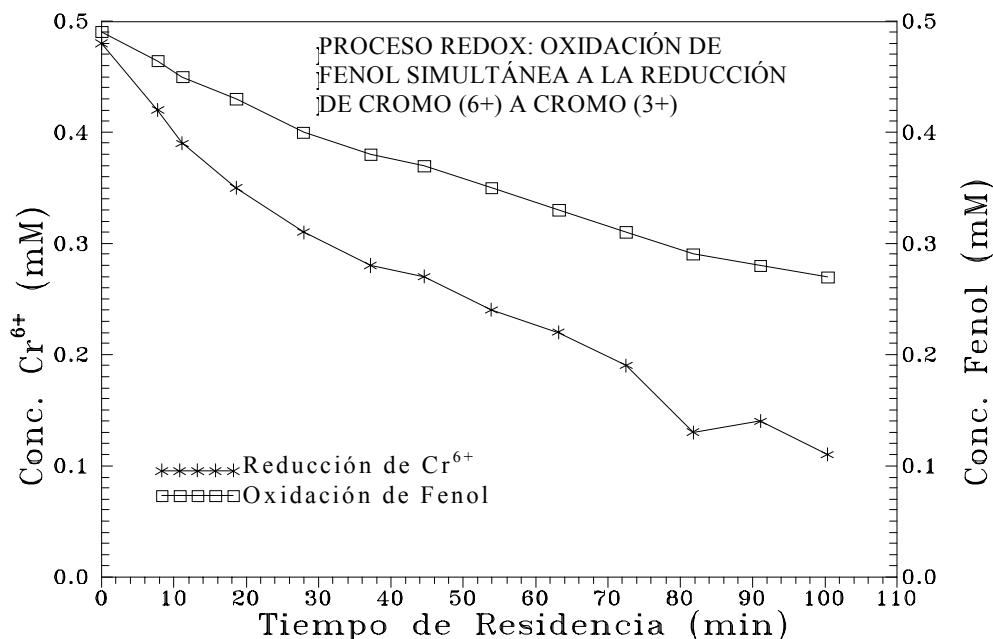
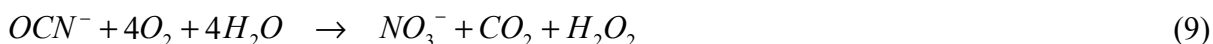


Figura 14. Reducción fotocatalítica de Cr^{6+} a Cr^{3+} simultánea a la oxidación de fenol utilizando luz solar y 200 mg/L de TiO_2 en suspensión; $\text{pH} = 1$ [23].

Degradación de cianuros. La degradación fotocatalítica de cianuros es otra aplicación interesante ya que con esta técnica no se producen lodos ni compuestos altamente tóxicos, como el cloruro de cianógeno, se evita el uso de productos de difícil manejo como el cloro y no es necesario almacenar reactivos químicos [24]. Otra ventaja adicional es la posible recuperación del metal normalmente complejado al cianuro. La oxidación fotocatalítica es capaz de transformar el CN^- en productos como el cianato, OCN^- (unas 1000 veces menos tóxico) con una cuidadosa elección de las condiciones de reacción. Una vez lograda esta conversión, el OCN^- se oxida completamente y los productos finales son principalmente CO_2 y NO_3^- .



Plaguicidas. Esta familia comprende un amplio rango de productos químicos, extensamente utilizados en agricultura. Algunos compuestos son solubles en agua, otros son dispensados como suspensiones, otros tienen base oleica y otros son utilizados como polvos. Sin embargo, la mayoría de ellos están disueltos, suspendidos o emulsionados en agua antes de pulverizar y la cantidad de residuos generados varía enormemente dependiendo del manejo y del proceso (limpieza y enjuague del equipo de pulverización, modo de disposición del caldo de pulverización sobrante, reciclado de botellas de plástico, etc). La destrucción de plaguicidas es una de las aplicaciones más adecuadas de la tecnología de fotocatálisis [25-26] porque generalmente, se deben tratar soluciones o suspensiones multi-componentes muy diluidas (concentración típica inferior a los 1000 mg/L), en pequeños volúmenes que pueden recircularse. Se han obtenido muy buenos resultados con pesticidas organohalogenados y organofosforados, carbamatos, tiocarbamatos, triacinas, etc. Además de la gran cantidad de residuos de pesticidas generados en agricultura, hay también una gran cantidad de residuos industriales de fábricas que producen ingredientes activos y, especialmente, de fábricas que almacenan ingredientes activos y otros aditivos para ser fraccionados, mezclados y envasados.

Limpieza de suelos contaminados. La descontaminación de suelos contaminados es otra interesante aplicación potencial del proceso de fotocatálisis. Dependiendo de la naturaleza de los contaminantes, el tratamiento puede realizarse en fase tanto acuosa como gaseosa (ver Capítulo 2), dependiendo de si la limpieza se realiza con agua o con aire. Un ejemplo, validado por los resultados que se muestran en la Figura 15, es el tratamiento del agua utilizada para el lavado y regeneración de suelos contaminados con lindano, producto muy tóxico y estable en el medioambiente.¹

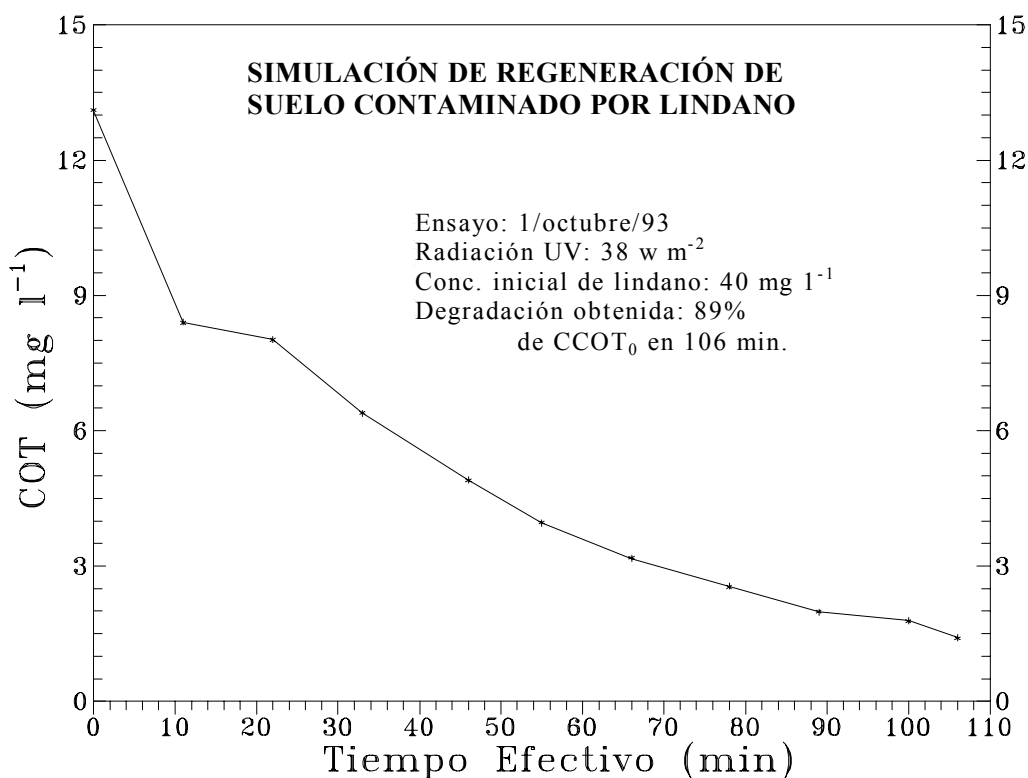


Figura 15. Simulación de regeneración de suelo contaminado. Degradación fotocatalítica de 40 mg/L de lindano utilizando luz solar y 200 mg/L de TiO₂ (Degussa P25) en suspensión (CIEMAT).

Desinfección de agua. El cloro es el producto químico más comúnmente utilizado para la desinfección de agua debido a su capacidad para inactivar bacterias y virus. Sin embargo, la presencia de impurezas orgánicas en el agua puede generar subproductos no deseados, tales como halometanos y otros compuestos cancerígenos; por estas razones se está estudiando la factibilidad de aplicar en ciertos casos tecnologías alternativas de desinfección de agua. Entre ellas se encuentra el uso de radiación ultravioleta de 254 nm, mediante lámparas. El proceso de fotocatálisis mediante TiO₂, utilizando luz solar con longitudes de onda desde 290 hasta 400 nm, es mucho menos activo como germicida. Sin embargo, el efecto antibacteria ha sido demostrado en varios microorganismos, incluyendo *Escherichia Coli*, *Lactobacillus Streptococos*, etc. (Figura 16), y también se ha informado la desinfección de virus tales como Phage MS2 y poliovirus1. 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.

¹ Existe una importante problemática medioambiental derivada de los isómeros del lindano que no son útiles pero que se obtienen de forma paralela a la producción del compuesto comercializable.

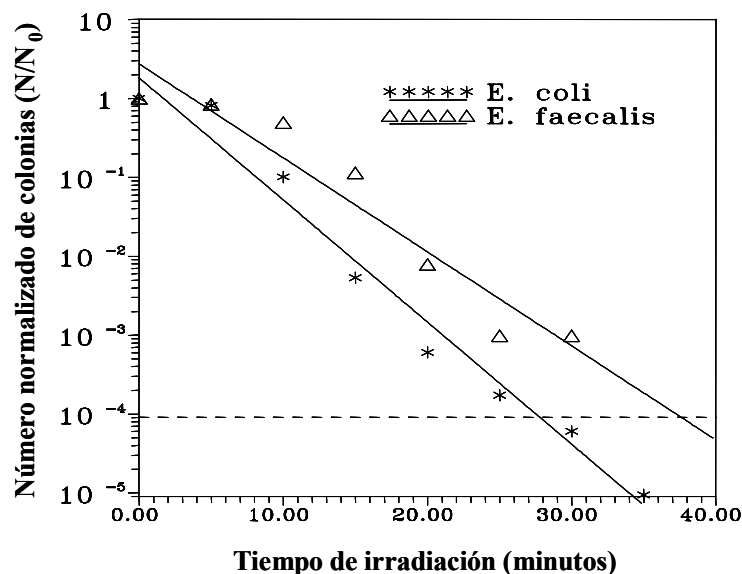


Figura 16. Dos ejemplos de aniquilación de bacterias en agua mediante fotocátalisis, utilizando TiO_2 , luz y tecnología solar.

A pesar del amplio espectro de investigaciones realizadas hasta la fecha [27-28] sobre el proceso de fotocátalisis, el uso potencial de esta técnica para la desinfección de agua se encuentra todavía esencialmente inexplorado.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que, mediante técnicas de fotocátalisis, se puede tratar un elevado número de compuestos orgánicos no biodegradables que aparecen presentes en aguas residuales. El proceso es capaz, en la gran mayoría de casos, de conseguir una mineralización completa del carbono orgánico existente en el medio; es más, en las aplicaciones comerciales no será necesario alcanzar el 100% de mineralización, ya que mucho antes se habrá alcanzado siempre un nivel suficiente de biodegradabilidad que va a permitir transferir el agua a un proceso de tratamiento biológico, más sencillo y económico que cualquier tratamiento terciario de oxidación avanzada [29]. Un buen indicador del momento adecuado para transferir las aguas de un proceso a otro es la toxicidad residual del efluente durante el proceso de mineralización. Otro parámetro bastante útil es el denominado “Estado de Oxidación Medio”. La Figura 17 muestra esquemáticamente un proceso combinado de ambas tecnologías.

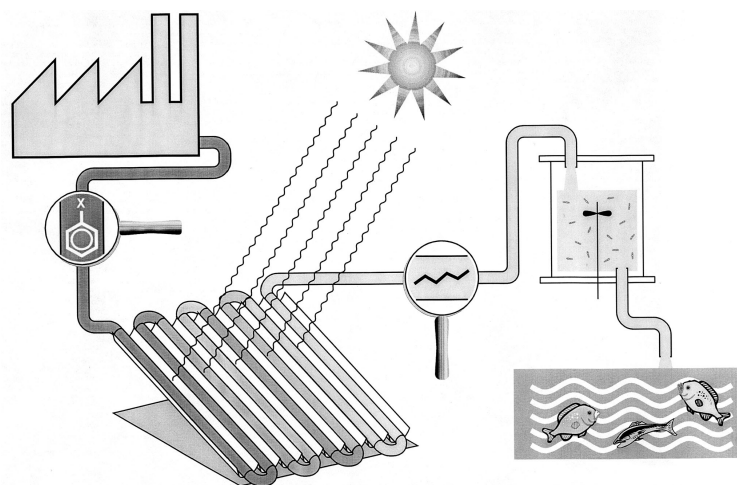


Figura 17. Esquema conceptual de acoplamiento entre las tecnologías de fotocátalisis (solar) y de tratamiento biológico (Cortesía de C. Pulgarín, Escuela Politécnica Superior de Lausana, Suiza).

5. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE LÁMPARAS

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocátalisis se emplean lámparas como fuente de luz. Los aspectos abordados incluyen estudios específicos de la degradación de muy diversos contaminantes, la caracterización de nuevos catalizadores (ver [Capítulo 7](#)), incluyendo TiO_2 en sus variantes (impurificado con iones metálicos como el Pt, sensibilizado con tintas y colorantes, formas nanocristalinas, etc.) así como la investigación sobre aspectos fundamentales de la fotocátalisis. Las lámparas más empleadas son de mercurio de xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, esencial para la excitación del TiO_2 . Algunas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática. Las intensidades empleadas van de los 2 a los 135 mW cm^{-2} y las potencias de unas pocas decenas a cientos de vatios (Figura 18) [30]. Para eliminar la radiación infrarroja y evitar el sobrecalentamiento, se han utilizados filtros especiales o de agua. El empleo de lámparas permite la caracterización precisa del tipo e intensidad de luz que se obtiene, sea por actinometría o mediante radiómetros.

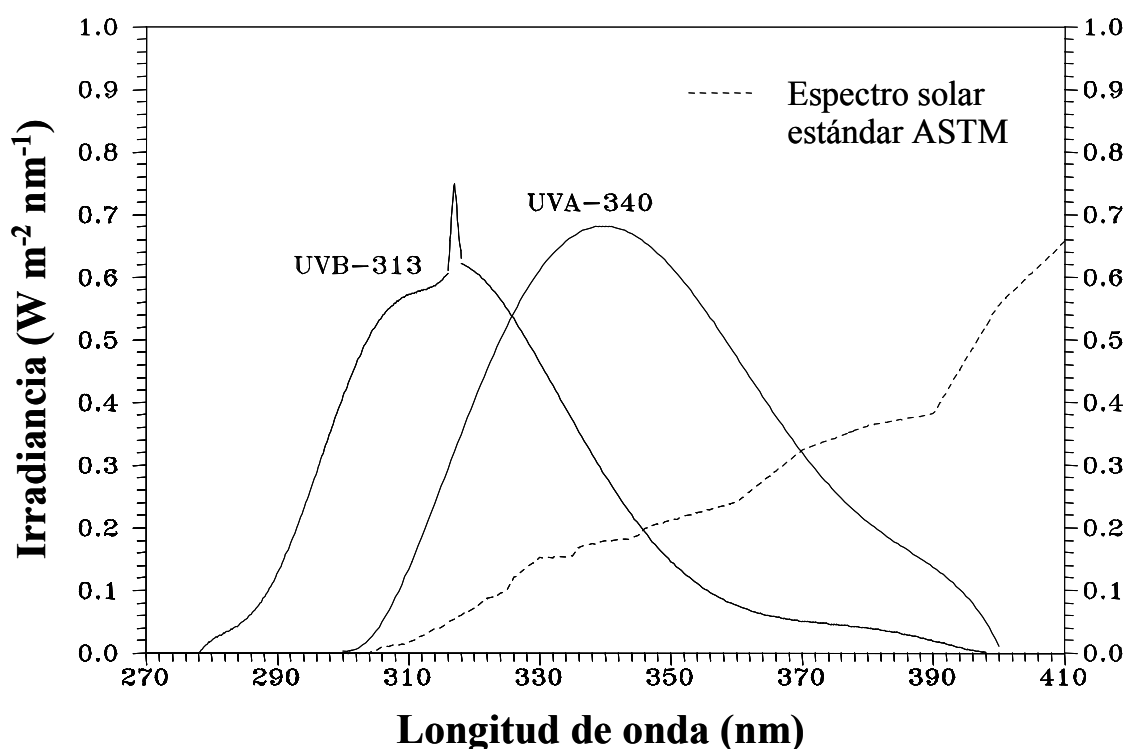


Figura 18. Distribución espectral de dos lámparas fluorescentes UV comerciales (QUV, Philips) de 40 vatios de potencia y espectro solar estándar ASTM.

Existen varios sistemas comerciales basados en los distintos tipos de lámparas indicados anteriormente. Uno de estos sistemas se muestra en la Figura 19; el agua a tratar circula a través del espacio existente entre dos tubos concéntricos de vidrio, y el foco de luz está situado dentro del tubo interior. La luz UV es suministrada por lámparas tipo fluorescente de 40 vatios como las caracterizadas en la Figura 18. Otros dispositivos existentes están basados en lámparas de mayor potencia, como es el caso de los sistemas denominados “Solarbox”.

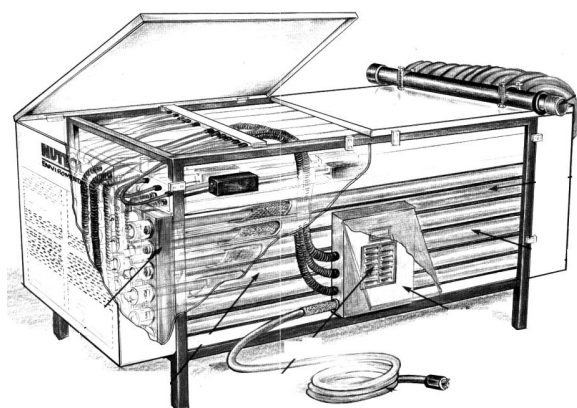


Figura 19. Sistema fotocatalítico comercial con 72 lámparas fluorescentes UV para tratamiento de aguas.

Una característica usual de los sistemas existentes basados en lámparas es el uso de catalizador soportado, fijado en algún tipo de soporte inerte dentro del reactor. De esta forma se elimina la necesidad de recuperar el catalizador, a costa de una importante reducción en el rendimiento del sistema. La configuración del soporte es crítica, pues debe garantizar simultáneamente una buena iluminación del catalizador, y una buena dinámica del fluido en las zonas iluminadas. Un sistema de catalizador soportado razonablemente eficiente debe tener una actividad fotocatalítica adecuada (comparable a sistemas en los que el catalizador se encuentra suspendido), una baja pérdida de carga, larga duración y coste razonable. Hasta el momento, sin embargo, no ha sido posible alcanzar simultáneamente todas estas características. Uno de los principales inconvenientes, además de la menor actividad fotocatalítica, es la necesidad de reemplazar el catalizador (y el soporte en el que se encuentre fijado) una vez éste pierde su actividad, lo que supone un importante aumento en el coste global del sistema. Los soportes ensayados hasta ahora incluyen fibra de vidrio, fibras metálicas, mallas de acero, aluminio y distintos tipos de plástico y cerámicas como alúmina, carburo de silicio, etc. en las más variadas formas. Algunos ejemplos de técnicas viables utilizadas para soportar el catalizador son impregnaciones mediante disolventes, deposiciones mediante sustancias precursoras, técnicas sol-gel, etc (ver [Capítulo 7](#)).

Por el contrario, las condiciones operativas de los reactores con el catalizador en suspensión, garantizan una mayor eficiencia, menor pérdida de carga y una excelente transferencia de masa fluido a catalizador. Además el catalizador puede eliminarse y recuperarse fácilmente del medio reactivo mediante la desestabilización de la suspensión coloidal y la subsecuente sedimentación del TiO_2 .

6. TECNOLOGÍAS BASADAS EN EL USO DE RADIACIÓN SOLAR

El desarrollo de la tecnología de fotocatálisis solar se inició a finales de los años 80, partiendo de los diseños y sistemas ya existentes para procesos térmicos de baja y media temperatura (fundamentalmente colectores cilindro-parabólicos y sistemas sin concentración). Básicamente las modificaciones iniciales de estos equipos existentes consistieron en la modificación del reflector solar y en el receptor dado que éste debe de ser transparente a la luz para poder introducir los fotones dentro del fluido que se quiere tratar [31]. Otra de las diferencias importantes es la ausencia de aislamiento térmico dado que la temperatura no juega un papel significativo en el proceso. Debe notarse que la fotocatálisis es un proceso **fotónico**, a diferencia de los procesos **térmicos** preexistentes de aprovechamiento de la energía solar.

Con estas premisas, a fines de los años 80 el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, USA), comenzó sus experiencias de Fotocatálisis Solar en los Laboratorios *Sandia* (Albuquerque), donde fue desarrollado el primer sistema solar para llevar a cabo experimentos de tratamiento de agua. Posteriormente fue instalado otro sistema en los Laboratorios *Livermore* (California) [32]. En 1990, el CIEMAT (España) inició también un programa de investigación en la Plataforma Solar de Almería (PSA) como consecuencia del cual se instaló un sistema experimental para la realización de ensayos y el desarrollo tecnológico del proceso para permitir su aplicación a problemáticas industriales (Figura 20).

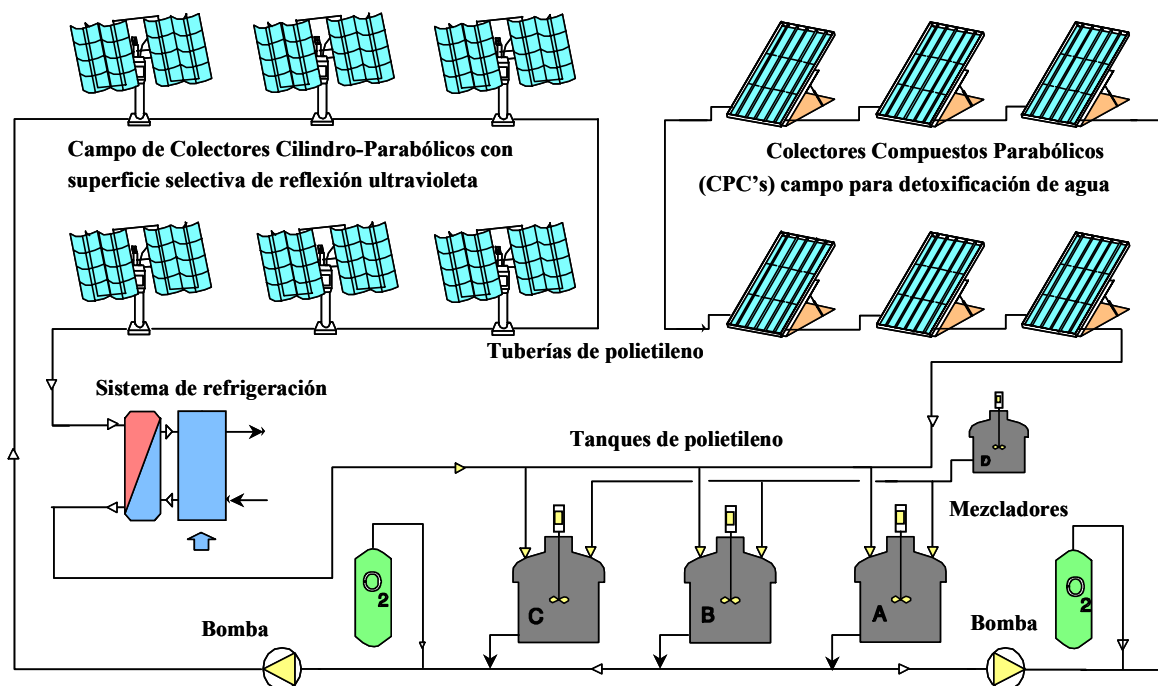


Figura 20. Instalación experimental de fotocátalisis solar con dos sistemas independientes basados en colectores cilindro-parabólicos de dos ejes y en colectores estáticos tipo CPC (Plataforma Solar de Almería).

Estos primeros sistemas experimentales estaban basados, fundamentalmente, en colectores cilindro-parabólicos, que era la tecnología más desarrollada y en la que históricamente se ha puesto un mayor énfasis (plantas SEGS para la producción de energía eléctrica en California). Estos colectores pueden tener mecanismos de seguimiento solar en uno o dos ejes y se basan en una parábola que refleja y concentra la luz solar sobre su foco. En dicho foco está situado el receptor solar y reactor tubular transparente de vidrio. Los sistemas de seguimiento son necesarios para poder concentrar luz solar y por eso están normalmente asociados a sistemas de concentración. Sólo pueden utilizar radiación solar directa, ya que es la única con un vector conocido, y son necesarios en aplicaciones térmicas cuando las temperaturas necesarias son superiores a 150°C. Los sistemas de concentración tienen la ventaja de requerir un área de tubo reactor mucho más pequeña, lo que significa un circuito mucho menor para confinar, manejar y controlar el fluido del proceso. También, en el caso de utilizar catalizador soportado, los sistemas de concentración ofrecen la ventaja de permitir sistemas que, en principio, podrían ser más sencillos desde un punto de vista de ingeniería y, por lo tanto, más económicos.

Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos con seguimiento solar tienen dos desventajas importantes frente a los que no tienen seguimiento (sistemas estáticos). La primera es su mayor complejidad, coste y necesidades de mantenimiento debido al propio sistema de seguimiento y la movilidad global del colector que obliga a estructuras más complejas y

reforzadas. Si bien los sistemas con seguimiento poseen una mayor capacidad de intercepción de la luz solar, esta diferencia no resulta ser demasiado grande: por ejemplo, para una localización como la PSA un colector cilindro-parabólico con seguimiento en un eje y orientación este-oeste es capaz de interceptar anualmente el 76% de la radiación solar, mientras que una placa plana orientada al sur con una inclinación igual a la latitud local intercepta el 70% de la radiación total anual. A estas consideraciones se le ha de añadir que los sistemas estáticos no poseen pérdidas de rendimiento por factores asociados con la concentración y el seguimiento solar, tienen un mayor potencial para reducir costes de fabricación y la superficie necesaria para su instalación es más reducida, ya que proyectan menos sombras que los otros.

La segunda desventaja de los sistemas con seguimiento solar, tan importante o más que la primera para aplicaciones fotocatalíticas, es la imposibilidad de concentrar la radiación difusa. Esta limitación no es importante para aplicaciones solares térmicas, ya que la energía de la radiación difusa es una pequeña fracción de la energía de la radiación solar total. Para aplicaciones fotoquímicas, en cambio, la limitación es severa, ya que la componente difusa llega a representar el 50% de la radiación UV total que llega a la superficie terrestre. En efecto, los fotones de luz UV solar tienen una alta probabilidad de cambiar su trayectoria, transformándose de radiación directa en difusa, cuando interaccionan con las partículas de la atmósfera. Esta alta dispersión de la luz UV es producida por el mismo mecanismo que dispersa la luz azul mucho más que la luz roja, que es la causa por la que vemos el cielo azul. Debido a la dispersión, la mitad de la radiación solar UV llega a la superficie terrestre como luz difusa, incluso en días claros. La radiación solar UV (longitudes de onda desde 285 a 385 nm) da cuenta solamente del 2-3% de la energía total del espectro de la luz solar directa, pero alcanza el 4-6% cuando se considera el espectro de la luz solar global (radiación directa más difusa). También, las nubes delgadas, el polvo y la calima reducen el componente de luz directa mucho más que la componente difusa. Como los colectores solares estáticos (sin seguimiento solar) pueden utilizar ambas radiaciones directa y difusa cuando no concentran la luz solar (grado de concentración = 1), su rendimiento puede ser apreciablemente más alto para la aplicación fotocatalítica.

Por estas razones se ha realizado un gran esfuerzo en el diseño de sistemas solares estáticos y sin concentración para aplicaciones fotoquímicas en general y en especial para procesos fotocatalíticos. Sin embargo, el diseño de reactores robustos no es sencillo debido a los requerimientos de resistencia a la intemperie, baja pérdida de carga, elevada transmitancia en el UV, operación a elevadas presiones, etc. [33]. Los colectores Cilindro-Parabólico Compuestos (CPC) han resultado ser una de las mejores opciones tecnológicas para aplicaciones solares de fotocatálisis. Estos colectores solares estáticos, ampliamente utilizados para tubos de vacío, están constituidos por una superficie reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico y han demostrado aportar una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración (Figura 21).

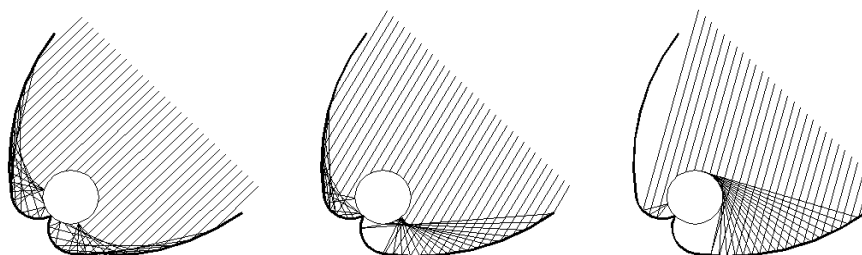


Figura 21. Reflexión solar en un colector cilindro-parabólico compuesto (CPC).

Aunque estos colectores CPC no poseen seguimiento solar alguno, pueden alcanzar un factor de concentración de hasta unos 10 soles gracias a la forma geométrica de su superficie reflectiva. En caso de aplicaciones térmicas, con una orientación adecuada, pueden conseguirse unas 7 horas de aprovechamiento solar efectivo diario, siendo necesario corregir su orientación cada 3 ó 4 días. Para aplicaciones de fotocátalisis pueden ser diseñados con factor de concentración 1, con lo que, gracias al diseño particular del reflector, prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto la directa como la difusa, independientemente ésta última de la dirección con que llega) es reflejada hacia el reactor, iluminando la parte interior del reactor tubular. Además, la forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación. Los reflectores CPC están generalmente hechos de aluminio pulido y la estructura puede ser un simple marco soporte del fotorreactor con tubos conectados.



Figura 22. Colector cilindro-parabólico compuesto (CPC) sin concentración solar ($C = 1$) para aplicaciones de Fotocátalisis Solar (Plataforma Solar de Almería).

La Figura 23 muestra un esquema típico de un sistema de detoxificación solar en el estado actual de la tecnología. En primer lugar, cuenta con un filtro que se encarga de eliminar cualquier tipo de partícula que pudiera acumularse sobre la superficie del catalizador o en las paredes del reactor, restando eficiencia al sistema. El contactor gas-líquido asegura la presencia del suficiente oxígeno disuelto en el agua para permitir la completa oxidación de todos los contaminantes orgánicos. El gas puede ser oxígeno puro, aire u otro oxidante y ha de ser añadido o introducido en el sistema en forma continua porque el nivel de saturación de oxígeno disuelto en el agua normalmente no es suficiente para llevar a cabo el proceso de oxidación y, una vez consumido, éste se detiene. El modo de operación puede ser en continuo con una única pasada a través del sistema (operación en flujo de pistón), o bien con algún porcentaje de realimentación o recirculación, dependiendo de los contaminantes presentes y los requerimientos de concentración a la salida del sistema. En caso de ser necesario, se puede añadir al agua una pequeña cantidad de óxido cálcico (CaO) antes del proceso de descarga, para neutralizar los ácidos simples que se hayan podido producir en el reactor, así como algún otro aditivo en función del uso posterior que se le vaya a dar al agua. Finalmente, en el concentrador solar o reactor tiene lugar el proceso fotocatalítico; en él se proporcionan los fotones con energía suficiente para que la reacción tenga lugar.

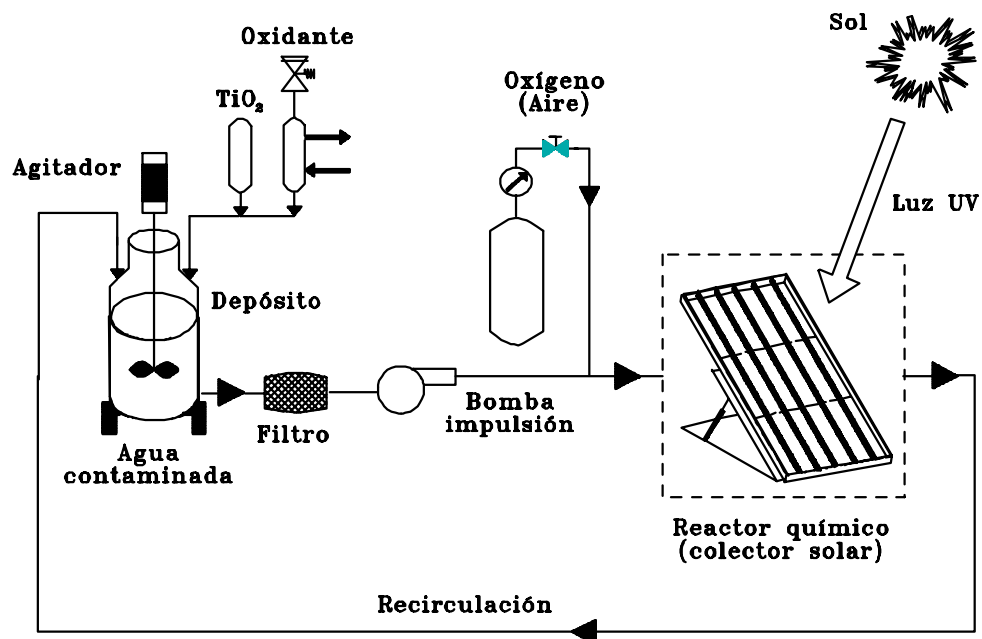


Figura 23. Esquema típico de un sistema de fotocatalisis para el tratamiento de contaminantes en agua.

Estas tecnologías, tremendamente atractivas desde un punto de vista medioambiental, están suscitando un importante interés industrial para su utilización en las distintas aplicaciones que se indicaban en el apartado 5. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en Arganda del Rey (Madrid, España), en 1999, de la primera Planta Industrial de Fotocatalisis Solar que se ha instalado en el mundo (Figura 24). La energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso.



Figura 24. Planta experimental industrial de Fotocatalisis Solar (Arganda del Rey, Madrid), con un campo solar de 100 m^2 de colectores CPC.

En esta planta, se llena completamente mediante gravedad un pequeño depósito para recirculación y el conjunto del circuito hidráulico y los colectores solares con el agua a tratar proveniente de un depósito de almacenamiento (que en este caso concreto contiene cianuros). Cuando el sistema está lleno, se recircula el agua continuamente a través del reactor solar, que supone el 75% del volumen total del circuito de tratamiento, hasta que se alcanza la destrucción deseada. El catalizador (TiO_2) y los aditivos químicos necesarios se preparan por separado en pequeños depósitos y se introducen de forma progresiva en el circuito de tratamiento mediante una pequeña bomba, para garantizar una homogenización completa del catalizador. Una vez que se obtiene la destrucción deseada, el agua se transfiere al tanque de separación del catalizador, y el circuito de tratamiento se llena otra vez con otra carga de agua contaminada, comenzando nuevamente el proceso de tratamiento.

Esta planta ha sido diseñada con sistemas de control automáticos y requerimientos mínimos de operación y mantenimiento. Como ejemplo, la evolución del proceso de tratamiento y degradación de contaminantes es seguido indirectamente a través de la medida de la luz solar UV disponible. Para ello, la instalación incorpora un radiómetro solar de radiación UV dentro de los mecanismos electrónicos de control, con la función de la integración de UV solar desde el principio del proceso de tratamiento. Este medidor está conectado a un autómata programable y, una vez que se ha alcanzado el nivel de energía necesario para completar el tratamiento (que previamente se habrá determinado mediante ensayos preliminares para el diseño concreto de cada planta, de acuerdo con las características del agua residual específica a tratar), el autómata detiene la bomba principal del sistema, transfiere el agua al tanque de separación de catalizador y avisa al operador que el tratamiento ha sido completado. El autómata también recibe otras señales de datos (velocidad de caudal, nivel de los tanques, temperatura, etc) para controlar las distintas secuencias de los procesos normales de operación mediante su actuación sobre las bombas y válvulas del sistema, por lo que se reduce al máximo la intervención humana. Las órdenes se introducen a través de un teclado y una impresora indica las alarmas y principales eventos del sistema. Esta tecnología ha sido desarrollada por un consorcio industrial europeo coordinado por el CIEMAT (España), dentro de un proyecto de investigación financiado por la Comisión Europea.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).
- [2]. D.F. Ollis, *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 593-622. Kluwer Academic Publishers (1991)
- [3]. J. Blanco y S. Malato, ISBN 84-8108-106-X. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería 1996.
- [4]. J.H. Carey, J. Lawrence y H.M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16(6)**, 697-701 (1976).
- [5]. Al-Ekabi y N Serpone, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726-5731 (1988).
- [6]. A. Hussain y N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5726-5731 (1988).
- [7]. D.M. Blake, *National Renewable Energy Laboratory*. Technical Report NREL/TP-570-26797. Agosto 1999.
- [8]. D.M. Blake, *National Renewable Energy Laboratory*. Technical Report NREL/TP-430-6084. Mayo 1994.
- [9]. A. Aguera, E. Almansa, A Tejedor, A Fernández-Alba, S. Malato y M.I. Maldonado, *J. Environ. Sci. Technol.*, **34(8)**, 1563-1571 (2000).
- [10]. Y.H. Hsieh, K.H. Wang, R.C. Ko y C.Y. Chang, *Proceedings of the Waste minimisation and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical industries*. Mérida, Yucatán, México. Noviembre 14-18, 1999.
- [11]. R. Galindo, E.R. Bandala, S. Gelover, M.T. Leal y C. Estrada, *Proceedings of the ISES Millennium Forum 2000*, 295-298. México D.F. (2000).
- [12]. A. Sclafani y J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13655-13661 (1996).
- [13]. M. Romero, J. Blanco, B. Sánchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona y E. García, *Solar Energy*, **66(2)**, 169-182 (1999).

- [14]. D. Curco, S. Malato, J. Blanco y J. Giménez, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **44**, 199-217 (1996).
- [15]. J. Giménez, D. Curco y M.A. Queral, *Catalysis Today*, **54**, 229-244 (2000).
- [16]. M. Anpo y H. Yamashita, *Wiley Ser. Photosci. Photoeng.*, **1** (Surface Photochemistry), 117-164 (1996).
- [17]. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M.I. Maldonado, *Chemosphere*, **38(5)**, 1145-1156 (1999).
- [18]. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M.I. Maldonado, *Water Science and Technology*, **40(4-5)**, 123 (1999).
- [19]. S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez y A. Campos, *Appl. Catal. B: Environ.*, **28**, 163-174 (2000).
- [20]. J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K.H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendez y C.M. Rangel, *Solar Energy*, **67(4-6)**, 317-330 (2000).
- [21]. A. Vidal, B. Sanchez, M. Romero, J. Blanco y S. Malato, *Proceedings of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*. London, Ontario, Canadá, 25-30 junio, 1994.
- [22]. M.R. Prairie y M.S. Berta, *Proceedings of Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. Second International Symposium*, 428-441. Technomic Publishing Company (1994).
- [23]. M.A. Aguado, J. Giménez y S. Cervera-March, *Chem. Eng. Commun.*, **104**, 71-78 (1991).
- [24]. V. Augugliaro, J. Blanco, J. Cáceres, E. García, V. Loddó, M.J. López, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello y J. Soria, *Catalysis Today*, **54**, 245-253 (1999).
- [25]. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, B. Milow y M.I. Maldonado, *Chemosphere*, **38(5)**, 1145-1156 (1999).
- [26]. S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, P. Fernández Ibáñez y A. Campos, *Applied Catalysis B: Environmental*, **28**, 163-174 (2000).
- [27]. A. Acher, E. Fischer, R. Zellingher e Y. Manor, *Wat. Res.*, **24(7)**, 837-843 (1990).
- [28]. G.E. Jr. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M.I. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney y J.M. Zachara, *Chem. Rev.*, **99(1)**, 77-174 (1999).
- [29]. C. Pulgarin, M. Invernizzi, S. Parra, V. Sarriá, R. Polania y P. Péringier, *Catalysis Today*, **54**, 341-352 (1999).
- [30]. J. Blanco y S. Malato, *Proceedings of Int. Conf. on Comparative Assessments of Solar Power Technologies*, 231-246. SolarPACES Ed. Jerusalem, Israel, 1994.
- [31]. Bechtel Corporation, *Sandia National Laboratory Report*. SAND91-7005 (1991).
- [32]. C.S. Turchi, J.F. Klausner, D.Y. Goswami y E. Marchand, *Proceedings of Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, Third International Symposium*. National Renewable Energy Laboratory report: NREL/TP-471-5345. Nashville, Tennessee, 17- 19 Febrero, (1993).
- [33]. K. Pacheco, A.S. Watt y C.S. Turchi, *Proceedings of ASME/ASES Joint Solar Energy Conference*. Washington, D.C., 4-8 Abril, (1993).
- [34]. J. Blanco y S. Malato, "Solar Detoxification". *UNESCO Engineering Learning Package* (pendiente de publicación). Disponible en <http://www.unesco.org/science/wsp/publications/solar.htm> (2000).