



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN: TECNOLOGÍAS SOLARES

Dra. MARTA I. LITTER

Comisión Nacional de Energía Atómica-UNSAM

Buenos Aires, Argentina

Criterios para el tratamiento de efluentes

- ❖ Característica del agua que se va a tratar
- ❖ Calidad requerida
- ❖ Separación vs. destrucción
- ❖ Aspectos económicos

Tipos de tratamiento

Tratamientos primarios

- ❖ “Screening”
- ❖ Remoción de sedimentos
- ❖ Sedimentación
- ❖ Flotación
- ❖ Floculación
- ❖ Separación de aceites y grasas
- ❖ Neutralización

Tipos de tratamiento

Tratamientos secundarios

- **Proceso de barros activados**
- **Aireación extendida (u oxidación total)**
- **Estabilización por contacto**
- **Lagunas aireadas**
- **Estanques de estabilización**
- **“Trickling filters” (filtros de escurrido)**
- **Tratamiento anaeróbico**

Tratamientos terciarios convencionales

- Incineración
- Remoción con aire
- Carbón activado
- Oxidación biológica
- Cloración
- Óxido de cloro
- Electroquímico
- Oxidación térmica
- Permanganato

Destino de los contaminantes

**El objetivo es degradar los
sustratos tóxicos a menos
tóxicos y más fácilmente
disponibles**

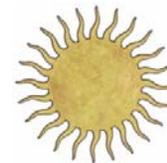
**Generalmente se intenta
la mineralización total**



Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs)

¡Tecnologías innovadoras económicas para tratamiento de efluentes!

- Permiten la eliminación total o parcial de compuestos resistentes a tratamientos de aguas convencionales (como los biológicos).
- Se basan en procesos fisicoquímicos, principalmente fotoquímicos, que producen oxidantes o reductores potentes.
- Es posible usar la inagotable y económica luz solar.



TAOs no fotoquímicas

- O_3/OH^-
- O_3/H_2O_2
- Fenton y relacionadas
- Oxidación electroquímica
- Radiólisis γ y con haces de electrones
- Plasma no térmico
- Sonólisis y descarga electrohidráulica
- Oxidación en agua sub/y supercrítica
- Hierro cerovalente

TAOs fotoquímicas

- **Fotólisis directa**
- **Procesos sensibilizados por colorantes**
- **Fotólisis UVV del agua**
- **UV/H₂O₂**
- **UV/O₃**
- **Foto-Fenton y relacionadas**
- **Fotocatálisis heterogénea**

Tecnologías Avanzadas de Oxidación: aplicaciones potenciales

En aguas

- aguas superficiales
- aguas contaminadas del suelo
- residuos acuosos industriales
- aguas municipales
- agua potable
- lixiviados

En aire

- extracción del suelo con vapor
- gas de “air-stripper”
- emisiones industriales
- emisiones de automotores

En sólidos

- barros de lavados de sólidos (suelo, sedimentos, cenizas)

Ventajas de las TAOs

- Nuevas tecnologías limpias.
- No cambian de fase solamente al contaminante como en otras.
- Pueden tratarse exitosamente contaminantes refractarios a tratamientos convencionales.
- Mineralización completa de la MO (CO_2 y H_2O).
- No se suelen generar barros.
- Sirven para contaminantes en muy baja cantidad ($\mu\text{g/L}$).
- Se consume generalmente menos energía que en otros tratamientos.
- Se producen compuestos de mayor biodegradabilidad (tratamientos biológicos).
- Mejoran propiedades organolépticas.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes residuales (cloro) y no forman peligrosos coproductos de desinfección.

Utilidad de las TAOs fotoquímicas

Especialmente útiles como:

- PRETRATAMIENTO antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación.
- POSTRATAMIENTO para pulido de aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

TAOs

¿Cuál es la explicación de la eficiencia de estas técnicas?



Velocidad de oxidación muy incrementada por participación de radicales, principalmente el

Radical hidroxilo: HO• (Glaze, 1987)

✓ *Ataca virtualmente a todos los compuestos orgánicos (termodinámica).*

✓ *Reacciona 10^6 - 10^{12} veces más rápido que O_3 (cinética).*

Potenciales redox de algunos oxidantes

Especie	Potencial redox (V)
flúor	3,03
radical hidroxilo	2,80
oxígeno atómico	2,42
ozono	2,07
peróxido de hidrógeno	1,78
permanganato	1,68
dióxido de cloro	1,57
cloro	1,36
yodo	0,54

Ventajas del uso de la luz

¿Si se puede generar HO^\bullet sin luz, ¿para qué usarla?

- Es posible fotolizar directamente \Rightarrow importante para compuestos que reaccionan lentamente con HO^\bullet .
- Evita el uso de O_3 , que aumenta costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción y evita el uso de tanques grandes haciendo al sistema más compacto.
- Evita cambios de pH drásticos (O_3 necesita pH altos).
- Aumenta la flexibilidad del sistema, permite el uso de una variedad de oxidantes y condiciones.
- Costos operativos menores debido a menor consumo de potencia para generar HO^\bullet .

Constantes de velocidad del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos

Compuesto	HO•	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

(k en L mol⁻¹ s⁻¹)

Nociones de Fotoquímica

Fotoquímica

Interacción de la luz con moléculas: disociación de uniones.

Luz: compuesta por pequeños paquetes particulados de energía o fotones.

Rango UV-visible del espectro electromagnético.

Fotoquímica

UV: cuatro
zonas

Tipo	λ (nm)	Usos
UV-A* (onda larga, cercana, luz negra)	315-400 (365)**	casi todas las TAOs fotoqcas.
UV-B	280-315	algunas TAOs
UV-C* (onda corta)	100-280 (254, 185)	desinfección y esterilización, H ₂ O ₂
UVV (UV de vacío)*	<190 nm (172)**	algunas aplicaciones

*Usadas en aplicaciones ambientales

** Más usada

Regla: energías aproximadas para el intervalo 200-600 nm, 600-200 kJ mol⁻¹

Generación de radicales

- 1. procesos térmicos u otros con alta energía**
- 2. fotólisis directa del sustrato (cuando se usa luz)**
- 3. reacción con HO• (generado por luz u otra fuente de energía)**

TAOs fotoquímicas más empleadas

- Fotólisis UV-C (con O_2 o H_2O_2), lámparas germicidas económicas (254 nm).
- Fotocatálisis heterogénea: TiO_2 y luz UV-A, incluyendo la solar (300-400 nm).
- Foto-Fenton: $Fe(II)/Fe(III) + H_2O_2$, luz UV-A (300-400 nm).
- Ferrioxalato: $Fe(III)$ -oxalato + H_2O_2 , luz UV-A (300-400 nm) o visible (solar).
- Combinaciones de todas las anteriores.

Fotólisis directa

- Fotón de 254 nm \equiv 4,89 eV.
- Se producen rupturas homolíticas y heterolíticas.

CSI

Molécula (EF) \rightarrow Molécula (EE, singlete) \rightarrow Molécula (EE, triplete)
EE: homólisis, heterólisis o fotoionización.

En la mayoría de los casos, la ruptura homolítica produce radicales:



Reacciones en cadena: productos finales de más bajo peso molecular.

En presencia de O_2 :



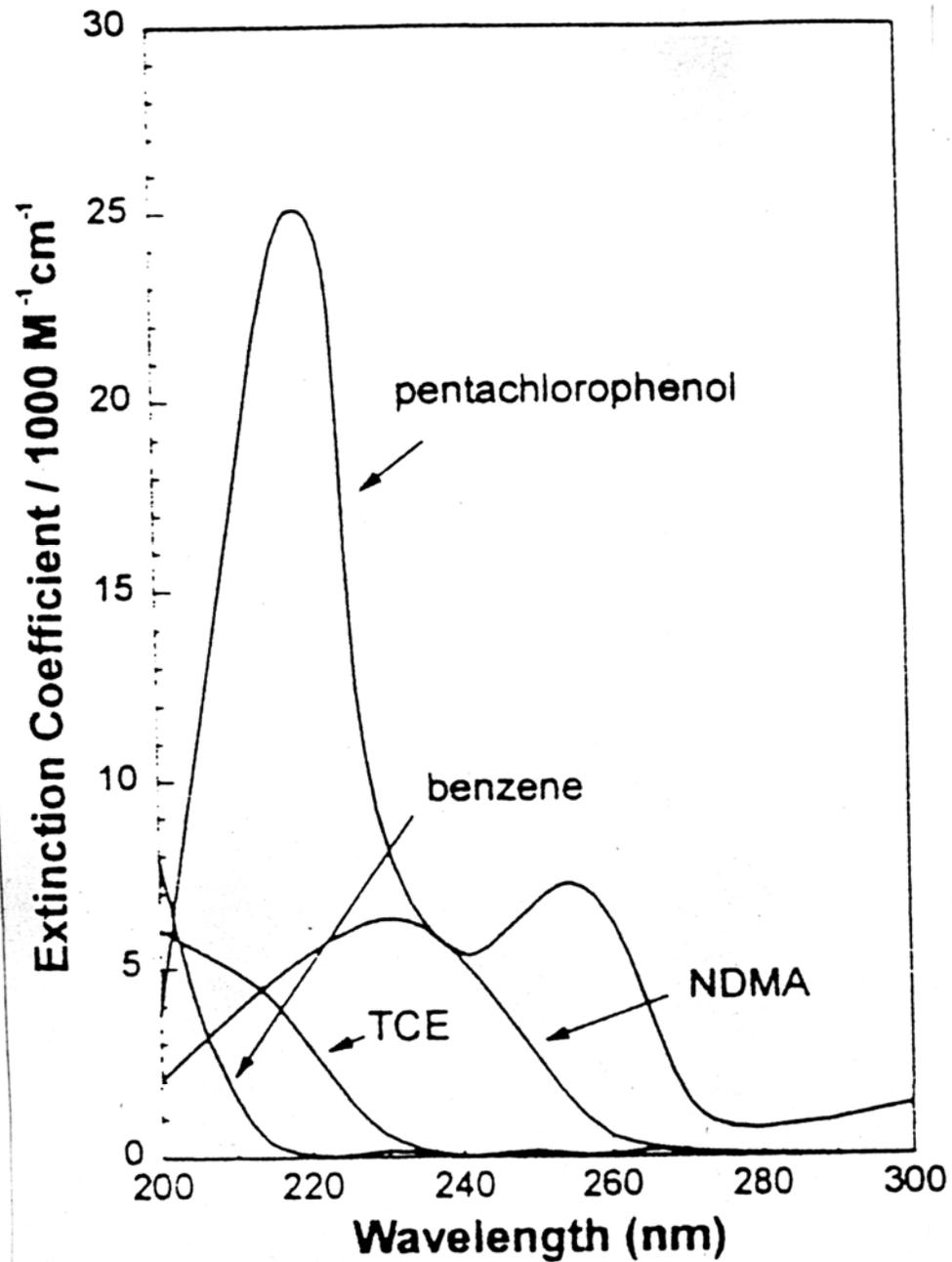
Radical superóxido: poder oxidante no muy alto, pero puede degradar compuestos aromáticos sustituidos.

Fotólisis directa

- Esterilización o desinfección de aguas (UV-C, 254 nm).
- Transformación de compuestos químicos.

Ejemplos:

- Oxidaciones de heterociclos
- Fotoionizaciones
- N-nitrosodimetilamina (NDMA)
- Alquenos y aromáticos clorados (TCE, PCP)
- DDT
- Lindano
- PCP
- TNT
- Atracina
- Decoloración de colorantes textiles



Espectros de absorción de contaminantes típicos

Fotólisis directa

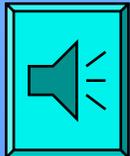
Limitaciones

- Baja eficiencia.
- No efectiva para eliminar compuestos orgánicos de aguas.
- Limitada a compuestos que absorben a 200-300 nm.
- Limitada a un único componente.

Procesos fotoquímicos sensibilizados por colorantes o cromóforos

Fundamento:

Un colorante absorbe luz visible y pasa a un estado excitado, desde el cual se produce transferencia de energía a otras moléculas, generalmente a oxígeno



Oxígeno singlete ($\text{O}(\text{}^1\text{D}) = \text{}^1\text{O}_2$): oxidante efectivo

Colorantes sensibilizadores más usados

- ✓ **rosa de bengala**
- ✓ **ftalocianinas**
- ✓ **azul de metileno**

Procesos fotoquímicos sensibilizados por colorantes o cromóforos

- Proceso no comercial.
- Dificultad de eliminar el colorante del agua tratada.
- Desactivación física del $^1\text{O}_2$ por agua y por metales de transición.
- $^1\text{O}_2$: electrófilo, no reacciona con alquenos polihalogenados.
- Otros generadores de $^1\text{O}_2$: ácidos húmicos, péptidos, carbohidratos, ácidos fenólicos y metales.
- Unión a soportes. Caso del fotorreactor SOLWATER.

Fotólisis UVV

Uso más importante: fotólisis de agua



¡Reducciones y oxidaciones!

λ (nm)	ϕ
172 nm	0,30
185 nm	0,30
147 nm	0,70

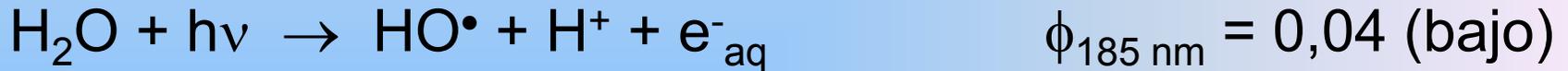
Para el cloroformo:
 $k_{\text{HO}^\bullet} = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 $k_{\text{H}^\bullet} = 1,1 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- $\lambda < 190 \text{ nm}$.
- Lámparas de excímeros de Xe (λ 172 nm).

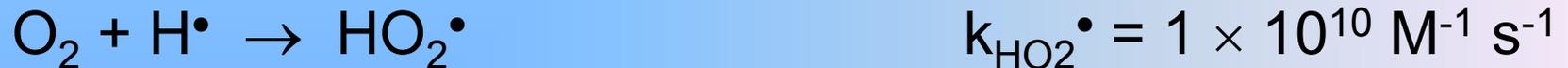
Fotólisis UVV



Formación de electrones acuosos:



Generación rápida de:



Fotólisis UVV

Ventajas

- Alta eficiencia de iluminación.
- Alta sección eficaz de absorción del H₂O.
- No hay que agregar agentes químicos.
- Es competitivo y simple.
- No hay efectos de filtro.

Desventajas

- Suministro de oxígeno.
- Cuarzo necesario.
- Suministro de potencia.
- No hay equipos comerciales (se están desarrollando reactores).

Fotólisis UVV

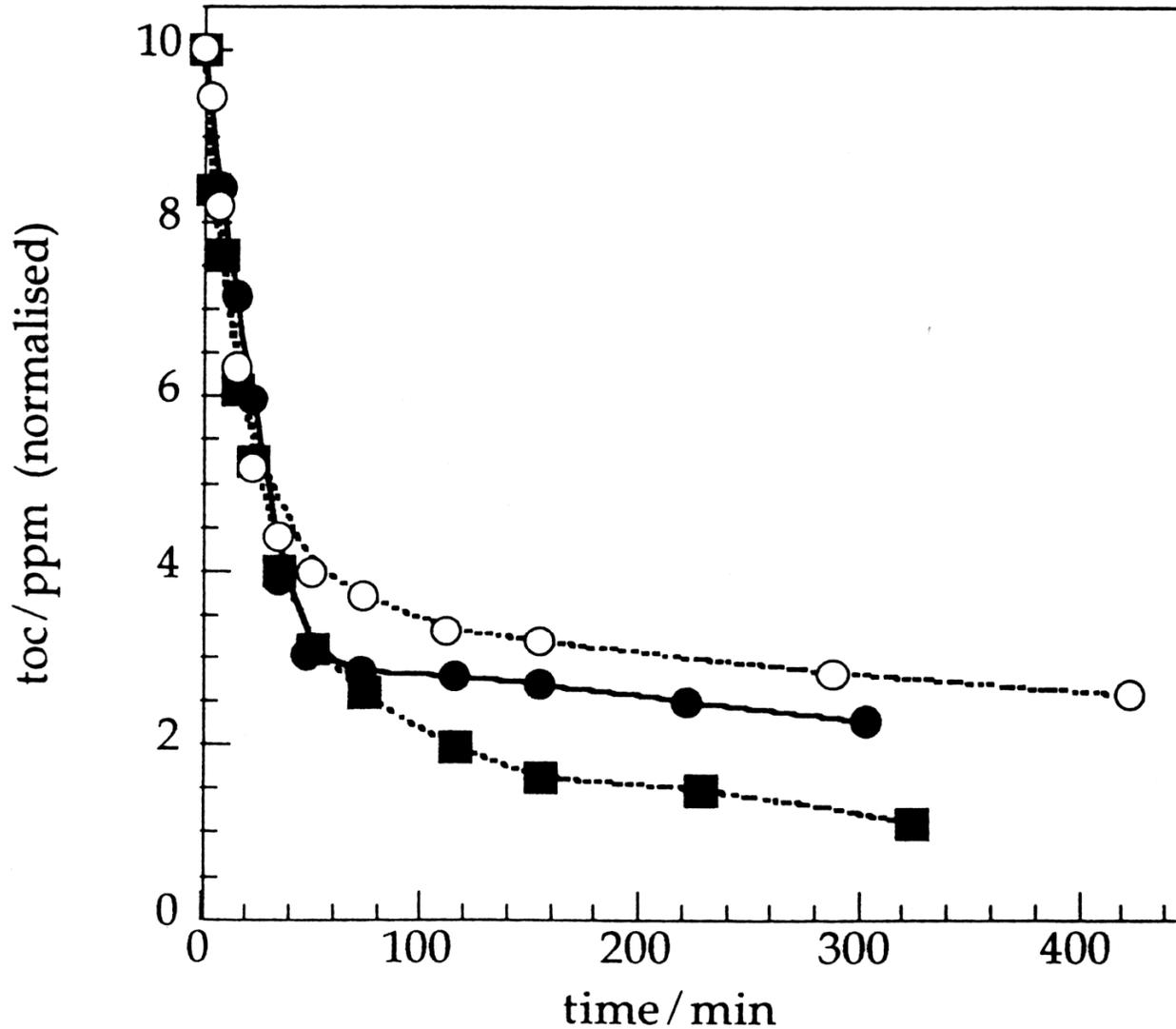
Aplicaciones

- Degradación de contaminantes en aguas y en corriente de aire con alto contenido de humedad.
- Para agua ultrapura.
- Para compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados, p. ej., ClCH_3).

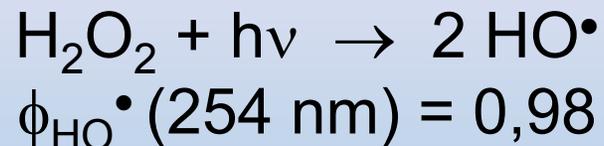
TOC depletion during VUV irradiation for solutions saturated with (■) argon; (●) air or (○) oxygen;

[atrazine]₀ = 1 × 10⁻⁴ M.

Tratamiento de atracina



UV/H₂O₂



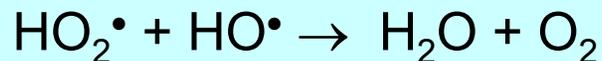
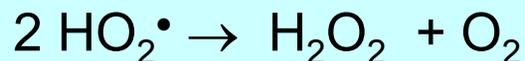
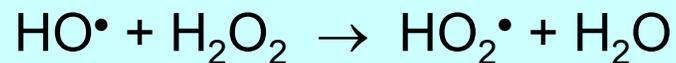
Espece	ϵ_{254} (M ⁻¹ cm ⁻¹)
H ₂ O ₂	18,6
HO ₂ ⁻	240

⇒ **Proceso fotoquímico más eficiente en medio básico**

✓ Se usan lámparas de 254 nm.

UV/H₂O₂

Efecto inhibitorio del exceso de peróxido



- Cantidad óptima de H₂O₂.
- Exceso retarda la degradación.

UV/H₂O₂

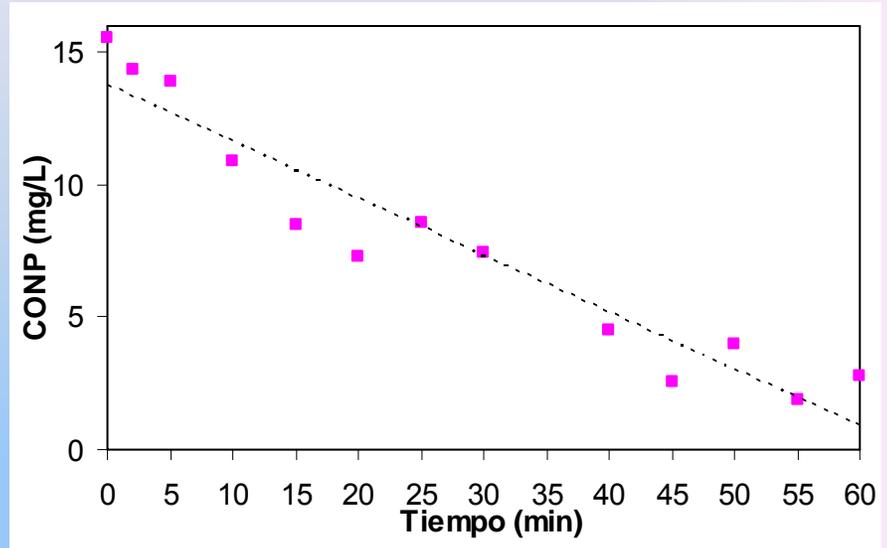
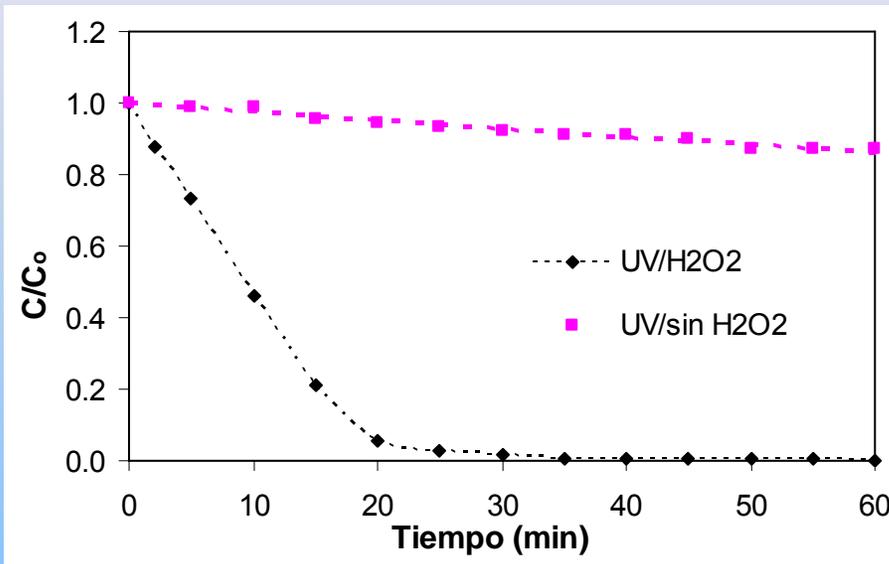
Ventajas

- Disponibilidad comercial del oxidante.
- Estabilidad térmica y almacenamiento en el lugar.
- Solubilidad infinita en agua.
- No hay problemas de transferencia de masa asociados a gases.
- Fuente efectiva de HO•, 2 HO• por cada H₂O₂.
- Inversión mínima de capital.
- Operación simple.
- Mejora sensiblemente con ultrasonido.

UV/H₂O₂: aplicaciones

- ✓ **compuestos organoclorados alifáticos y aromáticos**
- ✓ **fenoles clorados y sustituidos**
- ✓ **plaguicidas**

UV/H₂O₂



Rapidez de decoloración de Negro de Hispamin con UV/H₂O₂ comparada con la del proceso sin H₂O₂

Variación de la concentración de carbono orgánico durante el tiempo de irradiación.

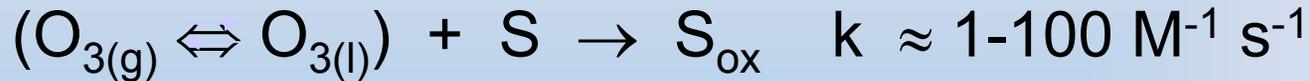
OZONO



Oxidante	E^0 (V vs. ENH)
Cl_2	1.36
ClO_2	1.57
H_2O_2	1.77
O_3	2.07

OZONO: Reacciones

1) reacción directa (lenta y selectiva)



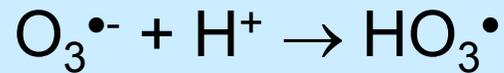
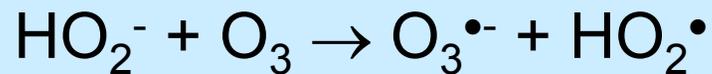
2) reacción radicalaria (rápida y no selectiva)



puede iniciarse de distintas formas:

- ✓HO•
- ✓HO₂•
- ✓Fe²⁺
- ✓sustancias húmicas

OZONIZACIÓN: MECANISMO



OZONO

Ventajas

- Oxidante poderoso.
- Bactericida eficiente.
- Productos finales O_2 y H_2O .
- No es tan tóxico como Cl_2 y no produce THM.
- Produce aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, (pretratamiento de procesos biológicos).
- Puede producirse en cualquier parte si hay electricidad.
- No da olores ni gustos residuales.
- Versátil para tecnologías combinadas.

OZONO

Desventajas

- Baja solubilidad en agua \Rightarrow necesita eficiente agitación (difusores, mezcladores en línea, venturís y torres de contacto).
- Limitaciones de transferencia de masa entre el ozono gaseoso y el agua.
- No conduce a mineralización completa.
- Hay que trabajar a baja T para evitar volatilización.
- Caro: altos costos de inversión y de producción. Para la destrucción completa relación molar $> 5:1$ O_3 /contaminante (kg O_3 /hora).
- No tiene propiedades de desinfección residuales.

OZONO: aplicaciones

- Desinfectante de agua potable (primeros usos).
- Decoloración de caolín gris.
- Decoloración de pulpa de celulosa.
- Tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados.

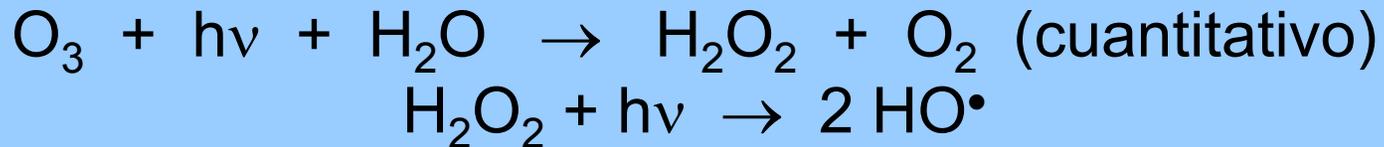


- Caro pero rápido.
- Sirve para concentraciones de orgánicos bajas ($\mu\text{g/L}$).
- pH entre 7 y 8.
- Relación molar óptima $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 2:1.

O_3/HO_2^- (pH alcalino)



UV/O₃



¡Sólo forma cara de generar H₂O₂ y luego HO•!



Combinación de UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂

UV/O₃

Ventajas

- ✓ Coeficiente de absorción molar del O₃ > el de H₂O₂ (ϵ_{254} 3300 M⁻¹ cm⁻¹) ⇒ eficiencia mayor que O₃ o UV solos.
- ✓ Para aguas con alto fondo de absorción de UV.
- ✓ Buen método para PCBs.
- ✓ No se necesita cuarzo (UV-B, 280-330 nm).

Desventajas

- ✓ Alto costo de capital y de destrucción de ozono.
- ✓ Problemas de seguridad y salud.
- ✓ Limitaciones de transferencia de masa por la baja disolución de O₃ en agua.
- ✓ "stripping" de VOCs por burbujeo de O₃.

UV/O₃

Aplicaciones

- Potabilización de aguas.
- Tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas.
- Desinfección.
- Decoloración de aguas en la industria del papel.
- Degrada RCI (saturados e insaturados).
- Útil para TNT (UV/H₂O₂ u O₃ solo da TNB).

UV/O₃

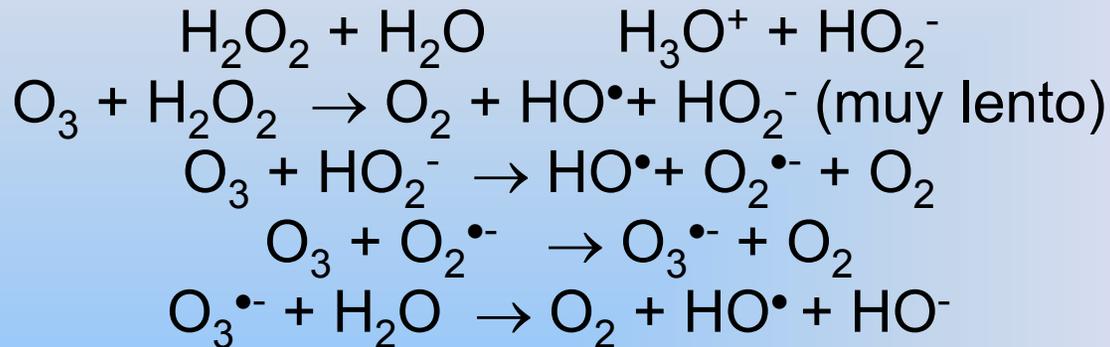
Uso de luz solar: Heliozon

- Luz solar mejora ozonización.
- Proceso *Heliozon*.
- Degradación de dos compuestos orgánicos modelo: fenol y ácido málico.
- Mineralización completa y rápida, aun a valores de COT altos (49000 µg/L).
- Aumento de la reactividad del ozono a bajo costo.

**UV/O₃ y UV/H₂O₂ están
comercialmente disponibles**

UV/H₂O₂/O₃

El proceso térmico



La adición de luz produce un aumento neto de la eficiencia

ya hay plantas piloto

Fenton y foto-Fenton



(Fenton, 1894)



(tipo Fenton)

En presencia de luz: foto-Fenton

Mecanismo de Fenton



$\text{HO}\cdot$ puede oxidar la MO a $\text{R}\cdot$



$\text{HO}\cdot$ puede también oxidar Fe^{2+} (reacción improductiva):



A $\text{pH} < 3$ reacción autocatalítica:



Proceso iniciado por Fe^{3+} o Cu^{2+} : “tipo Fenton”.

Reacción lenta; $\text{HO}_2\cdot$ mucho menos reactivo que $\text{HO}\cdot$.

Reactivo de Fenton

Ventajas

- Fe(II) abundante y no tóxico.
- No se forman compuestos clorados.
- No hay limitaciones de transferencia de masa (homogéneo).
- Como no usa luz, diseño de reactores más sencillo.
- H₂O₂ es fácil de manejar y ambientalmente benigno.

Reactivo de Fenton

Desventajas

- Adición continua y estequiométrica de Fe(II) y H₂O₂ (alta concentración de Fe).
- A pH > 5 se genera Fe(III) particulado ⇒ problemas de disposición de barros.
- No hay mineralización completa por formación de intermediarios resistentes.

Reactivo de Fenton: aplicaciones

- Reducción de DQO en aguas municipales y subterráneas.
- Lixiviados.
- Oxidante de contaminantes en suelos (hexadecano, Dieldrin)
- Como pretratamiento de no biodegradables
- Útil para:
 - alifáticos y aromáticos clorados
 - solventes para limpieza a seco
 - PCBs
 - nitroaromáticos
 - colorantes azo
 - clorobenceno
 - PCP
 - fenoles
 - fenoles clorados
 - octacloro-p-dioxina
 - formaldehído
 - herbicidas

Foto-Fenton

Mejoramiento de la Fenton por:

- ❖ Fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+}



($\phi_{\text{HO}^\bullet} = 0,017$ a 360 nm y 0,14 a 313 nm).

- ❖ Fe(II) fotogenerado genera HO^\bullet adicionales y continúa el ciclo.
- ❖ Permite el uso de λ hasta el visible.
- ❖ [Fe(II)]: órdenes de magnitud menor que Fenton convencional.
- ❖ Pero debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas.
- ❖ Si se usa $\lambda < 300$ nm:

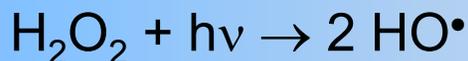
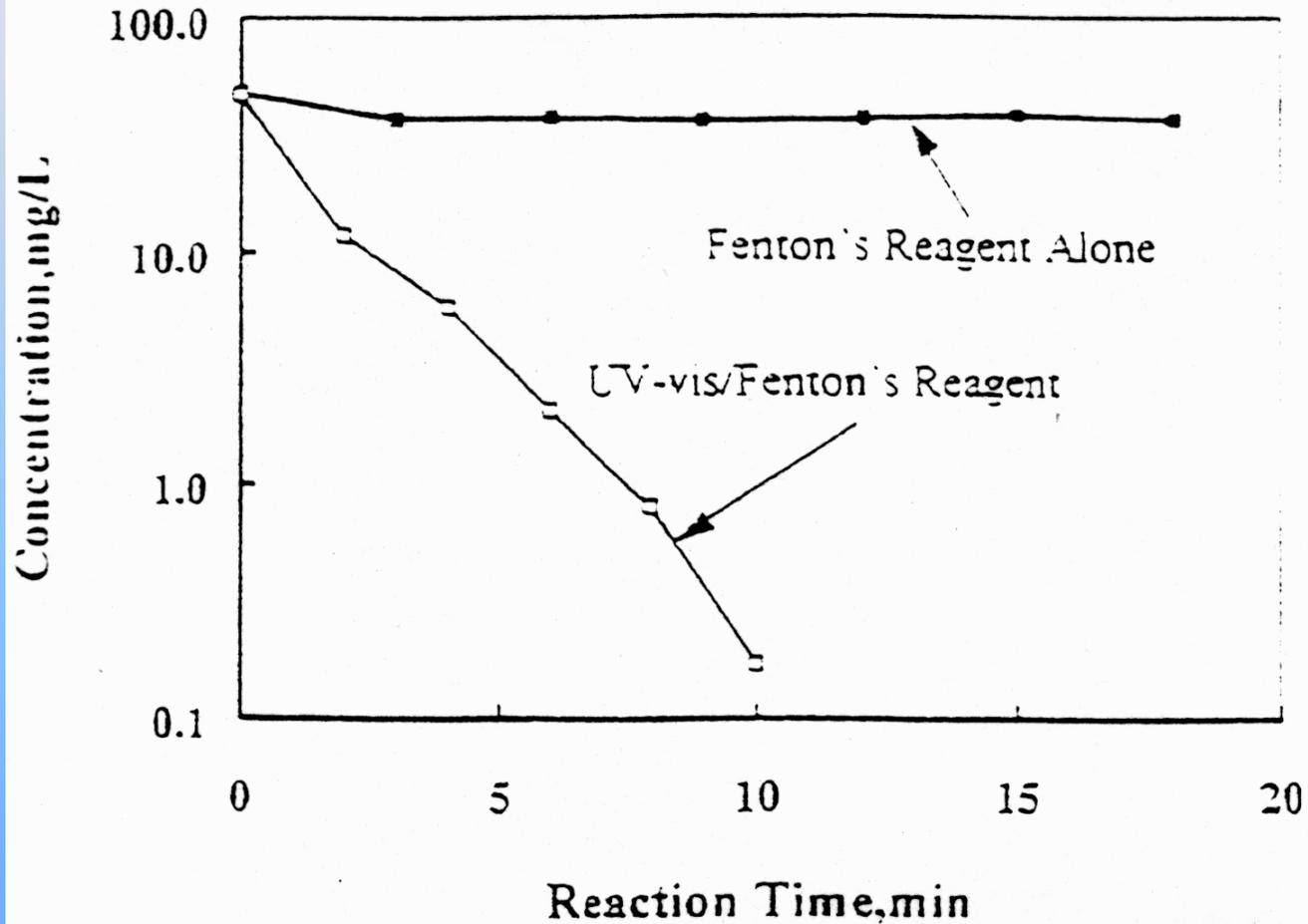


Foto-Fenton: aplicaciones

- Agua y suelos
- Lixiviados
- Remoción MO antes de la desinfección
- Nitroaromáticos
- Fenoles policlorados
- Herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T)
- PCP
- Pesticidas

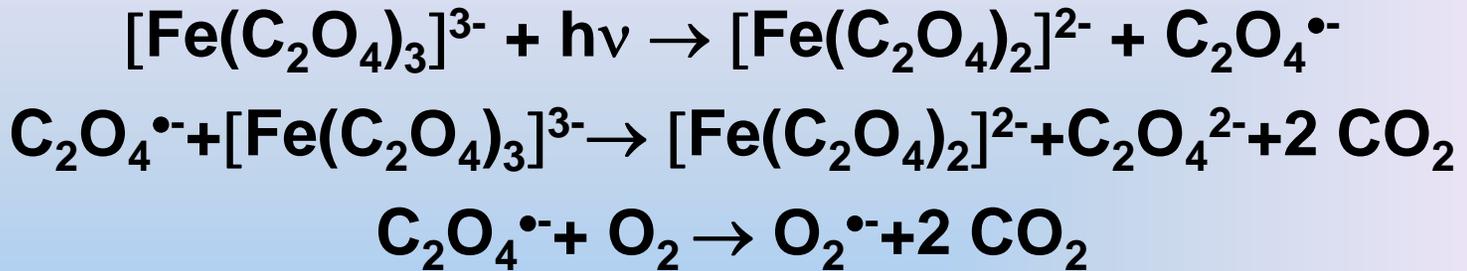
✓ Hay que evaluar los costos de la complejidad del sistema y del ajuste del pH

Foto-Fenton



Comparison of Fenton and UV-visible Fenton's reagents for the destruction of ethylbenzene.

Ferrioxalato/H₂O₂



- Se agrega H₂O₂
- Trabaja entre 200-500 nm

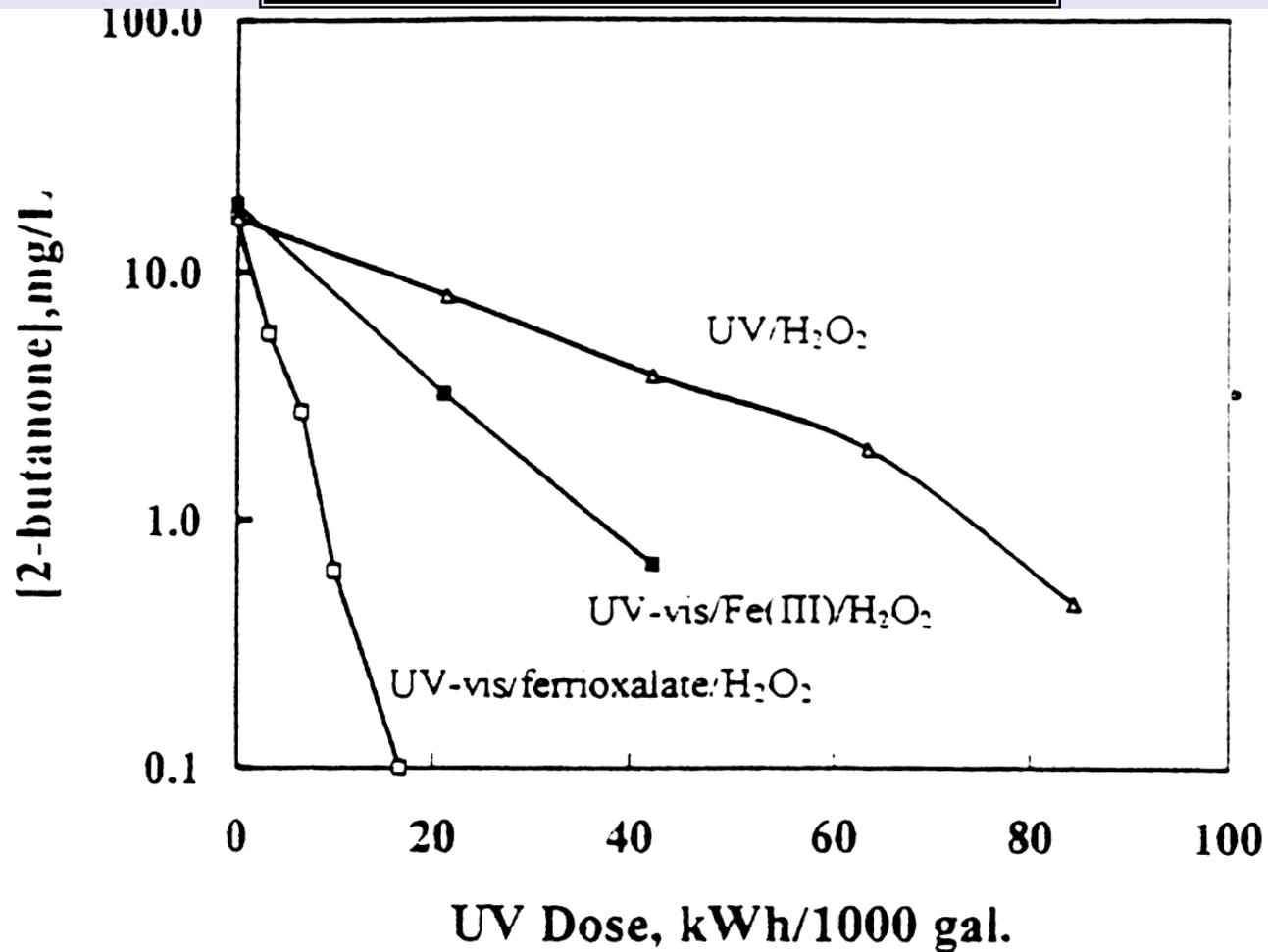


➤ Puede usarse luz solar

Ferrioxalato/H₂O₂: aplicaciones

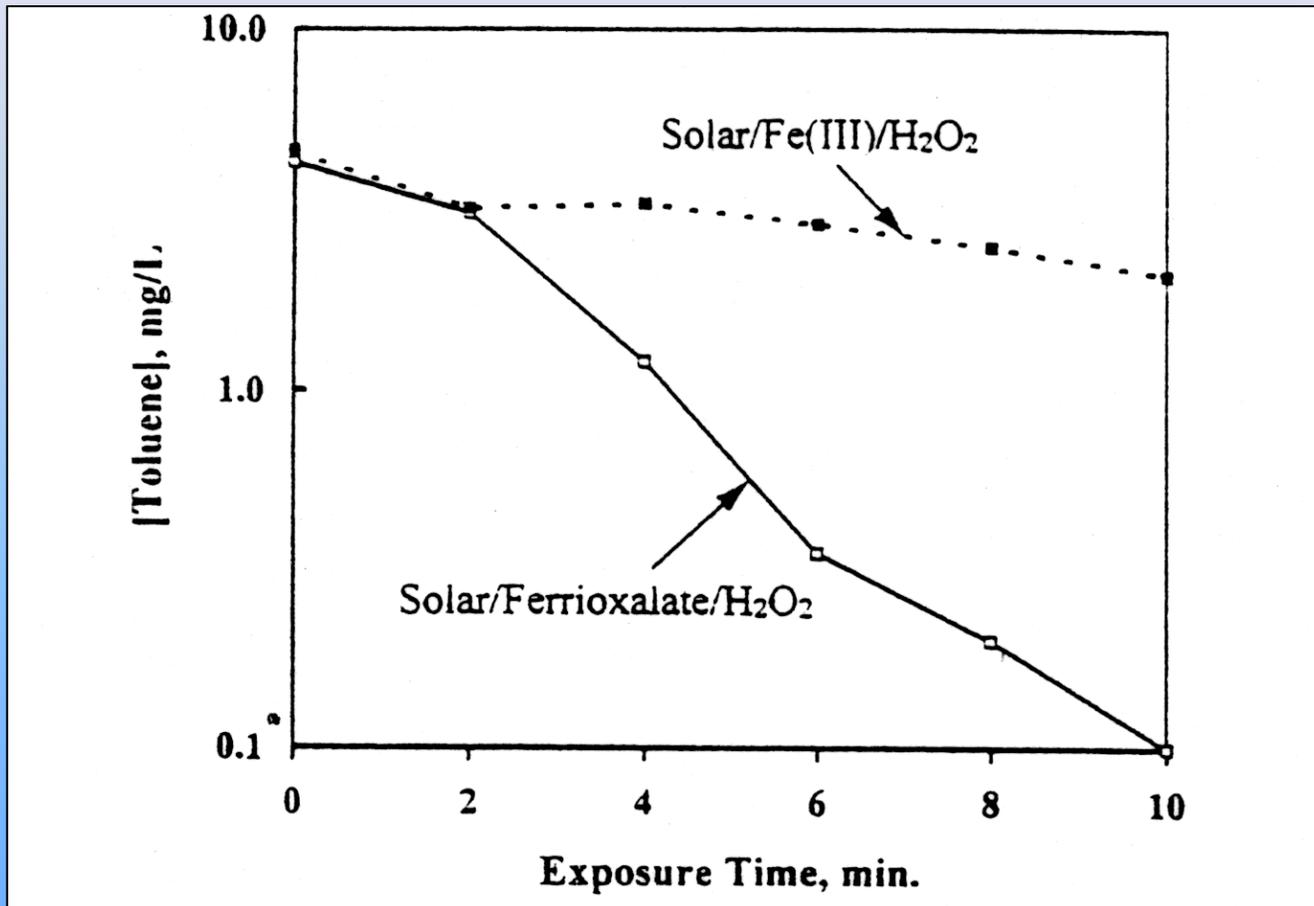
- ❖ Hidrocarburos aromáticos
- ❖ Hidrocarburos cloroaromáticos
- ❖ Etilenos clorados
- ❖ Éteres
- ❖ Alcoholes
- ❖ Cetonas

Ferrioxalato/H₂O₂



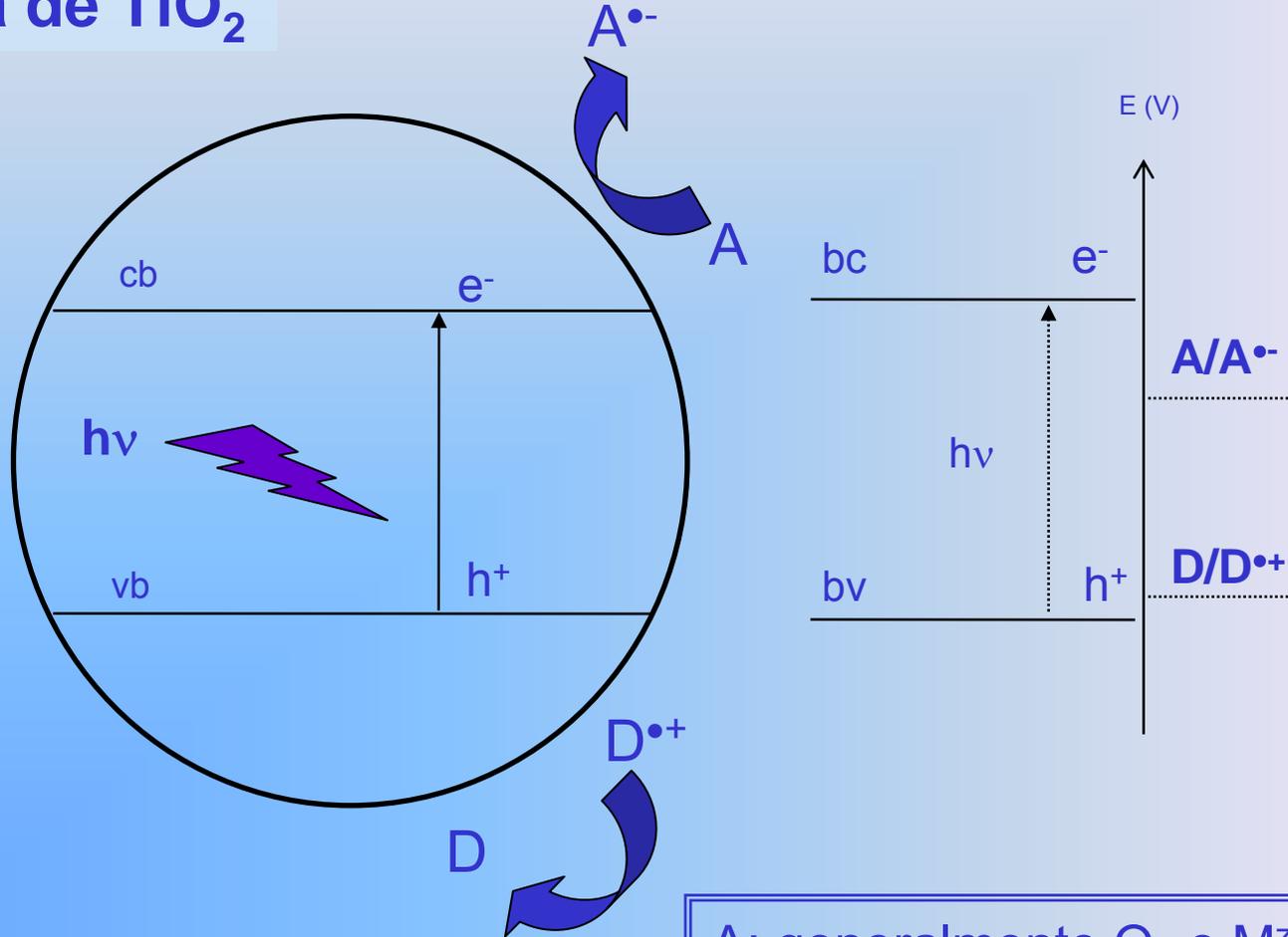
Destruction of 2-butanone in a contaminated ground water with different UV treatment processes.

Ferrioxalato/H₂O₂



FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Partícula de TiO_2



puede usar luz solar

A: generalmente O_2 o $\text{M}^{\text{z}+}$

D: H_2O , sustratos oxidables ⁶⁶

DIÓXIDO DE TITANIO

E_g : 3.3-3.0 eV \Rightarrow λ : 376-413 nm

Fotocatalizador más usado

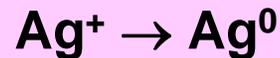
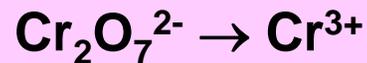
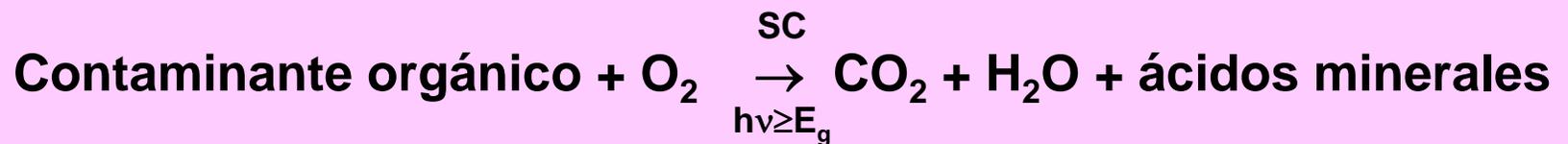
Excepcionales propiedades ópticas y electrónicas

- ❖ Estabilidad química
- ❖ Ausencia de toxicidad
- ❖ Bajo costo

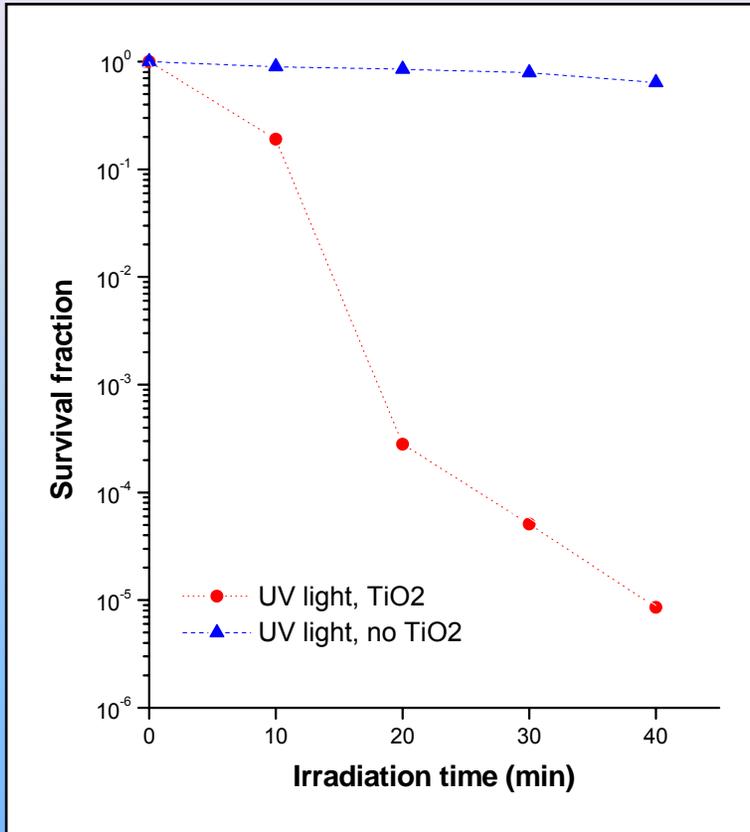
Formas comerciales

- ✓ Degussa P-25 (anatasa/rutilo)
- ✓ Sachtleben Hombikat UV100 (anatasa)
- ✓ Millenium

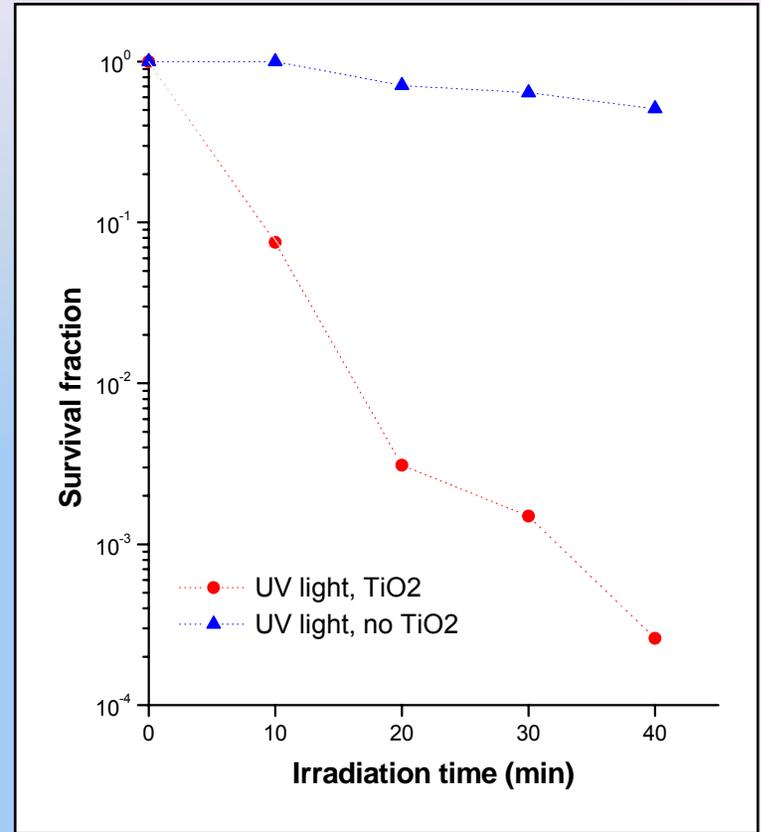
**Doble acción de la fotocatalísis:
Puede oxidar y reducir al mismo tiempo**



Inactivación de bacterias



***Escherichia coli* K12K**



Enterobacter cloacae

También *Pseudomonas aeruginosa* y *Salmonella typhimurium*

¡Muchas gracias por la atención!

litter@cnea.gov.ar