CAPÍTULO 1

PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

El objetivo de este capítulo es hacer una breve introducción a los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales (convencionales y avanzados) y mostrar las ventajas y desventajas de cada uno de ellos, teniendo como objetivo final un análisis de aplicabilidad al tratamiento de aguas residuales fenólicas. Igualmente se busca presentar el proceso de gestión de las aguas residuales industriales y domésticas en México y el efecto que éstas causan sobre el entorno, el panorama sugiere la implementación de procesos avanzados de tratamiento para cumplir con la normatividad ambiental vigente sobre calidad del agua.

Debido a la incapacidad manifiesta de los procesos biológicos convencionales en el tratamiento de efluentes industriales complejos, los procesos avanzados se proyectan como una alternativa viable para la remoción (mineralización) o biocompatibilización de compuestos orgánicos tóxicos.

En este punto, los procesos fotocatalíticos muestran un gran atractivo debido a: su bajo costo, gran potencialidad dentro de la república, y al bajo impacto causado sobre los recursos naturales, al ser en principio una tecnología no intensiva en el consumo de energía generada a partir de fuentes antropogénicas.

1. INTRODUCCIÓN A LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

1.1 MANEJO DE RESIDUOS PELIGROSOS

La ignorancia acerca de las implicaciones de arrojar los residuos por doquier sin ningún control, ha tenido como consecuencia situaciones graves de contaminación ambiental, sobre todo en los países o regiones más industrializados (o en vías de desarrollo). Lo anterior ha traído consigo grandes costos desde la perspectiva de la pérdida de la capacidad de los suelos de sustentar los procesos de degradación de la materia orgánica por la destrucción de los organismos encargados de ello, así como de su fertilidad, o bien desde la perspectiva del deterioro de la calidad del agua en las fuentes de abastecimiento subterráneas o superficiales. A esos costos se suman los del monitoreo de contaminantes para determinar la magnitud del problema y priorizar las acciones de remediación, así como los derivados de dichas acciones (INE-SEMARNAP, 1999).

No menos importantes han sido los costos que ha representado la evacuación e indemnización a poblaciones que inadvertidamente se asentaron sobre entierros de residuos peligrosos sólidos o líquidos, conteniendo compuestos orgánicos tóxicos, depositados inadecuadamente en sitios no autorizados, como sucedió en Love Chanel, en Estados Unidos o en Lekerkerk, Holanda. A los ejemplos citados se suman los casos desafortunados de intoxicación humana ocurridos en Japón, tanto por la descarga a la bahía de Minamata de residuos industriales conteniendo mercurio, que fueron bioacumulados por los peces e intoxicaron a los que los consumieron, como por la descarga a un río de residuos mineros conteniendo cadmio, lo que contaminó cultivos de arroz y provocó el envenenamiento de quienes se alimentaron con él (INE-SEMARNAP, 1999).

La Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés), creada para apoyar en la evaluación y priorización para fines de limpieza, de los riesgos relacionados con los sitios contaminados con residuos peligrosos en Estados Unidos, ha contribuido a recopilar y analizar de manera sistemática y ponderada la información disponible sobre los posibles efectos en la salud derivados de la contaminación de dichos sitios. La razón que motivó esta iniciativa, es el hecho de que los Estados Unidos es el país que genera la mayor cantidad de residuos peligrosos, la cual equivale aproximadamente a 275 millones de toneladas anuales y que ha identificado alrededor de 38,000 sitios contaminados con este tipo de residuos, de los cuales 1,407 se encuentran en la lista nacional de sitios prioritarios para ser objeto de acciones de remediación, mediante la utilización de los recursos financieros del superfondo. Se ha calculado que para el año 2020, el 20 ó 25 por ciento de los costos de proyectos ambientales en ese país, estará destinado a acciones de remediación que representarán un gasto equivalente al 0.5 por ciento de su producto interno bruto (INE-SEMARNAP, 1999).

El 41 por ciento de los 1,287 sitios incluidos en la base de datos HazDat, corresponden a lugares abandonados de depósito o tratamiento de residuos como basureros a cielo abierto y rellenos sanitarios mal construidos u operados; el 33 por ciento son instalaciones de fábricas abandonadas y los incluidos en la categoría de “otros” comprenden cuerpos de agua contaminados, tales como pozos de abastecimiento o lagos. Las 10 sustancias consideradas como prioritarias por el superfondo y más frecuentemente encontradas en los sitios contaminados aparecen listadas en la tabla 1 (INE-SEMARNAP, 1999).

Una estimación realizada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), indica que alrededor de 41 millones de personas viven a una distancia de 6.5 km de 1,134 sitios contaminados por el manejo inadecuado de residuos peligrosos clasificados como prioritarios (INE-SEMARNAP, 1999).

Tabla 1. Sustancias prioritarias y más frecuentemente encontradas en los sitios contaminados con residuos peligrosos en Estados Unidos.

Rango	Sustancia	Frecuencia de presencia en sitios contaminados (%)
1	Plomo	Plomo (79)
2	Arsénico	Arsénico (68)
3	Mercurio metálico	Tricloroetileno (66)
4	Cloruro de vinilo	Benceno (64)
5	Benceno	Cromo (57)
6	Cadmio	Cadmio (52)
7	Bifenilos policlorados	Tetracloroetileno (49)
8	Cloroformo	Tolueno (45)
9	Benzopireno	2-Dietilhexilftalato (43)
10	Tricloroetileno	Cloruro de vinilo (41)

Fuente: Traducido de Lichtveld M.Y., Johnson B.L., Public Health Implications of Hazardous Waste Sites in the United States. Hazardous Waste and Public Health: International Congress on the Health Effects of Hazardous Waste. Princeton Scientific Publishing Co. Inc.. 1994, p.p.14-32.

En los estudios de salud relacionados con sitios contaminados las sustancias involucradas con mayor frecuencia, se encuentran relacionadas en la Tabla 2. Se debe destacar que la mayoría de sustancias consignadas en la tabla 2 corresponden a compuestos aromáticos que resultan por lo general recalcitrantes a los sistemas de tratamiento biológico convencionales (INE-SEMARNAP, 1999).

Tabla 2. Sustancias involucradas en los estudios de salud relacionados con sitios contaminados.

Sustancia	Frecuencia (%) con la que se observó
Compuestos orgánicos volátiles	87%
Sustancias inorgánicas	87%
Plaguicidas halogenados	50%
Hidrocarburos policíclicos	45%
Ftalatos	44.5%
Fenoles y ácidos fenólicos	35%
Nitrosaminas/éteres/alcoholes	19%
Misceláneos	17%
Radionucleidos	3%
Bencidinas/aminas aromáticas	2%

Fuente: Modificado de Lichtveld M.Y., Johnson B.L., Public Health Implications of U.S. Hazardous Waste Sites. Hazardous Waste and Public Health: International Congress on the Health Effects of Hazardous Waste. Princeton Scientific Publishing Co. Inc. 1994, p.p.14-32.

1.2 SITIOS CONTAMINADOS Y PASIVOS AMBIENTALES POR RESIDUOS PELIGROSOS EN MÉXICO

En los últimos años, se ha tomado conciencia sobre las amenazas a la salud y al ambiente por el uso indiscriminado de las sustancias químicas tóxicas, particularmente, aquellas de origen sintético y que requieren tiempos prolongados para su degradación en el ambiente, mejor conocidas como sustancias tóxicas persistentes (STP). Entre éstas se encuentran diversos grupos de sustancias orgánicas generalmente cloradas, los compuestos polibromados y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP). Las propiedades tóxicas de estas sustancias

perduran durante largo tiempo en el ambiente y pueden recorrer grandes distancias antes de almacenarse en los tejidos grasos u otros tejidos, particularmente de los humanos, peces y otros mamíferos, además de que tienden a concentrarse a medida que se transmiten a través de las cadenas tróficas (Garfias y Ayala et al., 1995; Fernández et al., 2004). Como característica adicional se tiene que este tipo de sustancias —dada su complejidad estructural— no pueden ser degradadas de manera eficaz por los procesos biológicos convencionales (aerobios-anaerobios).

En México, el proceso de industrialización ha venido avanzando y diversificándose aceleradamente en los últimos cincuenta años. Lo cual ha traído como consecuencia una producción creciente y variada de residuos peligrosos. La falta de infraestructura de servicios para el manejo ambiental de los residuos peligrosos, asociada a conductas irresponsables, ha traído consigo que gran número de estos residuos se viertan al drenaje, en barrancas, en tiraderos de basura a cielo abierto o se encuentren almacenados en condiciones inapropiadas en empresas que están operando e incluso en instalaciones industriales o de servicios abandonadas (Garfias y Ayala et al., 1995; INE-SEMARNAP 1999; Fernández et al., 2004).

En el futuro, con una economía moderna y abierta al comercio internacional, el volumen generado y su diversidad aumentarán con mayor rapidez. La producción y el uso de estos compuestos químicos sintéticos se ha incrementado en forma considerable en lo que va del siglo, en particular a partir de la década de los años cuarenta. Se sabe de la existencia de más de tres millones de compuestos orgánicos y de la fabricación de más de cuarenta mil en la actualidad (Garfias y Ayala et al., 1995; Fernández et al., 2004).

El la Tabla 3 se describen los principales residuos peligrosos que la Profepa[1] ha encontrado en los sitios en los que han sido abandonados. Mientras que en la Tabla 4 se mencionan los casos recabados por el INE[2] (INE-SEMARNAP, 1999).

[1] *PROFEPA: PROCURADURÍA FEDERAL DE PROTECCIÓN AL AMBIENTE. WWW.PROFEPA.GOB.MX/*

[2] *Instituto Nacional de Ecología.* ***www.ine.gob.mx/***

Tabla 3. Sitios abandonados e ilegales con residuos peligrosos.

Estado	No. de Sitios	Principales residuos
Baja California	8	Solventes, metales pesados, polvo de fundición, aceites.
Baja California Sur	2	Jales, escoria de fundición.
Campeche	4	Aceite quemado, residuos biológico- infecciosos, lodos de perforación.
Chiapas	17	Plaguicidas, hidrocarburos, residuos hospitalarios, solventes.
Chihuahua	13	Hidrocarburos, compuestos químicos, aceites Gastados.
Coahuila	15	Metales pesados, jales, aceite residual, hidrocarburos, compuestos químicos biológico-infecciosos.
Durango	3	Hidrocarburos, insecticidas
Estado de México	10	Escorias de fundición, biológico-infecciosos, compuestos químicos, lubricantes gastados
Guanajuato	10	Aceites, metales pesados, organoclorados, lodos, escorias de fundición, aceites gastados
Hidalgo	6	Escorias de fundición, natas de pintura
Jalisco	7	Tierras de blanqueo, tetracloroetileno, lodos, residuos de baterías, tierra contaminada con diesel y combustible
Morelos	1	Tambores metálicos, sin identificaciones vacíos y llenos.
Nayarit	5	Residuos hospitalarios, jales, hidrocarburos
Nuevo León	22	Escoria de fundición, aluminio, plomo, cadmio, níquel, aceite, cianuros, hidrocarburos
Oaxaca	1	Industriales peligrosos
San Luís Potosí	10	Residuos hospitalarios, asbesto, escoria de fundición, níquel, lodos, botes de pintura
Sinaloa	4	Envases de agroquímicos
Tamaulipas	8	Escoria de fundición, aceites, arena silica, fenoles, vacíos compuestos químicos, recipientes
Veracruz	8	Biológico-infecciosos, azufre
Zacatecas	9	Jales, metales pesados, reactivos químicos
Total	166	

Fuente: Profepa, Informe trianual 1995-1997, 1998.

Tabla 4. Relación de sitios afectados por disposición inadecuada de residuos peligrosos.

Ubicación		Descripción
Municipio o Delegación	**Estado**	**Tipo de contaminantes o residuos peligrosos abandonados**
Azcapotzalco	Distrito Federal	Hidrocarburos, metales pesados y BPC's
Tijuana	Baja California	Plomo (Pb)
Saltillo	Coahuila	Diesel
Tultitlán	México	Acido Fosfórico, hexametafosfato, tripolifosfato, carbonato de sodio
San Francisco del Rincón	Guanajuato	Cromo (Cr)
Salamanca	Guanajuato	Agroquímicos y azufre contaminado con agroquímicos. Residuos conteniendo ácido sulfúrico
Tula	Hidalgo	Catalizadores gastados (metales pesados)
Guadalajara	Jalisco	Hidrocarburos
Santa Catarina	Nuevo León	Combustóleo
San Luís Potosí	San Luís Potosí	Plomo (Pb) y arsénico (As)
Coatzacoalcos	Veracruz	Plomo (Pb)
Coatzacoalcos	Veracruz	Azufre líquido, aceites, solventes y lodos con cromo
Tultitlán	México	Cromo (Cr)
Miguel Hidalgo	Distrito Federal	Hidrocarburos totales del petróleo, solventes y metales pesados
Ecatepec	México	Hidrocarburos totales del petróleo y metales pesados
Coatzacoalcos	Veracruz	Fosfoyeso
Progreso	Yucatán	Gasolina y diesel
Cumobabi	Sonora	Plomo y cadmio
San Luís Potosí	San Luís Potosí	Plomo
Monterrey	Nuevo León	Plomo

Fuente: Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas, INE 1996.

1.3 CONTAMINANTES Y CUERPOS DE AGUA. SITUACIÓN DE MÉXICO

De los diversos compuestos químicos encontrados en aguas superficiales y subterráneas, los orgánicos representan el mayor riesgo por sus efectos en el ambiente y en la salud humana. Dentro de este grupo de compuestos, los solventes industriales y los hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo son los más comúnmente encontrados en cuerpos de agua. Además existe una gran cantidad de desechos en estado sólido, que al descomponerse y mezclarse con el agua de lluvia, producen lixiviados. Las fuentes de contaminación que pueden afectar los sistemas de agua pueden ser "puntuales y no puntuales". Se consideran fuentes puntuales a las fábricas, refinerías, tintorerías, gasolineras, aeropuertos, tiraderos de basura, tanques enterrados, así como derrames que suceden al transportar compuestos químicos. Por otro lado, como ejemplos de fuentes no puntuales -difusas- se consideran la aplicación de plaguicidas en zonas agrícolas, los canales de drenaje y los sistemas de tuberías para el transporte de hidrocarburos (Fernández et al., 2004).

Un sistema de agua subterránea se degrada cuando un compuesto orgánico potencialmente tóxico alcanza concentraciones de varias decenas de microgramos por litro (partes por billón) o más. Muchos de los compuestos orgánicos tienen solubilidades en agua del orden de decenas y centenas de miligramos por litro (partes por millón). Por lo tanto, sólo se requieren pequeñas masas de estos compuestos para que se observe un efecto en los recursos de agua subterránea, en forma de plumas de contaminación originadas por disolución a largo plazo, advección o dispersión de los contaminantes. Los productos químicos encontrados en agua subterránea se originan por lo general de actividades urbanas e industriales (Garfias y Ayala et al., 1995; INE-SEMARNAP 1999; Fernández et al., 2004).

En México se aprovechan 340 zonas geohidrológicas, de las que se extraen aproximadamente 30 mil millones de m^3 al año, utilizándose 63% para riego, 19% para satisfacer las necesidades de agua de 55 millones de habitantes, 13% para abastecer a la industria y el 5% lo aprovecha la población rural. En lo referente a sistemas de agua subterránea ha prevalecido la idea errónea de que los acuíferos se encuentran protegidos de manera natural de las diversas fuentes de contaminación. Sin embargo, a partir de la década de los años setenta se ha registrado, a una tasa alarmante, la presencia de contaminantes de origen industrial, municipal y agrícola en agua subterránea (Garfias y Ayala et al., 1995; INE-SEMARNAP 1999; Fernández et al., 2004).

1.4 GESTIÓN DEL AGUA EN MÉXICO

La mayoría de los cuerpos de agua superficial del país reciben descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola o pecuario, lo que ocasiona grados variables de contaminación que limitan el uso directo del agua. A través de la Red Nacional de Monitoreo de Calidad del Agua (RNMCA), la Comisión Nacional del Agua realiza monitoreos al comportamiento de la calidad de las aguas superficiales. Se debe notar, que la calidad de los cuerpos de agua condiciona el uso a que se destina el recurso y depende de las características de la descarga recibida (CNA, 2006).

En el 2005 se contó con 914 sitios, de los cuales 358 corresponden al componente de Red Primaria (195 en cuerpos superficiales, 42 en zonas costeras y 121 en acuíferos), 272 a la Red Secundaria (226 en cuerpos superficiales, 16 en zonas costeras y 30 en aguas subterráneas), 191 sitios a estudios especiales (88 en cuerpos superficiales, 47 en zonas costeras y 56 en aguas subterráneas) y 93 sitios a la Red de Referencia Subterránea. Se cubrieron 299 cuerpos de agua superficial en 98 cuencas, que cubre los 39 cuerpos de agua de importancia nacional, con sitios fijos para evaluar las tendencias de cambio en el tiempo (Red Primaria), incluyendo las 14 cuencas que reciben mayor carga de contaminantes en el país (CNA, 2006).

Para la evaluación de la calidad del agua, actualmente la CONAGUA está utilizando dos parámetros indicadores de la misma, la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO_5) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). La evaluación de la calidad del agua al año 2005 para la DBO_5 se realizó con 370 estaciones de monitoreo ubicadas en zonas con actividades de diversos tipos en el Territorio Nacional, de las cuales se cuenta con información para este parámetro. La escala de clasificación se muestra en la figura 1.

Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)		
CRITERIO mg/l	**CLASIFICACIÓN**	**COLOR**
DBO_5 3	EXCELENTE No contaminada	AZUL
3 < DBO_5 6	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable	VERDE
6 < DBO_5 30	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
30 < DBO_5 120	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	NARANJA
DBO_5 > 120	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	ROJO
Demanda Química de Oxígeno (DQO)		
DQO 10	EXCELENTE No contaminada	AZUL
10 < DQO 20	BUENA CALIDAD Aguas superficiales con bajo contenido de materia orgánica biodegradable y no biodegradable	VERDE
20 < DQO 40	ACEPTABLE Con indicio de contaminación. Aguas superficiales con capacidad de autodepuración o con descargas de aguas residuales tratadas biológicamente	AMARILLO
40 < DQO 200	CONTAMINADA Aguas superficiales con descargas de aguas residuales crudas, principalmente de origen municipal	NARANJA
DQO > 200	FUERTEMENTE CONTAMINADA Aguas superficiales con fuerte impacto de descargas de aguas residuales crudas municipales y no municipales	ROJO

Figura 1. Escala de clasificación de la calidad del agua. Fuente: Subdirección técnica de CONAGUA, 2006.

La información del Índice de Calidad del Agua (ICA) para el año 2005, indicaba que a nivel nacional, el 42% de los casos presentaba condiciones excelentes, posibilitando su uso para prácticamente cualquier actividad; el 12% se encontraba poco contaminada, lo que restringía el uso directo del agua en ciertas actividades; el 12% estaba contaminado y un 5% altamente contaminado, haciendo difícil su uso directo en casi cualquier actividad (ver figura 2). Con base en los resultados de la evaluación de la calidad para el periodo 1974-2000, las cuencas con mayor grado de contaminación de agua superficial, eran las de Lerma, Alto Balsas, Bajo Bravo y Alto Pánuco. Las de menor grado eran las del Grijalva, Usumacinta y porciones de las del Pánuco y el Alto y Medio Bravo (CONAGUA, 2005).

En lo relativo a la calidad del agua subterránea, la gran mayoría de los acuíferos contenían agua de buena calidad natural a nivel nacional, sólo se tenían identificados alrededor de 40 acuíferos que presentaban cierta degradación de la calidad del agua por actividades antropogénicas o por causas de origen natural, así como otros casos que tenían concentraciones de fluoruros y arsénico superiores a los establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, que motivaban el empleo de tratamientos de potabilización del agua, en forma previa a su consumo(CONAGUA, 2005).

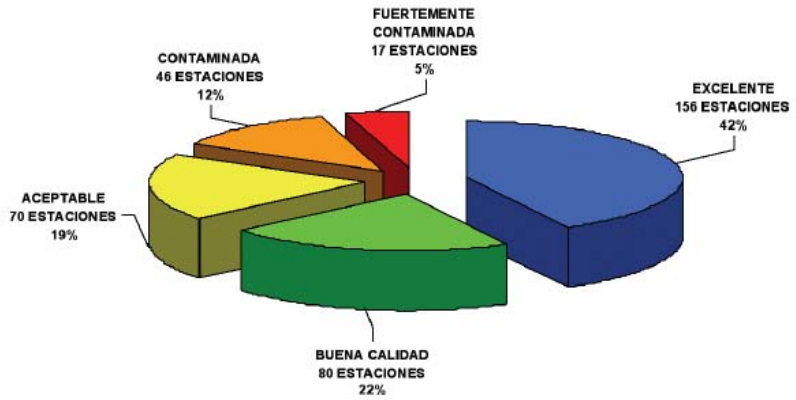

Figura 2. Porcentaje de estaciones de monitoreo en cuerpos de agua superficial de la República Mexicana, clasificadas de acuerdo a cada categoría de DBO_5. Año 2005. Fuente: Subdirección General Técnica, CONAGUA.

Una de las principales fuentes de contaminación son las descargas del uso industrial. Aunque la industria no emplea un gran volumen de agua, la contaminación que genera es mucho mayor que la de los centros de población. Durante el año 2005 se descargaron aproximadamente 8.5 km^3 de aguas residuales municipales y 5.62 km^3 de aguas residuales no municipales (incluyendo aguas de uso de tipo industrial), lo que equivalía a más de 8.74 millones de toneladas al año de carga orgánica, expresada como demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5). Para ese año, se tenía identificado que los giros industriales que descargaban los mayores volúmenes de aguas residuales eran el azucarero, el químico, el petrolero, el del hierro y acero, así como el de la celulosa y el papel (CONAGUA, 2005). A continuación se presenta un resumen de los datos principales relacionados con la generación de aguas residuales del año 2005.

Aguas residuales:	8.05	km^3/año (255 m^3/s)
Se recolectan en alcantarillado:	6.46	km^3/año (205 m^3/s)
Se tratan	2.26	km^3/año (71.8 m^3/s)
Se generan:	2.17	millones de toneladas de DBO_5 al año
Se recolectan en alcantarillado:	1.75	millones de toneladas de DBO_5 al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento:	0.52[b/]	millones de toneladas de DBO_5 al año
Usos no municipales, incluyendo a la industria:		
Aguas residuales:	5.62	km^3/año (178[a/] m^3/s)
Se tratan	0.85	km^3/año (26.8 m^3/s)
Se generan:	6.57[a/]	millones de toneladas de DBO_5 al año
Se remueven en los sistemas de tratamiento:	0.99[b/]	millones de toneladas de DBO_5 al año

Figura 3. Caudal de aguas residuales municipales y no municipales y generación y remoción de DBO_5

Notas: a) Valor estimado por la Subdirección General de Programación, con base en la tendencia de crecimiento del volumen concesionado para uso no municipal.
b) Valor estimado por la Subdirección General de Programación, con base en el incremento del volumen tratado. Fuentes: Subdirección General Técnica y Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana. CONAGUA.

Para el año 2005, se estima que en los sistemas de alcantarillado se colectaron 205 m^3/s de aguas residuales municipales y de ellas solo 71.8 m^3/s recibieron tratamiento. De las aguas tratadas, 25.3 m^3/s se reusaron en forma directa, 1.2 m^3/s en forma indirecta y el resto se dispuso en cuerpos receptores. Del caudal no tratado que asciende a 133.2 m^3/s, 118.5 m^3/s se destinaron a reúso indirecto, 9.4 m^3/s a reúso directo y 5.3 m^3/s fueron descargados a cuerpos receptores (CONAGUA, 2005).

Finalmente, en el territorio Mexicano, debido a su geografía y clima destacan dos grandes zonas de disponibilidad del recurso hídrico, la primera de ellas que comprende el sur y sureste y la segunda el norte, centro y noroeste del país. La disponibilidad natural en la primera de ellas es 7 veces mayor que en el resto del país. Sin embargo, en la zona norte y centro se asienta el 77% de la población, se genera el 85% del PIB y sólo se tiene el 32% de la disponibilidad natural media. En el país se utiliza el 15% del volumen de disponibilidad natural media de agua, sin embargo, en la porción norte se utiliza más del 40% de la disponibilidad natural media, lo que se considera por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), como una fuerte presión sobre el recurso hídrico (CONAGUA, 2005).

1.5 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES EN MÉXICO[3]

Antes que nada, sería preciso establecer el significado de aguas residuales, el cual se puede obtener de la norma oficial mexicana:

> *"Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas".*

Afortunadamente existen normas oficiales en México, ya que es necesario regular las descargas de aguas residuales en la industria y en otros sectores, para lograr una protección consciente del medio ambiente. Sin embargo, en México están algunos de los ríos más contaminados no sólo de nuestra región, sino del mundo (Lerma, Pánuco, Coatzacoalcos). La Norma Oficial asociada al proyecto de tratamiento por procesos avanzados de oxidación de aguas residuales es:

Norma Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores, provenientes de la industria de refinación de petróleo y petroquímica.

La vigilancia del cumplimiento de la Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, por conducto de la Comisión Nacional del Agua a través de la subsecretaría de fomento y normatividad ambiental, la PROFEPA y a la Secretaría de Marina en el ámbito de sus respectivas atribuciones, cuyo personal realizará los trabajos de inspección y vigilancia que sean necesarios. Las violaciones a la misma se sancionarán en los términos de la Ley de Aguas Nacionales y su Reglamento, Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, la Ley Federal sobre Metrología y Normalización y demás ordenamientos jurídicos aplicables. Existe una Norma para algunos tipos de industria, sin embargo, esto no elimina el problema en su totalidad (CONAGUA, 2005).

Los desechos como: aceites, sólidos y metales de los procesos pueden ser tratados y eliminados en una planta industrial de tratamiento de aguas residuales haciendo más eficientes los procesos convencionales. Las aguas residuales pueden pulirse aún más utilizando procesos de tratamiento avanzados para eliminar materia orgánica residual y los sólidos disueltos restantes. La pureza de las aguas residuales tratadas y recicladas puede aproximarse a la del agua destilada (CONAGUA, 2005).

En el año 2005, las 1433 plantas en operación en el país trataron 71.8 m^3/s, es decir 35% de los 205 m^3/s recolectados en los sistemas de alcantarillado municipales, en la tabla 5 se presentan los datos más relevantes asociados al tratamiento de aguas residuales en la federación.

[3] http://www.imacmexico.org/ev_es.php?ID=17380_208&ID2=DO_TOPIC.

Tabla 5. Plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación por Entidad Federativa, para los años 2004 y 2005.

	Estado	2004			2005		
		Número de plantas en operación	Capacidad instalada (m³/s)	Caudal tratado (m³/s)	Número de plantas en operación	Capacidad instalada (m³/s)	Caudal tratado (m³/s)
1	Aguascalientes	93	2.97	2.46	97	3.08	2.90
2	Baja California	25	5.63	4.06	26	5.64	3.96
3	Baja California Sur	16	1.11	0.78	16	1.11	0.85
4	Campeche	9	0.10	0.04	10	0.13	0.05
5	Chiapas	9	1.11	0.85	11	1.10	0.96
6	Chihuahua	73	5.21	3.95	100	7.75	6.09
7	Coahuila	7	3.16	2.44	11	3.15	2.56
8	Colima	41	0.63	0.37	42	0.66	0.376
9	Distrito Federal	30	6.81	3.79	30	6.54	3.53
10	Durango	114	3.31	2.43	123	3.32	2.44
11	Guanajuato	20	3.96	2.88	29	4.53	3.40
12	Guerrero	26	2.89	1.66	33	3.21	1.80
13	Hidalgo	7	0.05	0.05	8	0.06	0.05
14	Jalisco	83	3.08	2.72	94	3.40	3.25
15	México	67	6.88	4.45	76	7.10	4.59
16	Michoacán	20	1.74	1.05	19	1.47	0.90
17	Morelos	24	1.32	1.08	24	1.32	1.08
18	Nayarit	56	1.83	1.47	58	1.90	1.17
19	Nuevo León	57	12.79	9.75	57	13.06	11.12
20	Oaxaca	50	0.84	0.64	54	0.87	0.64
21	Puebla	29	2.84	2.18	41	2.97	2.28
22	Querétaro	51	0.95	0.66	60	0.97	0.75
23	Quintana Roo	20	1.88	1.35	25	2.05	1.61
24	San Luis Potosí	9	0.81	0.56	10	1.86	1.26
25	Sinaloa	74	3.36	2.79	82	4.44	3.58
26	Sonora	65	3.72	2.58	65	3.72	2.58
27	Tabasco	53	1.16	0.87	59	1.34	1.13
28	Tamaulipas	16	2.62	2.64	23	3.39	3.40
29	Tlaxcala	35	1.09	0.79	33	0.69	0.49
30	Veracruz	90	4.44	2.80	86	4.55	2.60
31	Yucatán	12	0.15	0.14	12	0.15	0.14
32	Zacatecas	19	0.27	0.26	19	0.274	0.252
Total Nacional		**1 300**	**88.72**	**64.54**	**1433**	**95.77**	**71.78**

Fuente: Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana. CONAGUA.

Para el caso de las aguas residuales industriales, en el año 2005 se trataron 26.8 m^3/s de aguas residuales, en 1821 plantas como se puede apreciar en la tabla 6.

Tabla 6. Plantas de tratamiento de aguas residuales industriales en operación por Entidad Federativa, para los años 2004 y 2005.

Estado	2004			2005		
	No. total de plantas en operación	Capacidad instalada (m^3/s)	Caudal tratado (m^3/s)	No. total de plantas en operación	Capacidad instalada (m^3/s)	Caudal tratado (m^3/s)
Aguascalientes	22	0.20	0.09	22	0.20	0.09
Baja California	179	0.40	0.39	179	0.40	0.39
Baja California Sur	7	0.01	0.01	7	0.01	0.01
Campeche	27	0.06	0.04	33	0.08	0.06
Coahuila	72	0.93	0.62	62	0.85	0.58
Colima	10	0.47	0.31	10	0.47	0.31
Chiapas	11	0.69	0.69	11	0.69	0.69
Chihuahua	21	0.66	0.29	21	0.66	0.29
Distrito Federal	3	0.03	0.03	15	0.04	0.04
Durango	34	0.74	0.38	33	0.71	0.38
Guanajuato	56	0.54	0.24	56	0.54	0.24
Guerrero	7	0.05	0.04	7	0.05	0.04
Hidalgo	41	1.62	0.95	34	1.64	0.97
Jalisco	54	0.38	0.38	54	0.38	0.38
México	225	2.78	2.03	246	3.48	2.39
Michoacán	34	2.18	1.07	34	2.18	1.07
Morelos	70	2.32	2.21	68	2.26	2.16
Nayarit	4	0.16	0.16	4	0.16	0.16
Nuevo León	83	4.13	3.00	83	4.13	3.00
Oaxaca	13	1.08	0.94	13	1.08	0.94
Puebla	99	0.75	0.56	98	0.75	0.43
Querétaro	131	1.09	0.52	131	1.09	0.52
Quintana Roo	2	0.01	0.01	2	0.01	0.01
San Luis Potosí	61	0.92	0.76	69	0.90	0.72
Sinaloa	71	0.61	0.50	71	2.93	0.50
Sonora	18	0.30	0.10	18	0.30	0.10
Tabasco	60	0.43	0.38	60	0.43	0.38
Tamaulipas	45	1.71	1.27	44	1.68	0.85
Tlaxcala	105	0.33	0.36	105	0.33	0.36
Veracruz	156	11.85	8.91	161	11.51	8.63
Yucatán	62	0.14	0.10	62	0.14	0.10
Zacatecas	8	0.16	0.05	8	0.16	0.05
Total Nacional	**1 791**	**37.72**	**27.39**	**1 821**	**40.22**	**26.82**

Fuente: Subdirección General de Infraestructura Hidráulica Urbana. CONAGUA.

En resumen, el volumen de descargas generadas por el uso industrial es de aproximadamente 250 m^3/s, mientras que el caudal tratado y que cumple con la normatividad ecológica es de aproximadamente 27 m^3/s, lo que representa alrededor del 11% del volumen generado (CONAGUA, 2005). El problema ambiental es realmente serio, si se tiene en cuenta que las aguas de tipo industrial presentan un impacto más severo sobre los ecosistemas debido a la presencia de compuestos orgánicos persistentes.

1.6 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

1.6.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las características de las aguas residuales industriales dependen principalmente del tipo de industria, del uso final en la misma, igualmente del proceso productivo instalado, por tal motivo dos industrias con productos similares suelen presentar aguas residuales con niveles de contaminantes diferentes. Los compuestos orgánicos e inorgánicos se encuentran en aguas residuales procedentes de instalaciones industriales diversas. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos orgánicos e inorgánicos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos a largo plazo. El control de la contaminación del agua producida por las actividades industriales comenzó con la aprobación por el Congreso de los Estados Unidos de la enmienda de 1972 a la "Federal Water Pollution Control Act", que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 y 1987, conocidas como "Clean Water Act" y "Water Qualty Act", completan la regulación legal norteamericana (Rodríguez et al., 2006).

Estos contaminantes proceden de industrias muy variadas y por su naturaleza, concentración o caudal del efluente, hacen que esas aguas residuales demanden un tratamiento antes de su vertido o reutilización. La Tabla 7 muestra la clasificación (no exhaustiva), por actividad industrial, de los principales compuestos contaminantes en agua junto con el porcentaje de participación en las emisiones directas en la Unión Europea. Se han omitido porcentajes inferiores al 10% (Rodríguez et al., 2006).

Tabla 7. Clasificación de las industrias según el tipo de contaminante generado.

Contaminante	Tipo de Industria.
Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX)	Industria Química Orgánica de base (56%) Industrias del petróleo y del gas (17%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Cloroalcanos	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)
Orgánicos halogenados (AOX)	Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)
Compuestos organoestánnicos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%) Industria Química Orgánica de base (11%)
1,2,-Dicloroetano (DCE)	Productos químicos orgánicos de base (63%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%)
Diclorometano (DCM)	Productos químicos orgánicos de base (48%) Industria farmacéutica (30%)
Bromuro de difeniléter	Instalaciones para pretratamiento de fibras o textiles (100%)

Tabla 7. Clasificación de las industrias según el tipo de contaminante generado (continuación).

Dioxinas y furanos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (41%) Instalaciones de combustión (19%) Productos químicos orgánicos de base (17%) Instalaciones para eliminación de residuos peligrosos (15%)
Fenoles	Productos químicos orgánicos de base (47%) Refinerías de petróleo y de gas (23%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Hexaclorobenceno (HCB) Hexaclorobutadieno (HCBD) Hexaclorcociclohexano (HCH)	Productos químicos orgánicos de base (~90%)
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (33%) Refinerías de petróleo y de gas (27%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (21%) Productos químicos orgánicos de base (13%)
Hidrofluorocarburos (HFC)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (48%) Productos químicos orgánicos de base (41%)
Pentaclorofenol (PCP)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (100%)
Perfluorocarburos (PFC)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (82%)
Tetracloroetileno (PER)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (43%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (26%) Productos químicos orgánicos de base (12%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (12%)
Tetraclorometano (TCM)	Productos químicos orgánicos de base (93%)
Triclorobencenos (TCB)	Productos químicos orgánicos de base (56%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%)
1,1,1-Tricloroetano (TCE)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (100%)
Tricloroetileno (TRI)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (32%) Productos químicos orgánicos de base (31%) Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%)
Triclorometano (Clroformo)	Productos químicos orgánicos de base (43%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (40%) Industria farmacéutica (15%)

Fuente: The European Pollutant Emission Register (S/A).

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal de efluente. Determinadas técnicas, como la incineración y algunos tratamientos de oxidación, son utilizables sólo cuando la concentración de compuestos

orgánicos es elevada, mientras que otras, como la adsorción y los procesos de oxidación avanzada, son útiles en efluentes con baja concentración de contaminante (Andreozzi, 1999).

1.7 TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

A la hora de revisar los tratamientos unitarios más convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del tratamiento ejercido (químico, físico o biológico).

1.7.1 TRATAMIENTO DE MATERIA EN SUSPENSIÓN

La materia en suspensión puede ser de muy diversa índole, desde partículas de varios centímetros y muy densas (normalmente inorgánicas), hasta suspensiones coloidales muy estables y con tamaños de partícula de hasta unos pocos nanómetros (normalmente de naturaleza orgánica). También la concentración de los mismos, tanto en el agua a tratar como en el agua una vez tratada, juega un papel fundamental a la hora de la elección del tratamiento más conveniente (Rodríguez et al., 2006).

Las operaciones para eliminar este tipo de contaminación de aguas suelen ser las primeras en efectuarse, dado que la presencia de partículas en suspensión puede ser indeseable en muchos otros procesos de tratamiento. La eliminación de materia en suspensión se suele hacer mediante operaciones mecánicas. Sin embargo, en muchos casos, y para favorecer esa separación, se utilizan aditivos químicos, denominándose en este caso tratamientos químico-físicos. Las principales operaciones se resumen a continuación. Debe observarse que cada una se puede aplicar dependiendo de las características de las partículas presentes (Rodríguez et al., 2006).

- Desbaste.
- Sedimentación.
- Filtración.
- Flotación.
- Coagulación y Floculación.

1.7.2 TRATAMIENTO DE MATERIA DISUELTA

Al igual que en el caso de la materia en suspensión, la materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades de sales inorgánicas disueltas (salmueras), orgánicas (materia orgánica biodegradable en industria de alimentación) hasta cantidades extremadamente pequeñas de inorgánicos (metales pesados) y orgánicos (pesticidas) pero de eliminación obligatoria, dado su carácter peligroso. Algunos de estos tratamientos están siendo desplazados por otros más avanzados y emergentes, como son los procesos de oxidación avanzada y las operaciones con membrana, especialmente en el caso de las aguas industriales. Los procesos más representativos se mencionan a continuación: (Rodríguez et al., 2006).

- ✓ Precipitación.
- ✓ Separación con membranas selectivas.
- ✓ Intercambio iónico.

- ✓ Adsorción.

- ✓ Procesos electroquímicos.
  - Oxidación-reducción.
  - Electrocoagulación.
  - Peroxicoagulación.
  - Electrofenton.

- ✓ Procesos Fotoquímicos
  - Homogéneos.
  - Heterogéneos.

1.7.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO BIOLÓGICOS.

Los procesos biológicos constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua, aprovechando la actividad metabólica de los mismos sobre esos componentes. La aplicación tradicional consiste en la eliminación de materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos nutrientes (N y P). Es uno de los tratamientos más habituales, no sólo en el caso de aguas residuales urbanas, sino en buena parte de las aguas industriales con contenidos de materia orgánica biodegradable (Rodríguez et al., 2006).

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento. Además, también es necesaria la presencia de nutrientes, que contengan los elementos esenciales para el crecimiento, especialmente los compuestos que contengan N y P, y por último, en el caso de sistema aerobio, la presencia de oxígeno disuelto en el agua. El contenido de materia orgánica y el tipo de contaminante presente, serán claves a la hora de elegir el proceso biológico más conveniente. En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a cual es dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos (Rodríguez et al., 2006):

- Sistemas aerobios: La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen rendimientos energéticos elevados, provocando una importante generación de lodos, debido al alto crecimiento de las bacterias aerobias. Su aplicación en aguas residuales puede estar muy condicionada por la baja solubilidad del oxígeno en el agua.

- Sistemas anaerobios: En este caso, el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica, obteniéndose como producto de esta reducción el carbono es su estado más reducido, CH_4. La utilización de este sistema, tendría, como ya se explicará, como ventaja importante, la obtención de un gas combustible. Los procesos anaerobios resultan útiles cuando se presentan cargas elevadas de materia orgánica

- Sistemas anóxicos: Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de O_2 y la presencia de NO^{3-} hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose, entre otros, en N_2, elemento completamente inerte. Por tanto es posible, en ciertas condiciones, conseguir una eliminación biológica de nitratos (desnitrificación)

1.7.3.1 PROCESOS BIOLÓGICOS AEROBIOS. LODOS ACTIVADOS.

Consiste en poner en contacto en un medio aerobio, normalmente en estanque aireado, el agua residual con flóculos biológicos previamente formados, en los que se adsorbe la materia orgánica y donde es degradada por las bacterias presentes. Junto con el proceso de degradación, y para separar los flóculos del agua, se ha de llevar a cabo una sedimentación desde donde se realizará una recirculación de parte de los lodos, para mantener una elevada concentración de microorganismos en el interior de reactor, además de una purga equivalente a la cantidad microorganismos sintetizada en el proceso (Rodríguez et al., 2006).

Dentro de los parámetros básicos de funcionamiento, un muy importante es el de la aireación. La solubilidad del oxígeno en el agua es pequeña (en torno a 8-9 mg O_2/L, dependiendo de presión y temperatura) por lo que será necesario asegurar el suministro a los microorganismos utilizando aireadores superficiales capaces de suministrar 1 kg O_2/kW·h, o bien difusores. El valor mínimo de operación aconsejable de concentración de oxígeno disuelto es de 2 mg/L. El consumo eléctrico en esta operación será importante dentro de los costes de operación del proceso (Rodríguez et al., 2006).

Otro parámetro clave en el proceso se refiere al parámetro A/M, algunas veces denominada I, intensidad de carga. Se refiere a la relación entre la carga orgánica alimentada y la cantidad de microorganismos disponibles en el sistema, con unidades [kgDBO_5 (o DQO) / kgSSV·día]. Es un parámetro de diseño fundamental, teniendo un valor óptimo entre 0.3-0.6 para las condiciones más convencionales de funcionamiento. Además tiene una influencia determinante en la buena sedimentación posterior. La denominada “edad celular” también es un parámetro importante. Se refiere al tiempo medio que permanecen los lodos biológicos en el interior del sistema. Este parámetro suele tener un valor de 5-8 días en condiciones convencionales de operación. El esquema simplificado del proceso se muestra a continuación:

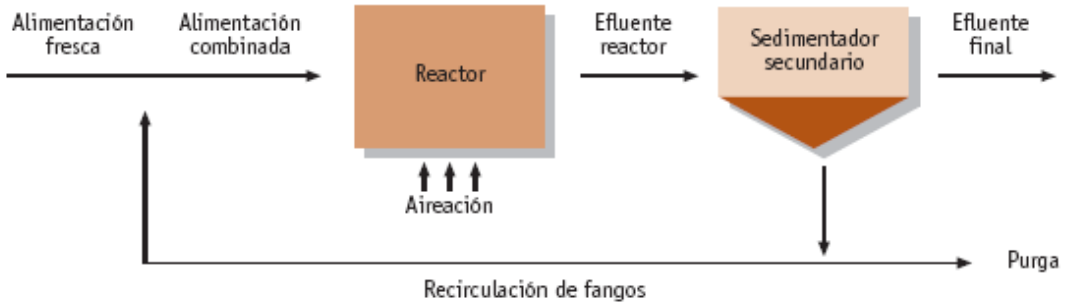

Figura 4. Proceso general de lodos activados.

1.7.3.2 PROCESOS BIOLÓGICOS ANAEROBIOS

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales, cuando estas presentan una elevada carga orgánica. El proceso anaerobio, se presenta como una buena alternativa frente al que seria un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro elevado de oxígeno para mantener en condiciones aerobias el reactor o debido a las dificultades asociadas a la velocidad de consumo de oxígeno y a las limitaciones difusionales. El tratamiento anaerobio se caracteriza por la producción del denominado “biogás”, formado fundamentalmente por metano (60- 80%) y dióxido de carbono (40-20%) y

susceptible de ser utilizado como combustible para la generación de energía térmica y/o eléctrica. Además, solo una pequeña parte de la DQO tratada (5-10%) se utiliza para formar nuevas bacterias, frente al 50-70% de un proceso aerobio. Sin embargo, la lentitud del proceso anaerobio obliga a trabajar con altos tiempos de residencia, por lo que es necesario diseñar reactores o digestores con una alta concentración de microorganismos. Realmente, es un complejo proceso en el que intervienen varios grupos de bacterias, tanto anaerobias estrictas como facultativas, en el que, a través de una serie de etapas y en ausencia de oxígeno, se conduce fundamentalmente a la formación de metano y dióxido de carbono. Cada etapa del proceso, es realizada por grupos distintos de bacterias, que han de operar en perfecto equilibrio (Rodríguez et al., 2006).

1. Hidrólisis: La hidrólisis es la ruptura de moléculas grandes, solubles e insolubles, en moléculas de menor tamaño que pueden ser transportadas dentro de las células y metabolizadas. En este proceso no se produce metano, y en la mayor parte de los casos supone una etapa que se desarrolla lentamente.

2. Formación de ácidos (acidogénesis) y acetato (acetogénesis): Los productos finales de la hidrólisis son transformados en ácidos orgánicos de cadena corta, otros compuestos de bajo peso molecular, hidrógeno y dióxido de carbono. Estas bacterias son altamente resistentes a variaciones en las condiciones ambientales. Por ejemplo, aunque el pH óptimo para el desarrollo de su actividad metabólica es 5-6, los procesos anaerobios generalmente son conducidos a pH 7, y aún en estas condiciones su actividad metabólica no decae.

3. Metanogénesis: La formación de metano, siendo este el último producto de la digestión anaerobia, ocurre por dos grandes rutas: La primera de ellas, es la formación de metano y dióxido de carbono a partir del principal producto de la fermentación, el ácido acético. Las bacterias que consumen el ácido acético se denominan bacterias acetoclastas. Algunas bacterias metanogénicas son también capaces de usar el hidrógeno para reducir el dióxido de carbono a metano (metanogénicas hidrogenoclastas). La metanogénesis es la etapa crítica en el proceso de degradación, por las características de las bacterias que la llevan a cabo, y por ser la más lenta de todo el proceso. En buena medida, la digestión anaerobia se ha de llevar a cabo en las condiciones óptimas para el buen funcionamiento de estas bacterias metanogénicas.

Entre las ventajas más significativas del tratamiento anaerobio frente al aerobio cabe destacar la alta eficacia de los sistemas, incluso en aguas residuales de alta carga, el bajo consumo de energía, pequeña producción de lodos y por tanto, requerimiento mínimo de nutrientes, así como su eficacia ante alteraciones importantes de carga y posibilidad de grandes periodos de inactividad sin alteración importante en la población bacteriana. Sin embargo, como desventajas caben destacar: la baja efectividad en la eliminación de nutrientes y patógenos, generación de malos olores y la necesidad de un postratamiento generalmente aerobio para alcanzar los niveles de depuración demandados, así como los generalmente largos periodos de estabilización del proceso (arranque). Igualmente, los sistemas anaerobios presentas problemas operativos cuando se presentan cargas significativas de compuestos biorecalcitrantes (Rodríguez et al., 2006).

1.7.4 TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS.

Las membranas son barreras físicas semipermeables que separan dos fases, impidiendo su íntimo contacto y restringiendo el movimiento de las moléculas de forma selectiva. Este hecho permite la separación de las sustancias contaminantes del agua, generando un efluente acuoso depurado. La rápida expansión, a partir de 1960, de la utilización de membranas en procesos de separación a escala industrial ha sido propiciada por dos hechos: la fabricación de membranas con capacidad para proporcionar elevados flujos de permeado y la fabricación de dispositivos compactos, baratos y fácilmente intercambiables donde disponer grandes superficies de

membrana. Se presenta a continuación de manera no extensa una serie de ventajas-desventajas de los procesos por membranas (Rodríguez et al., 2006).

1. Permiten la separación de contaminantes que se encuentran disueltos o dispersos en forma coloidal.

2. Eliminan contaminantes que se encuentran en baja concentración.

3. Las operaciones se llevan a cabo a temperatura ambiente.

4. Procesos sencillos y diseños compactos que ocupan poco espacio.

5. Pueden combinarse con otros tratamientos.

6. No eliminan realmente el contaminante, únicamente lo concentran en otra fase.

7. Pueden darse el caso de incompatibilidades entre el contaminante y la membrana.

8. Problemas de ensuciamiento de la membrana: necesidad de otras sustancias para llevar a cabo la limpieza, ajustes de pH, ciclos de parada para limpieza del equipo.

9. Ruido generado por los equipos necesarios para conseguir altas presiones.

1.7.5 OTROS TIPOS DE TRATAMIENTO.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar. Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc., Domenech et al., 2002, López et al., 1999).

Los procesos de tratamiento de efluentes complejos han sido orientados principalmente a la combinación de sistemas, debido a la poca efectividad mostrada por los procesos biológicos. Por lo tanto, surgen como alternativa los procesos fisicoquímicos (pretratamiento o post-tratamiento), los cuales suelen incluir floculación y precipitación (Amokrane et al., 1997; Tatsi et al., 2003), adsorción con carbón activado (Copa et al., 1986), filtración con membranas (Ushkoshi et al., 2002), y oxidación química (Ince, 1998; Qureshi et al., 2002; Lopez et al., 2004). Algunos de los tratamientos antes mencionados se caracterizan por los altos costos operativos y por transportar al contaminante de un medio a otro, generalmente concentrándolos y por lo tanto aumentando el potencial contaminante.

1.8 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO_s).

En la actualidad, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de los PAOs pueden aplicarse a la remediación y descontaminación de aguas residuales biorecalcitrantes, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos, combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelo (Domenech et al., 2002).

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al., (1987) quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo (HO•). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (lámparas UV y la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. En la Tabla 8 podemos observar el poder relativo de oxidación de diferentes especies oxidantes entre otros el radical hidroxilo en comparación con el cloro (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

Tabla 8. Poder de oxidación relativo al cloro.

ESPECIE	PODER RELATIVO DE OXIDACIÓN
Flúor	2,23
Radical hidroxilo ·OH	2,06
Oxígeno atómico	1,78
Ozono	1,52
Peróxido de hidrógeno	1,31
Radical perhidroxilo ·OOH	1,25
Cloro	1,00

Fuente: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, SOLARSAFEWATER (Doménech et al., 2002)

Las PAOs son especialmente útiles como pretratamiento de contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores. La explicación de la eficiencia de estas técnicas, esta asociada a una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, HO•. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6-10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3. La Tabla 8, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO• es el oxidante más enérgico. En la Tabla 9 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, los PAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario (Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

Tabla 9. Constantes de velocidad (k en [l/mol-s]) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

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

Fuente: Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes, SOLARSAFEWATER (Doménech et al., 2002)

Los PAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de

ozonización en medio alcalino, UV/H_2O_2, UV/O_3, UV/H_2O_2/O_3, UV/Fenton y UV/TiO_2 se encuentran total o parcialmente comercializadas. La presencia de contaminantes refractarios justifica el uso de los procesos avanzados de oxidación que facilitan la degradación (biocompatibilización) y permiten el uso posterior de sistemas biológicos para el abatimiento de los compuestos intermedios generados (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Cañizares et al., 2004; Casado et al., 2005).

1.8.1 VENTAJAS DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PAOS

Entre las ventajas de los Procesos Avanzados de oxidación podemos mencionar (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Cañizares et al., 2004; Casado et al., 2005):

1. No cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.

2. Generalmente se consigue la mineralización total o parcial del contaminante.

3. Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.

4. Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.

5. Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).

6. Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.

7. Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.

8. En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

9. Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como los procesos biológicos.

10. Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

1.9 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICOS

1.9.1 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

Los tratamientos de tipo electroquímico son otra alternativa que actualmente presenta una considerable atención, ya que los compuestos tóxicos pueden ser oxidados por medio de una reacción electroquímica con características muy deseables: simplicidad y robustez en su estructura y operación. Una de las características de los sistemas electroquímicos, es la capacidad de inducir reacciones por radicales libres. Se ha podido comprobar que mediante un tratamiento electroquímico de oxidación parcial puede desaparecer el carácter tóxico en un efluente, por eliminación total (selectiva) de las trazas que provocan este problema o por la transformación de la estructura causante de la toxicidad en el efluente. Por otro lado,

compuestos no biodegradables pueden pasar a ser biodegradables con oxidaciones parciales (Brillas et al., 2000, Parra et al., 2001; Cañizares et al., 2004; Casado et al., 2005; Zhou et al., 2005).

El mecanismo de reacción en sistemas electroquímicos es bastante complejo, y puede involucrar al menos dos rutas: una directa (combustión electroquímica fría) y una indirecta (oxidación química). Los radicales HO•, pueden ser formados por la descomposición del agua sobre el electrodo (reacción 1) o por oxidación de las especies OH^- (reacción 2), (Zhou et al., 2005).

$$2H_2O \rightarrow 2OH^{\bullet} + 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

$$OH^- \rightarrow OH^{\bullet} + e^- \quad (2)$$

Según el tipo de electrodo utilizado (activo-inactivo), se puede llevar a cabo una adsorción química (reacción 3) o física de la especie respectivamente (reacción 4). En todos los casos M representa el electrodo de trabajo:

$$M + OH^{\bullet} \rightarrow MO + H^+ + e^- \quad (3)$$

$$M + OH^{\bullet} \rightarrow M(OH^{\bullet}) \quad (4)$$

En presencia de compuestos orgánicos oxidables se ha reportado (Cañizares et al., 1999; B. E. Conway et al., 2001), que las especies fisisorbidas pueden causar una degradación completa hasta dióxido de carbono y agua (reacción 5).

$$M(OH^{\bullet}) + R \rightarrow mCO_2 + nH_2O + M \quad (5)$$

Además de las reacciones anteriores, la oxidación del fenol u otro compuesto orgánico puede ser realizada por la generación de H_2O_2 a partir de la reducción catódica del O_2. Junto a las rutas de reacción mencionadas anteriormente, la descomposición del fenol por ejemplo, puede conducir a la generación de productos de polimerización vía radicales fenoxi los cuales se forman a partir del ataque electrofílico de los radicales $HO^{\bullet}$ sobre la molécula de fenol. La formación de los polímeros puede generar una capa pasivante sobre el electrodo (Cañizares et al., 2002; Casado et al., 2005; Zhou et al., 2005).

Estos tratamientos pueden ser una alternativa efectiva desde el punto de vista técnico y económico en el tratamiento de compuestos orgánicos. La efectividad del tratamiento electroquímico depende de la naturaleza de los ánodos utilizados en el proceso. La gran diferencia en la efectividad y desempeño de los diferente ánodos, para el tratamiento de aguas residuales de tipo industrial, demuestra la complejidad en los mecanismos involucrados en las reacciones electroquímicas. Se reporta en la literatura por ejemplo, que la oxidación electroquímica del fenol puede generar productos como ácido maléico, ácido oxálico en ánodos de platino (Zucheng et al., 2001); sin embargo, una oxidación completa puede ser alcanzada con electrodos de PbO_2 (Pellegrini et al., 2001), por lo tanto el camino seguido para la degradación permanece sujeto a investigación.

1.9.2 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O_3)

El ozono es un poderoso oxidante y eficiente bactericida, aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo como desinfectante de agua potable. Su uso ha permitido un notable mejoramiento del gusto, color, características de filtración y biodegradabilidad de las mismas. Se ha empleado con éxito en la decoloración de caolín y de pulpa de celulosa y, en general, como tratamiento de efluentes acuosos extremadamente contaminados. El ozono se transforma sólo en O_2 y H_2O, y el método no es tan tóxico como otros tratamientos convencionales que

usan Cl_2 o ácido crómico (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

La principal desventaja del proceso, como de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica y los problemas asociados a las limitaciones de transferencia de masa. La energía que se requiere para la síntesis de ozono a partir de aire oscila entre 22 y 33 kWh/kg O_3, mientras que a partir de oxígeno se reduce a 12-18 kWh/kg O_3 al que hay que sumar el costo del oxígeno. Una desventaja inherente al medio es que los aniones carbonato y bicarbonato, abundantes en muchas aguas residuales y naturales, son agentes neutralizantes de radicales que reaccionan con los hidroxilos del medio para formar radicales carbonato o bicarbonato que no intervienen en reacciones de mineralización de materia orgánica. Una elevada alcalinidad del agua es un motivo para optar por técnicas menos sensibles a la neutralización de radicales (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

1.9.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O_3)-H_2O_2

El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica. Sin embargo, como existe una gran dosis de empirismo en el uso de mezclas oxidantes, es difícil prever el rendimiento, que debe determinarse en ensayos de laboratorio. Entre las posibles mezclas de agentes oxidantes, la combinación peróxido de hidrógeno y ozono es sin duda la más usada. El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO• con los compuestos orgánicos. Se muestra a continuación las principales reacciones asociadas al sistema ozono-peróxido (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + O_2 + HO_2^{\bullet} \quad (6)$$

$$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet} \quad (7)$$

$$O_3 + HO_2^{\bullet} \rightarrow 2O_2 + HO^{\bullet} \quad (8)$$

El tratamiento ha resultado efectivo para descomponer compuestos clorados como tricloroetileno, tetracloroetileno, etc. Por lo tanto, es excelente para el postratamiento de aguas sometidas a tratamientos de desinfección con cloro o dióxido de cloro. Uno de los principales campos de aplicación es la degradación de plaguicidas presentes en aguas. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y otros procesos industriales (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

1.9.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO FENTON

Los ensayos de Fenton de fines del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, y otros compuestos orgánicos, Fenton (1894). Más tarde, Haber y Weiss sugirieron que se formaba HO• por la reacción (9). Dichos radicales podían reaccionar luego por dos vías, la oxidación de Fe^{2+} (una reacción improductiva, reacción 11) y el ataque a la materia orgánica (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet} \quad (9)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad (10)$$

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (11)$$

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (12)$$

Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. En contraposición, requiere la adición continua y estequiométrica de Fe (II) y H_2O_2, es decir, se necesita una alta concentración de hierro. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que el exceso de Fe (II) puede actuar como gente secuestrante de HO•, como se observa en las reacciones 11 y 12 (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

La velocidad de generación de radicales está determinada (como se puede notar a partir de las ecuaciones 9-12) por la reacción del Fe(II) con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. Típicamente, las relaciones Fe:H_2O_2 están en el rango 1:10 ya que para cargas de catalizador menores, la velocidad de reacción es muy baja. Otra incidencia relacionada con el sistema Fenton es la posibilidad de que los productos de reacción (ácidos orgánicos) secuestren el hierro sacándolo del ciclo catalítico. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo 3-4 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005); pero no existen aplicaciones comerciales en medio básico. A pH < 3, la reducción de la eficacia es menor, pero afecta considerablemente a la economía del proceso y, en el caso de corrientes concentradas, puede forzar a controlar el pH de forma permanente con el consiguiente coste de reactivos, puesto que el medio tiende a acidificarse con el transcurso de la reacción. El reactivo de Fenton es eficaz esencialmente como pretratamiento cuando la carga orgánica del agua es superior a 500 mg/l de demanda química de oxígeno (DQO). (en corrientes más diluidas, la selectividad disminuye.) En el efluente pretratado, los compuestos orgánicos se transforman en fragmentos ácidos particularmente adecuados para un biotratamiento (postratamiento del efluente) (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

1.9.5 PROCESOS SONOQUÍMICOS

Recientemente se ha descrito el uso del ultrasonido como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. El ultrasonido genera burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor. En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000ºC y 1000 bar, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se decomponen homolíticamente generando radicales $HO^{\bullet}$ y $H^{\bullet}$ (Domenech et al., 2002).

Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia del ultrasonido es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundiendo hacia

el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. Obviamente, la generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno, que por otro lado son los precursores habituales de radicales hidroxilo en los procesos avanzados de oxidación. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeas fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003, Xian-wen et al., 2005).

1.10 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICOS

1.10.1 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O_3)-UV

La combinación de ozono-UV (254nm), puede mejorar la producción de radicales $HO^{\bullet}$, sistema que posee un coeficiente de extinción de 3300 (L/mol×cm) mucho más alto que el sistema H_2O_2-UV (18.6 L/mol×cm). Un efluente con ozono disuelto expuesto a la longitud de onda especifica, conduce a la disociación de la molécula original en dos radicales hidroxilo y oxígeno, de no producir la interacción de los radicales con los compuestos orgánicos específicos ocurrirá una recombinación de los mismos, reduciendo la eficiencia del proceso (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

$$H_2O_2 + O_3 \xrightarrow{h\nu} 2HO^{\bullet} + O_2 \qquad (13)$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \qquad (14)$$

El uso de ozono, implica siempre altos costos de capital y equipo adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del O_3 en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles, causado por el burbujeo del reactivo (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

1.10.2 PROCESOS DE TRATAMIENTO H_2O_2-UV

El uso de radiación en los sistemas UV/peróxido ofrece grandes ventajas: el oxidante es comercialmente muy accesible, es térmicamente estable y puede almacenarse en el lugar sin mayores problemas. Como posee solubilidad infinita en agua, no existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como en el caso del ozono. Se trata de una fuente efectiva de $HO^{\bullet}$, produciendo 2 radicales HO• por cada mol de H_2O_2 que reacciona. La inversión de capital es mínima y la operación es simple. En contraposición, dada la baja sección eficaz de absorción de H_2O_2 a 254 nm, se necesitan altas concentraciones del oxidante. El método no es efectivo para degradar alcanos fluorados o clorados, que no son atacados por $HO^{\bullet}$, y tiene baja eficiencia para tratar aguas de alta absorbancia a $\lambda < 300$nm (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005).

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

$$HO^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (15)$$

$$HO_2^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet} + H_2O + O_2 \quad (16)$$

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (17)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (18)$$

1.10.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO CON OZONO (O_3)-H_2O_2-UV

La adición de H_2O_2, al sistema O_3-UV, acelera la descomposición del ozono a radicales hidroxilo. Esta es una vía bastante aceptable para la reducción (mineralización) de los contaminantes presentes. La reacción global se resume a continuación (Legrini et al., 1993; Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Casado et al., 2005):

$$H_2O_2 + 2O_3 \xrightarrow{hv} 2HO^{\bullet} + 3O_2 \quad (19)$$

Una vez más, se considera que los radicales hidroxilo son los intermediarios más importantes en el inicio de la degradación de los compuestos orgánicos presentes. Las velocidades de reacción se encuentran en el orden de 10^8-10^{10} (M/s), si se compara con las velocidades encontradas para sistemas con ozono, la adición del peróxido resulta en un aumento neto en la producción de radicales (Legrini et al., 1993).

1.10.4 PROCESOS DE TRATAMIENTO FOTO FENTON Y FERRIOXALATO (FEOX)

La reacción Fenton se ve muy favorecida por la irradiación con luz UV-visible, éste tipo de reacción fotoasistida se denomina reacción foto Fenton (Zepp et al., 1992). La hidrólisis del Fe (III) es un proceso bastante complejo y se ha observado que el $Fe(OH)^{2+}$ es la especie dominante en una solución de Fe (III) recientemente preparada en un rango de pH comprendido entre 2.9-3.5. Para valores de pH<4, pueden coexistir las siguientes especies (Sarria, 2003):

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} \quad (20)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^{+} + 2H^{+} \quad (21)$$

$$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} \quad (22)$$

Se cree, que el agente responsable de la destrucción del contaminante es el radical HO•, formado por la disociación fotoquímica de los complejos Fe (III)-hidroxi, cuya reacción simplificada es:

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{(2+)} + HO^{\bullet} + H^{+} \quad (23)$$

La representación esquemática del proceso foto Fenton se muestra a continuación

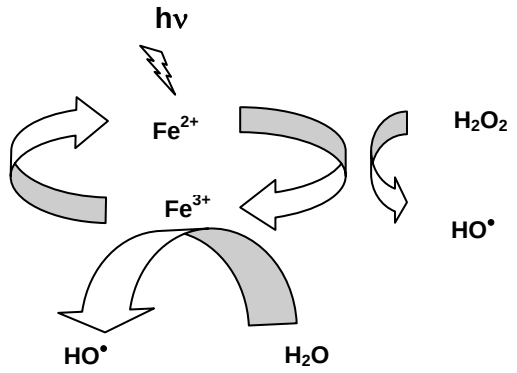

Figura 5. Representación esquemática de los procesos foto Fenton

Se ha demostrado en numerosos trabajos que los procesos foto Fenton son muy eficientes pero tiene la desventaja de que debe agregarse H_2O_2 continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido en el tratamiento de compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T), plaguicidas, herbicidas, colorantes, bifenilos policlorados y lixiviados de relleno sanitario entre otros (Domenech et al., 2002).

En el caso de tratamiento de compuestos aromáticos mediante sistemas tipo foto Fenton, el anillo es usualmente hidroxilado antes de ser roto durante el proceso oxidativo. Las sustancias típicamente encontradas son quinonas, hidroquinonas y quinhidronas con alta toxicidad, pero con una alternativa interesante como mediadores redox. Como se observa en la figura 6, cada molécula generada por el ataque de los radicales puede reducir (ciclo catalítico) los iones Fe(III) que representan el paso controlante en los procesos tipo Fenton (Kavita et al., 2004).

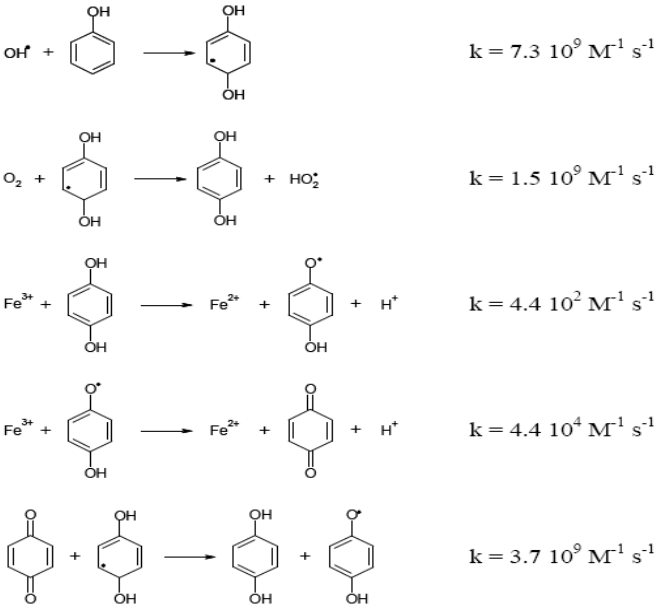

Figura 6. Representación general de la regeneración del hierro con mediadores redox en procesos foto Fenton. Fuente: (Gernjak, 2006)

1.10.5 VENTAJAS ASOCIADAS A LOS PROCESOS TIPO FOTO FENTON

Las principales ventajas se resumen en las siguientes líneas: (Blanco et al., 2000; Parra, 2001; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Sarria, 2003).

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

1. La fotólisis de hidroxocomplejos de Fe^{3+} es una fuente adicional de HO• (ver ecuación 23). El rendimiento cuántico de esta reacción es bajo pero aumenta a longitudes de onda menores (φHO• = 0.017 a 360 nm y 0.14 a 313 nm).

2. El Fe(II) foto regenerado según la ecuación 23, genera $HO^{\bullet}$ adicionales a través de la ecuación 9 y continúa el ciclo.

3. Permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible.

4. Las concentraciones de Fe(II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional.

5. Si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de $HO^{\bullet}$ por fotólisis del H_2O_2.

1.10.6 DESVENTAJAS ASOCIADAS A LOS PROCESOS TIPO FOTO FENTON

Debido a su alto potencial de oxidación, los radicales hidroxilo pueden reaccionar con los iones inorgánicos presentes en solución. Diferentes autores han descrito el gran efecto negativo de la presencia de carbonatos y fosfatos en las reacciones Fenton, mientras que el efecto de los iones cloruro y sulfato no es tan negativo (Lipczynska-Kochany et al., 1995). Los fosfatos presentan un efecto doblemente negativo, debido a su capacidad para precipitar el hierro y a las reacciones de secuestramiento de radicales hidroxilo. Las reacciones de secuestramiento no son otra cosa que el uso de las especies oxidantes en la generación de intermedios no reactivos. Por ejemplo, el ion carbonato secuestra los radicales mediante las reacciones que se muestran a continuación resultando en la generación de radicales carbonato que son ineficientes en la degradación de materia orgánica (Von Sonntag et al., 1997).

$$HO^{\bullet} + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^{-\bullet} \qquad (24)$$

$$HO^{\bullet} + CO_3^{2-} \rightarrow OH^- + CO_3^{-\bullet} \qquad (25)$$

De Laat y colaboradores (2004), presentan un revisión adicional de las reacciones y equilibrios de importancia en las reacciones tipo Fenton en presencia de cantidades significativas de cloruros y sulfatos. Ambos iones son capaces de complejar los iones férricos y ferrosos dificultando las reacciones de generación de radicales, debido a la generación de radicales cloruro y sulfato como se muestra en las siguientes reacciones.

$$HO^{\bullet} + Cl^- \rightarrow [ClOH]^{\bullet -} \qquad (26)$$

$$[ClOH]^{\bullet -} + H^+ \rightarrow [HClOH]^{\bullet} \qquad (27)$$

$$[HClOH]^{\bullet} + Cl^- \rightarrow Cl_2^{\bullet -} + H_2O \qquad (28)$$

$$HO^{\bullet} + HSO_4^- \rightarrow H_2O + SO_4^{\bullet -} \qquad (29)$$

1.10.7 PROCESOS DE TRATAMIENTO MEDIADOS CON FERRIOXALATO

Para las reacciones Fenton, se considera por lo general, que la reacción entre Fe^{2+} y H_2O_2 se debe realizar a un pH ácido (3-4) para evitar la precipitación del hierro en forma de hidróxidos, $Fe(OH)_3$. Como alternativa a los procesos foto Fenton, el sistema tipo Ferrioxalato permite una ampliación del intervalo de operación (pH) hasta condiciones próximas a la neutralidad debido a la complejación del hierro-oxalato. Además, estos complejos presentan una fuerte absorción a longitudes de onda superiores a los 300nm. La foto-destrucción del complejo ferrioxalato causa la regeneración de la especie Fe^{2+}, la cual es crítica para catalizar la reacción Fenton (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Kwan et al., 2003; Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005).

$$Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + 2C_2O_4^{2-} + C_2O_4^{-\bullet} \qquad (30)$$

$$Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{3-} + C_2O_4^{-\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + 3C_2O_4^{2-} + 2CO_2 \qquad (31)$$

$$C_2O_4^{-\bullet} \rightarrow CO_2^{\bullet-} + CO_2^{\bullet} \qquad (32)$$

Además de los iones férricos, los iones ferrosos también pueden formar complejos: mono $[Fe^{2+}(C_2O_4)]$ y bi $[Fe^{2+}(C_2O_4)_2^{2-}]$, los cuales son igualmente dependientes de la concentración de oxalato y del pH de la solución (Kwan et al., 2003). Es importante mencionar que el hierro puede formar igualmente complejos estables con diversos carboxilatos y policarboxilatos que resultan fotoactivos según la reacción general (Safarzadeh-Amiri et al., 1996):

$$Fe^{3+}(RCO_2)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + R^{\bullet} \qquad (33)$$

El radical $R^{\bullet}$ puede reaccionar con el oxígeno y sufrir una degradación posterior, igualmente el peróxido reaccionará con el Fe(II) fotogenerado produciendo radicales HO•. Se cree que las especies carboxiladas y de tipo radical generadas según la reacción 33 como: $CO_2^{-\bullet}$, $O_2^{-\bullet}$ y $HO_2^{\bullet}$ contribuyen de alguna forma a la fotodegradación del contaminante (Yoon et al., 2004; Yoon et al., 2005).

La existencia de reacciones de fotodescarboxilación ha sido demostrada en numerosos trabajos (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Sulzberger, et al., 1999) e igualmente ha sido probado que éste tipo de reacciones juegan un papel importante en medios acuáticos (Pignatello, 1992) atribuyéndoles las bajas concentraciones de oxígeno disuelto en aguas coloreadas. Adicionalmente, se cree que esta serie de reacciones sean responsables de la formación de peroxido de hidrogeno en las nubes y en aguas superficiales (Faust et al., 1990; Faust et al., 1993).

La producción cuántica de Fe(II) varia según el ligando utilizado. El caso del complejo tipo ferrioxalato es uno de los ejemplos más estudiados, pues ha sido utilizado de manera generalizada como actinómetro. La reacción de producción cuántica de Fe(II) tiene una valor experimental en el rango de 1-1.2 en longitudes de onda entre 250-450 nm, asimismo, un aumento de la longitud de onda conduce a una reducción de la misma (Balzani et al., 1970). En la figura 7, se ilustra la producción cuántica de varios tipos de complejos a diferentes longitudes de onda. Como se puede observar, la presencia de oxalato permite reducir la etapa de inducción de la reacción Fenton. Una utilidad adicional de estos sistemas es la extensión del rango de trabajo hasta condiciones de neutralidad lo que posibilitaría su uso en sistemas reales (Cooper et al., 1971).

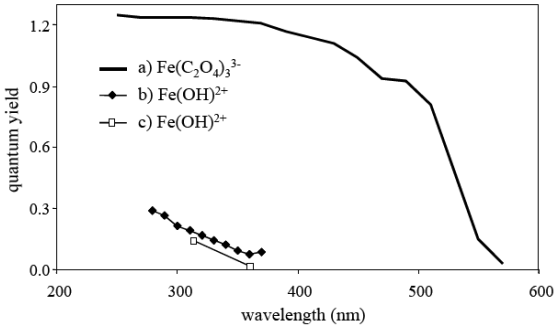

Figura 7. Producción cuántica de diversos complejos. Fuente: Cooper et al., 1971

En soluciones saturadas a pH ácido (pH=3), los radicales intermedios reaccionan con el oxígeno para formar radicales tipo superóxido e hidroperoxilo que posteriormente se descomponen a peróxido de hidrógeno (Faust et al., 1993). Zepp y colaboradores (1992), mostraron que la fotolisis de ferrioxalato en presencia de H_2O_2 generan radicales HO• que pueden oxidar a los compuestos orgánicos presentes en solución. La patente desarrollada por Safarzadeh-Amiri (1993) muestra que la irradiación con UV visible de una muestra de ferrioxalato/H_2O_2 resulta efectiva para la destrucción de compuestos orgánicos en medio acuoso.

Las aguas residuales presentan diferentes concentraciones de compuestos orgánicos expresados en (mg/L) que exhiben absorbancias por debajo de los 300nm, lo que implica que un tratamiento con UV/ H_2O_2 resultaría poco eficiente debido a la competencia por los fotones que inciden sobre la solución. En estos casos, los sistemas tipo ferrioxalato/H_2O_2 presentan una gran ventaja puesto que presentan rangos de absorción en el rango de 300-600 nm con una elevada producción cuántica. Por lo general, otros tipos de complejos de tipo: carboxi y policarboxilato con el hierro presentan rendimientos inferiores a los reportados para sistemas tipo ferrioxalato (Balzani et al., 1970). La secuencia de reacciones que ocurren durante la irradiación de complejos tipo ferrioxalato se ilustra en la figura 8.

Se debe destacar que cada contaminante responde de manera diferente a los sistemas de tratamiento, dependiendo principalmente de la cantidad de contaminante, la presencia de compuestos que reducen la eficiencia del tratamiento (agentes secuestrantes) y a las demás características del agua residual entre las que se pueden mencionar: el pH, la conductividad eléctrica y turbiedad. Por esta razón se busca la combinación de procesos que permitan aumentar la biodegradabilidad o la mineralización de los tóxicos presentes, que minimicen el tiempo requerido de tratamiento, que reduzcan los costos operativos y, especialmente, que presenten baja agresividad sobre los recursos naturales y el entorno (Parra, 2001; Sarria, 2003).

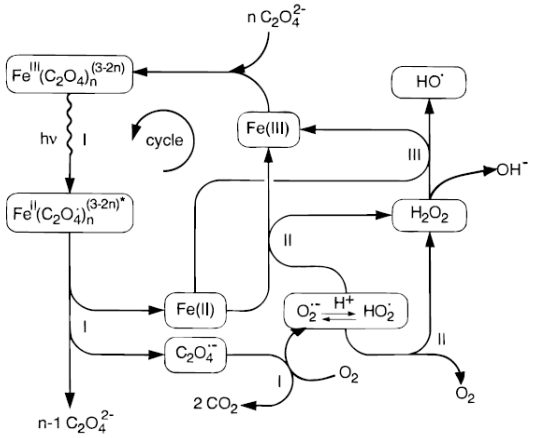

Figura 8. Representación esquemática de las principales reacciones en sistemas mediados con ferrioxalato en presencia de H_2O_2. Fuente: (Sulzberger et al., 1999).

1.11 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOASISTIDOS

1.11.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS HOMOGÉNEOS – HETEROGÉNEOS

La oxidación fotocatalítica se basa en la foto-excitación de un semiconductor sólido (TiO_2, por ejemplo) como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. El dióxido de titanio puede ser activado mediante radiación ultravioleta hasta 380 nm, lo que permite su funcionamiento como fotocatalizador solar puesto que la irradiación solar comienza a longitudes de onda de unos 300 nm, lo que permite un aprovechamiento del 5% del total de la radiación solar (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003).

En un alto porcentaje de estudios sobre fotocatálisis 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, 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 fotocatálisis (Blanco et al., 2003).

Las lámparas más empleadas son de mercurio, xenón y los denominados simuladores solares. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de longitudes de onda por debajo de los 400 nm. Algunas proporcionan luz monocromática y otras un intervalo de longitudes de onda; en ocasiones se usan filtros a fin de obtener luz monocromática. Para eliminar la radiación infrarroja y evitar el sobrecalentamiento, se han utilizado 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 (Blanco et al., 2003).

1.11.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN ASISTIDOS POR RADIACIÓN SOLAR

El desarrollo de la tecnología de fotocatálisis solar se inició a finales de los años 80, partiendo de 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 cambios en el 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. Debe notarse que la fotocatálisis es un proceso fotónico, a diferencia de los procesos térmicos preexistentes de aprovechamiento de la energía solar (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003). Como se puede observar en la figura 9, México se encuentra ubicado en una zona con una fuerte radiación anual media, lo que hace en un principio aceptable el uso de tecnologías de tipo fotocatalítico para el tratamiento de efluentes contaminados (residuales urbanos y residuales industriales).

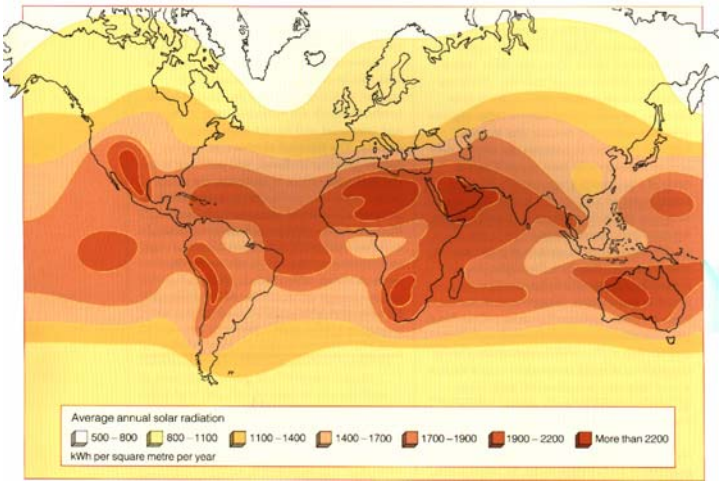

Figura 9. Distribución de la radiación solar promedio sobre la tierra. Fuente: (Gernjak, 2006)

1.11.3 ESTADO DEL ARTE DE LOS REACTORES SOLARES

Existen una serie de factores importantes a la hora de diseñar un reactor fotocatalítico, debido a la necesidad de utilizar un catalizador, que unas veces es sólido y otras se encuentra disuelto o suspendido, se complica toda la ingeniería del proceso. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos (peróxido y contaminantes) y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Además hay que considerar otros parámetros más convencionales como la distribución de flujo, mezclado e interacción entre reactivos y catalizador, transferencia de masa, etc., que también juegan un papel relevante. Por todo ello, es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un foto-reactor que sea eficiente (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003; Momani, 2003; Sarria, 2003).

Una de las primeras cuestiones relevantes que aparecen a la hora del diseño de reactores para procesos de fotocatálisis es la decisión entre reactores que van a trabajar con luz concentrada o los que se basan en sistemas sin concentración lumínica, disyuntiva abordada desde la existencia de los primeros dispositivos experimentales (Blanco et al., 2003). Los sistemas de concentración presentan la ventaja de tener un área de reactor sustancialmente menor, lo que puede significar un volumen más reducido de reactor, un circuito menor y una mayor facilidad para confinar, controlar y manipular el fluido que se pretende tratar. No obstante, los sistemas basados en reactores con concentración o alta irradiancia lumínica tienen al menos dos importantes desventajas frente a los sistemas sin concentración (Blanco et al., 2003):

La primera es su invalidación para el uso de la luz solar difusa ya que no pueden concentrar (y, por tanto, aprovechar) dicha radiación, al no poseer ésta un vector definido. Esto no es importante en el caso de aplicaciones térmicas de la radiación solar dado que la radiación difusa es una pequeña fracción de la radiación solar total. Dado que los captadores solares sin concentración pueden aprovechar ambas componentes de la radiación UV (directa y difusa), su eficiencia puede llegar a ser muy alta (Blanco et al., 2003).

La segunda desventaja de los reactores con concentración es su mayor complejidad, coste y, como consecuencia, mayores requisitos de mantenimiento (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003; Momani, 2003; Sarria, 2003).

Los captadores solares no concentradores son sistemas estáticos sin mecanismos de seguimiento solar. Generalmente consisten en dispositivos fijos orientados hacia el Ecuador con una inclinación específica, dependiendo de la latitud del lugar. Su principal ventaja es su simplicidad y menor coste de fabricación dado que sus componentes son más sencillos, lo que también se traduce en un bajo coste de mantenimiento (Blanco et al., 2003). Además, las estructuras soporte de los captadores no concentradores son más fáciles y baratas de instalar que los sistemas concentradores y la superficie necesaria para su instalación es menor debido a que la proyección de sombras entre ellos es menor. Los reactores no concentradores para aplicaciones de fotocatálisis pueden ser divididos en dos grandes grupos: los reactores planos y los concentradores parabólico-compuestos (CPC). En resumen, los CPCs presentan las siguientes ventajas operativas (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003):

1. Pueden aprovechar la radiación solar directa y difusa.
2. No requieren de dispositivos de seguimiento solar.
3. Son de bajo costo.
4. No hay vaporización de compuestos orgánicos volátiles (COVs) debido a que no hay calentamiento apreciable del sistema.
5. Poseen una alta eficiencia óptica, ya que se aprovecha casi toda la radiación disponible.
6. El flujo es turbulento, dentro de un reactor tubular.

Finalmente, con respecto a los materiales recomendados para la construcción de reactores para procesos de fotocatálisis, es importante cumplir con las siguientes restricciones: elevada transmisividad en la región UV y una gran resistencia a la degradación. Lo anterior, hace que las posibilidades de elección sean limitadas. Entre las alternativas más llamativas, se encuentran los fluoropolímeros (inertes químicamente, con buena transmisividad y resistencia y buenos difusores de luz UV), materiales acrílicos y varios tipos de vidrio (necesariamente con bajo contenido en hierro ya que éste absorbe UV). El cuarzo es también un material excelente pero muy costoso, lo que lo hace poco recomendable desde un punto de vista práctico (figura 10) (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003; Sarria, 2003).

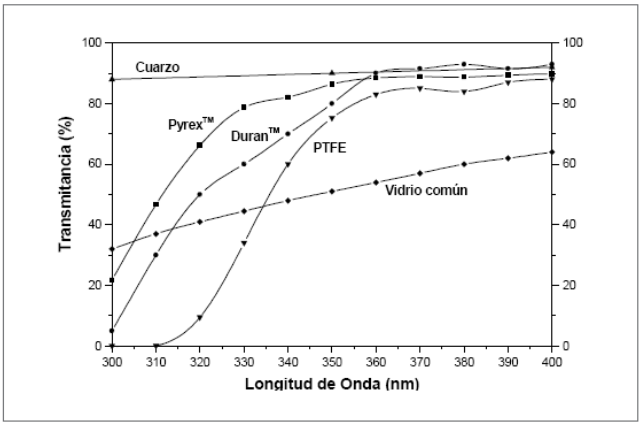

Figura 10. Transmitancia de diversos materiales con aplicaciones potenciales en la fabricación de fotoreactores. Fuente: (Blanco et al., 2003).

El vidrio es otro material alternativo para fotoreactores. Sin embargo, como puede apreciarse en la figura 10, el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte de la luz UV que llega al colector, debido al contenido en hierro.

1.12 APLICACIONES ACTUALES.

1.12.1 PROCESOS FOTOCATALÍTICOS HETEROGÉNEOS

Estas tecnologías, muy atractivas desde un punto de vista medioambiental, están suscitando un importante interés industrial para su utilización en las distintas aplicaciones comentadas en párrafos anteriores. Un ejemplo relevante lo constituye la instalación en Arganda del Rey (Madrid, España), en 1999, de la primera Planta Industrial de Fotocatálisis Solar[4] que se ha instalado en el mundo. La energía solar se capta mediante colectores tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) diseñados y optimizados para este proceso (Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003; Rodríguez, 2003).

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 el grado de descontaminación 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 (Blanco et al., 2000).

Adicionalmente, la localidad Almeriense de Níjar cuenta con una planta de recolección y reciclado medioambiental de envases plásticos de productos fitosanitarios mediante fotocatálisis solar. Las instalaciones lavan y trituran los envases de productos fitosanitarios, considerados residuos peligrosos, obteniendo, en este proceso, agua contaminada, que será tratada mediante fotocatálisis solar hasta su completa descontaminación, permitiendo una posterior reutilización. También se obtendrá plástico triturado que se reciclará para la obtención de productos de polietileno (Blanco et al., 2000; Blanco et al., 2003).

El agua de lavado, contaminada con los residuos de compuestos orgánicos que pudiera haber en los envases, pasa a un tanque de almacenamiento. Antes de entrar en el campo de colectores solares, el agua de lavado sufre un tratamiento físico-químico. Los sólidos que pudiera contener son eliminados mediante un filtro o tamiz. Después, en el tanque de acondicionamiento se le adicionan los oxidantes y el catalizador ($FeSO_4.7H_2O$, H_2O_2 y H_2SO_4), necesarios para poder llevar a cabo la reacción fotocatalítica (Blanco et al., 2000).

Los aspectos más destacables de éste proceso son que permite una oxidación completa de los contaminantes a temperatura ambiente, el oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera y, finalmente, la energía puede obtenerse de una fuente inagotable como es el sol. En este proceso fotocatalítico se emplea el sistema Foto-Fenton, en el que los iones Fe^{2+} son oxidados con H_2O_2 produciendo un radical hidroxilo. El Fe^{3+} obtenido o sus complejos absorben radiación produciendo radicales libres mientras el Fe^{2+} es regenerado (Blanco et al., 2000).

[4] *Se trata de un proceso fotocatalítico heterogéneo cuyo catalizador es TiO_2.*

1.12.2 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatálisis 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 fotocatálisis con posibilidades de éxito (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003; Rodríguez 2003):

1.12.2.1 CONCENTRACIÓN MÁXIMA ORGÁNICA PERMISIBLE

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 fotocatálisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1(g/L) (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución) (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003).

1.12.2.2 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 (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003).

1.12.2.3 CONTAMINANTES PELIGROSOS EN MEZCLAS ORGÁNICAS COMPLEJAS

Una de las principales ventajas de la fotocatálisis, 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 fotocatálisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos (Blanco et al., 2000; Domenech et al., 2002; Blanco et al., 2003).

1.13 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS

El fenol en forma pura es un sólido incoloro a blanco; sin embargo, el producto comercial, que contiene cierta cantidad de agua, es un líquido. El fenol tiene un olor repugnantemente dulce y alquitranado característico. La mayoría de la gente empieza a detectar el fenol en el aire cuando la concentración es aproximadamente 40 partes de fenol por billón de partes (ppb) de aire, y en el agua a concentraciones de aproximadamente entre 1 a 8 partes de fenol por millón de partes de agua (ppm; 1 ppm es 1,000 veces mayor que 1 ppb). Estos niveles son más bajos que los niveles a los cuales se han observado efectos en animales que respiraron aire que contenía fenol, o que bebieron agua que contenía fenol. El fenol se evapora más lentamente que el agua, y una cantidad moderada puede disolverse en agua. El fenol es además inflamable (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

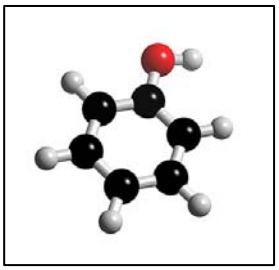

Figura 11. Modelo 3D de la molécula de fenol[5].

El fenol es tanto una sustancia química manufacturada como natural. Se le encuentra en la naturaleza en ciertos alimentos, en desechos humanos y animales y en materia orgánica en descomposición. El uso principal del fenol es como intermediario en la producción de resinas fenólicas. Sin embargo, también se usa en la producción de caprolactama (usada en la manufactura de nylon 6 y otras fibras sintéticas) y bisfenol A (usado en la manufactura de resinas de epoxi y de otras resinas). El fenol se usa también para eliminar bacterias y hongos característicos de aguas fangosas, como desinfectante y en medicamentos, como por ejemplo, medicamentos comunes para el dolor de garganta. El fenol es una de las 50 sustancias químicas de mayor volumen de producción en los Estados Unidos (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

Cuando es liberado en pequeñas cantidades, el fenol es vaporizado rápidamente. También permanece poco tiempo en el suelo (generalmente es removido completamente en 2 a 5 días). Sin embargo, puede permanecer en el agua una semana o más. El fenol puede permanecer en el aire, el suelo y el agua por períodos más prolongados si es liberado al ambiente en cantidades más altas o si es liberado en forma continua. Niveles de fenol más altos que los naturales se detectan generalmente en aguas superficiales y en el aire de los alrededores contaminados con fenol o por el uso indiscriminado de productos que contienen fenol. Los niveles de fenol que se encuentran en ambientes cerrados, producidos por el humo de tabaco, generalmente son menores de 100 ppb, aunque se han descrito niveles mucho más altos. En aguas superficiales y en aguas subterráneas relativamente libres de contaminación se han detectado 1 ppb o menos. También se han detectado niveles bajos de fenol en organismos que viven en agua con bajos niveles de fenol (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003). A pesar de la toxicidad inherente de los compuestos de tipo fenólico, estos encuentran gran variedad de usos a nivel industrial, por ejemplo:

- Fabricación de plásticos: Especialmente en la fabricación de resinas fenol-formaldehído.
- Industria de alimentos: En la producción de agentes preservantes y en la fabricación de desinfectantes e insecticidas.
- Producción de detergentes.
- Industria farmacéutica.
- Producción de pinturas, explosivos y en fotografía.

En todas las industrias mencionadas existe un gran potencial para la generación de aguas fenólicas en concentraciones que pueden afectar el medio ambiente y a los seres humanos. La tabla 8 muestra la concentración media encontrada en los efluentes de diversas industrias (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

[5] ***www.3dchem.com/molecules.asp?ID=100***

Tabla 10. Concentración media de fenoles en aguas residuales industriales.

INDUSTRIA	CONCENTRACIÓN FENOL [ppm]
Minería	1000-2000.
Lignito	10000-15000.
Gas	4000.
Altos hornos	4000.
Petroquímica	50-700.
Farmacéutica	1000.
Refinación	2000-20000.

Fuente: Rodríguez, 2003

El fenol presenta una toxicidad asociada a su concentración, y por tanto los efluentes industriales que los contienen han de ser tratados antes de verterlos al medioambiente. Debido a las propiedades bactericidas del fenol, estos efluentes no pueden ser tratados en las plantas depuradoras biológicas convencionales, dado que a concentraciones de 50 mg/L inhiben la reproducción de los microorganismos y en concentraciones del orden de 1 g/L (1000 ppm) destruyen completamente la flora y la fauna de las depuradoras (Blanco et al., 2000; Momani, 2003; Rodríguez, 2003).

Adicionalmente, se puede decir sobre la toxicidad del fenol que:

1. Tras inhalación de vapores se pueden presentar: dificultades respiratorias, irritación de mucosas, tos.

2. Tras contacto con la piel: quemaduras y riesgo de absorción por la piel.

3. Tras contacto con los ojos: quemaduras y riesgo de ceguera.

4. Tras ingestión: quemaduras en: boca, faringe, esófago y tracto gastrointestinal.

5. Tras absorción: trastornos sistémicos: cefaleas, mareos, confusión, pérdida del conocimiento, efectos cardiovasculares, alteraciones del cuadro sanguíneo, paro respiratorio y muerte.

6. Toxicidad aguda, LC_{50} (inhalativo ratas): 316 mg/m^3; LD_{50} (dérmica ratas): 669 mg/kg; LD_{50} (oral ratas): 317 mg/kg; LD_{50} (oral hombre): 140 mg/kg.

7. Presenta un efecto toxico sobre el plancton y los peces. A pesar de la dilución del contaminante se pueden producir por interacciones con el medio mezclas tóxicas. La toxicidad para Onchornhynchus mykiss expresada como LC_{50} : 5.94 mg/L en 96h. Toxicidad en Daphnia magna: CE_{50}: 10 mg/L en 48h. Toxicidad en bacterias, Ps. putida: CE_{50}: 64 mg/L en 16h. Toxicidad en protozoos, E. sulcatum: CE_{50}: 33 mg/L en 72h.

8. Posible efecto mutágeno en humanos. La sospecha se basa en el daño comprobado del material genético en las células somáticas de humanos o animales y requiere por tanto más investigación al respecto.