
Revisión de la literatura actual sobre los reactores solares que utilizan la fotocatálisis para la remoción de mercurio a través del TiO_2

Daniel Alejandro Duarte Torres¹, Hermes David Peñaranda Jaramillo²
danielduartet@usantotomas.edu.co, hermespenaranda@usantotomas.edu.co

Estudiantes de ingeniería ambiental Universidad Santo Tomás, Bogotá D.C.

Línea de investigación: innovación y tratamiento de aguas

Review of the current literature on solar reactors that use photocatalysis for the removal of mercury through TiO_2

Resumen

La fotocatálisis y la implementación que esta tiene mediante los reactores fotocatalíticos o reactores solares, se han vuelto relevantes en los procesos de depuración de contaminantes. Con el desarrollo industrial la eliminación de contaminantes cada vez se hace más compleja, esto debido a la impregnación a nivel molecular que estos presentan en los fluidos naturales como el agua. El mercurio siendo uno de los contaminantes más complejos y de mayor peligro para la salud pública, casos como los sucedidos en el municipio de Segovia y Remedios, los cuales son considerados como la tercera zona más contaminada del mundo, el mercurio ha llegado a presentar concentraciones en el agua de hasta 180 toneladas/año a nivel ambiente.

La fotocatálisis por medio de un semiconductor como el TiO_2 es una de los tratamientos más prometedores con respecto al tratamiento de metales pesados, el uso de esta tecnología en los equipos de reactores solares se ha vuelto muy llamativo, a través de esta tecnología se puede remover de 95 % en condiciones iniciales de 100 mg/l de mercurio, siendo así una forma económica y muy viable para la reducción de dicho contaminante.

Palabras Clave: Reactor Solar, mercurio, Fotocatálisis.

Abstract

Key Words: Solar reactor, mercury, photocatalysis

Introducción

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la

estabilidad de nuestros recursos. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales.

La presencia de metales pesados y sustancias orgánicas complejas en los recursos hídricos ha sido un problema de impacto negativo ambiental en los ecosistemas acuáticos, así como en la salud pública de las poblaciones circundantes a estos ecosistemas [37,38].

El tratamiento de los residuos líquidos puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y sus niveles de concentración, pero gracias a las investigaciones realizadas acerca de los efectos de ciertos contaminantes, se han generado nuevas tecnologías entre las cuales cabe mencionar el tratamiento de oxidación fotocatalítico, el cual presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario. Estos tratamientos, en especial los secundarios, permiten disminuir la alta carga orgánica bajando la DQO y la DBO de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas. Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbiológica [37,38].

La radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis surgen partir del siglo XX, la interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que conlleva la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón creando excitaciones. La materia puede interactuar con la luz en un amplio rango de longitudes de onda y con diversos cambios en la estructura de las moléculas. Las radiaciones cerca al espectro visible o ultravioleta (240-700 nm) interactúan con los electrones de una molécula y estas reacciones son las más importantes desde el punto de vista ambiental [33].

En conclusión, la fotocatalisis puede ser definida como la “aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador”. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupará los huecos; de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. Una partícula semiconductor será el catalizador ideal para una reacción determinada si: los productos se forman con una elevada especificidad, si permanece inalterada durante el proceso, si se requiere la formación de pares electrón-hueco y si no se almacena energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y en principio sólo cinéticamente retardada. Parece ser que estas

cuatro características son generalmente aceptadas como válidas y quedan esquematizadas en la Figura 1[32].

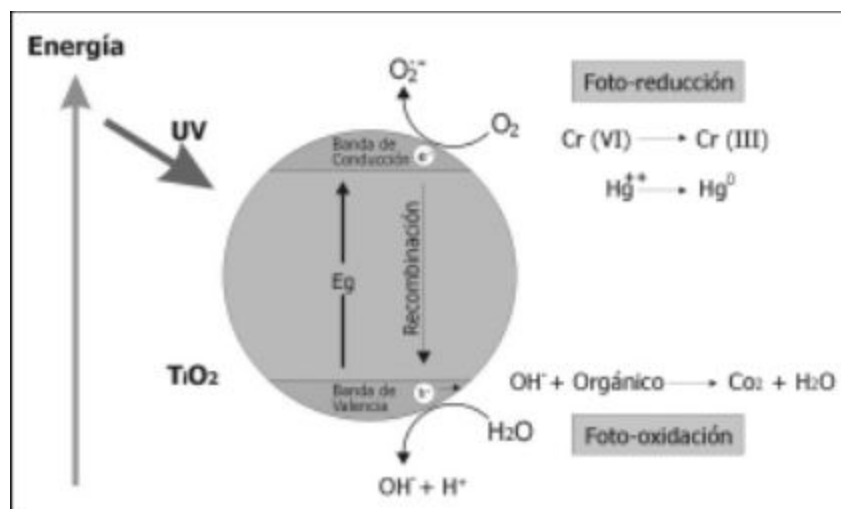


Figura 1. La figura ilustra El proceso de fotoreducción y fotooxidación en una superficie de TiO_2 . Recuperado 2004 La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.1st ed. [ebook].

Por su parte, la oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor (TiO_2 , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía. La fotocatalisis heterogénea mediada por TiO_2 y la fotooxidación mediada por compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas, pero esencialmente el TiO_2 es la nanopartícula más eficiente a la hora de remover el mercurio (II), que es a su vez la forma más estable que se encuentra en un medio acuoso esta eficiencia de acuerdo a pruebas experimentales nos da como resultado un 83% de eficiencia de remoción [38, 39,40].

El mercurio como metal pesado a tratar presenta las siguientes características, es el único metal en el planeta que su forma natural es líquida, es un metal muy denso con un peso atómico de 200,59 g/mol, punto de fusión de -39°C y punto de ebullición de 357°C adicionalmente este metal posee dos especies las cuales son: [9].

Mercurio Orgánico: el mercurio en forma orgánica habitualmente se conoce como metilmercurio la cual es la forma más tóxica de mercurio que se puede encontrar.

Mercurio Inorgánico: el mercurio inorgánico es la forma a la que mucha gente se puede ver expuesta en diferentes trabajos como por ejemplo en la fabricación de pilas o de pintura para embarcaciones.

El mercurio es un componente frecuente de aguas residuales industriales. Los compuestos de mercurio se usan principalmente como plaguicidas agrícolas; también en la industria del cloro-álcali, en pinturas, como catalizadores, en componentes eléctricos, cosméticos, termómetros, manómetros, baterías, materiales dentales, etc. Es tóxico a concentraciones mayores que 0,005 mg/L, y no puede ser degradado biológicamente o químicamente. Aunque la EPA establece en 0,002 mg/L la cantidad permisible en agua potable [45], en Suecia y Alemania este valor está regulado en sólo 0,001 mg/ L [46].

El mercurio es un metal muy persistente, por lo que es normal que en su forma orgánica (metil mercurio) contamina y se bioacumula en la vida marina presente en el cuerpo de agua, por lo tanto al haber una gran demanda de pescado o mariscos la ingesta que se tiene de dicho metal es bastante elevada generando daños en la salud a largo plazo ya que la concentración de mercurio en la vida marina no es muy elevada para generar efectos adversos de manera inmediata, una vez ya absorbido el mercurio ya sea por vía gastrointestinal (Hg inorgánico se absorbe <0,01%, Hg sales 2-15%, Hg orgánico 95%) o respiratoria (alcanza un 80% de absorción) se distribuye por el cuerpo y alcanza las vías sanguíneas el 90% es transportado por los eritrocitos y el 10% se transporta unido a la albúmina teniendo principalmente como órgano blanco los pulmón, uno de ejemplos más conocidos de intoxicación por mercurio en forma orgánica (metil mercurio) fue la ocurrida en la bahía de Minamata entre los años de 1932 y 1968 [4, 6].

PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los diferentes procesos de oxidación avanzada (POA) constituyen para un futuro una de las principales tecnologías que serán más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias (químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.). Entre estos procesos los de mayor perspectiva son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocátalisis [28, 29,32].

Los procesos de oxidación avanzada se pueden definir como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH°) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), que es una

característica que lo hace resaltar con una gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres, los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos [28, 30, 34].

Las principales ventajas que tienen estos procesos de oxidación avanzada son su gran variedad en la capacidad del potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de los compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones (cloruros, nitratos). También cuenta con una reactividad con la mayoría de compuestos orgánicos, hecho principalmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos presentes en los contaminantes originales que pueden crearse mediante otros métodos y por su descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos [27, 31,32].

Una de las principales ventajas de trabajar con la radiación solar utilizando la fotocatalisis es que la luz solar es una energía directa, primaria, abundante y barata que en muchos casos es absorbida por compuestos químicos para producir procesos fotolíticos. La interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular donde ésta interactúa con un fotón (reacción 3), en la que A representa el estado fundamental de la molécula, $h\nu$ es el fotón absorbido y A^* la molécula en estado excitado [33].

El funcionamiento de la fotooxidación es muy simple, la luz promueve reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres. Para que estos procesos se lleven a cabo es necesaria la presencia de agentes oxidantes, los que permiten la formación de dichos radicales, de los cuales los más reconocidos y utilizados son el peróxido de hidrógeno, el ozono, etc. Entre los distintos procesos de aplicación para el tratamiento de aguas, la combinación de radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno son muy interesantes cuando se desea un agua con un alto grado de pureza. Este proceso de oxidación avanzada implica la formación de radicales hidroxilo.

Como se mencionó anteriormente, el peróxido de hidrógeno es un potente agente oxidante no selectivo y una excelente fuente de radicales libres; es además un aditivo deseable ecológicamente ya que durante su descomposición únicamente se genera agua y/o oxígeno. Desde finales de los años sesenta muchos autores han demostrado el éxito de la fotooxidación con peróxido de hidrógeno. El éxito del proceso radica en la formación estequiometría de radicales hidroxilo (OH^*) a partir de la descomposición fotocatalítica del H_2O_2 [28,31].

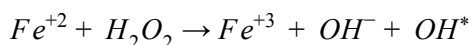
El método de oxidación fotocatalítica consiste en la depuración a través de la destrucción de las partículas de los contaminantes, esto usando radiación

ultravioleta, un catalizador y un semiconductor buscando la formación de radicales hidroxilo, dichos radicales generan un proceso de oxidación en la superficie de la partícula catalizadora en este caso el TiO_2 .

La fotocatálisis es definida como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador. El catalizador activado por la absorción de la luz acelera la reacción con el reactivo a través de un estado excitado o, bien, mediante la aparición de pares electrón-hueco, si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+). En este último caso, los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocupan los huecos; de esa manera, el flujo neto de electrones será nulo, y el catalizador permanecerá inalterado [32, 41,42]

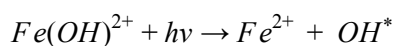
Existen dos tipos de fotocatálisis, la homogénea y la heterogénea, la gran diferencia entre estas es la implementación de semiconductores, la fotocatálisis homogénea, el catalizador se encuentra disuelto en el agua y la reacción se basa en la reacción Fenton [7]

Ecuación No. 1 Reacción Fenton.



Fuente: [8]

Ecuación No.2 Producción de radicales OH^*



Fuente: [8]

El otro tipo de fotocatálisis, es la heterogénea, el fotocatalizador (comúnmente semiconductor de banda ancha), absorbe la energía radiante y en la interface entre el catalizador excitado y la disolución se producen las reacciones para la degradación de los contaminantes [8].

Los procesos que utilizan la fotocatálisis se han convertido en una gran alternativa para la descontaminación de aguas, tratando sustancias donde su degradación es difícil y en algunas ocasiones imposible por medio de otros procesos, además al utilizar la radiación solar como fuente de energía es otra de las grandes ventajas. Esta tecnología en muchos casos se hace compleja a la hora de su implementación por el hecho de los costos o la accesibilidad de los reactivos, se hace necesario cada vez ser más innovadores a la hora de construir los reactores solares, y más aún de recurrir a la utilización de reactivos o que sean de menor costo o en su defecto sean más eficientes.

Desarrollo de la Fotocatálisis

El sol es la principalmente fuente de energía del planeta, la tecnología solar fotovoltaica convierte la luz solar en energía, en la siguiente imagen se observan algunas celdas solares.



Figura 2. La figura ilustra Celdas solares o fotoceldas para fotocatálisis. . Recuperado 2004 La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 1st ed. [ebook]

Los primeros estudios sobre fotocatálisis tienen inicio en los años 70, donde Carey en el año de 1976 publica un estudio de procesos de degradación de contaminantes en fases gaseosa y líquida [9, 10].

Por otro lado la importancia de la fotocatálisis ha crecido considerablemente en los últimos años, ya que se está utilizando en cualquier variedad de productos en una amplia gama de áreas, incluidos particularmente los campos relacionados con el medio ambiente y la energía. Después del descubrimiento de la disociación de la molécula de agua por Fujishima y Honda en 1972, las propiedades fotocatalíticas de ciertos materiales se han utilizado para convertir la energía solar en electrones y vacantes después de la absorción de la luz ultravioleta (UV). Además, para producir energía química con la que oxidar y/o reducir materiales para obtener otros materiales útiles, como hidrógeno, hidrocarburos y para destruir o eliminar contaminantes y bacterias en las superficies de las paredes, en el aire y el agua. [35].

A la hora de aplicar este método de oxidación avanzada, se cuenta con una serie de ventajas que lo hacen significativamente singular [32].

- Es el único método que realmente destruye sustancias tóxicas hasta compuestos totalmente inocuos. En el caso de sustancias orgánicas, los subproductos que se obtienen son agua, CO₂ y simples ácidos inorgánicos.
- El proceso es capaz de destruir prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas. En este sentido, es capaz de descomponer incluso sustancias difícil o peligrosamente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes, entre otras.
- Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso, sin necesidad de ser extraídas previamente del medio en que se encuentran disueltas.
- El aporte de energía necesario es muy pequeño, pues el proceso tiene lugar a temperaturas que oscilan entre 30 y 80° C, sin que su variación apenas si le afecte. Esta energía procede, además, de una fuente limpia y abundante como el sol.

La contaminación de las aguas con mercurio es un grave problema ambiental, para ello existe una alternativa muy prometedora a los métodos tradicionales para el tratamiento de estas aguas que se encuentran contaminadas con mercurio, la fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio. Se ha demostrado que es posible con este tipo de procesos disminuir la concentración de mercurio en disolución acuosa desde 100 ppm hasta valores inferiores a 100 ppb. El mercurio eliminado de la disolución queda depositado en forma de mercurio metálico y calomelano sobre la superficie del catalizador empleado, a partir del cual puede recuperarse fácilmente. [36]

En 1995, Mohamed S. y Yosry A., realizaron un estudio sobre materiales de autogel (Titania-silice) para la desintoxicación fotocatalítica de cianuro (CN-) en desechos de agua, los aerogeles se irradiaron con rayos UV de Óxido de Titanio (TiO₂) y Óxido de Silicio (SiO₂) como fotocatalizadores, estos de igual modo se formaron con gel de aire de los dos compuestos mencionados, se prepararon tres muestras diferentes de alcoholes de TiO₂ y SiO₂ con distintas concentraciones. Se obtuvo como resultado que un contenido mayor de SiO₂ se disminuye la concentración y la densidad aparente, más por otro lado el aumento de la

translucidez de cianuro es un resultado adverso, lo que dio como conclusión una mayor actividad fotocatalítica para la oxidación de CN^- en soluciones diluidas de cianuro férrico comparado con el polvo de titanio que tuvo la mayor eficiencia en la oxidación fotocatalítica en las mismas condiciones experimentales [11].

Curcó en 1996, estudiaron distintos factores influyentes en la fotocatalisis, realizando así mismos ensayos con luz solar y artificial, con el fin de comparar los resultados en ambos casos [12].

En el 2002, Juan Matías Chacón y algunos de sus colaboradores, realizaron una publicación en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua donde removieron el color del efluente proveniente de una industria textilera por medio de la fotocatalisis solar homogénea y heterogénea. La muestra fue llevada a un concentrador de canal parabólico compuesto con una capacidad de recolectar 3 veces la luz solar. Para los ensayos de la fotocatalisis heterogénea a 10 litros de agua con naranja ácido 24 a una concentración de 200 mg/l se le adiciono dióxido de titanio (TiO_2) cerca de 0.5 g/l, se realizó una recirculación de esta mezcla en el reactor solar durante 6 horas. En cuanto a los ensayos realizados para la fotocatalisis homogénea el volumen y la concentración fueron iguales a la heterogénea, adicionando 200 mg/l de sulfato ferroso y 1 g/l de peróxido de hidrógeno, esta mezcla fue recirculada en el reactor solar durante 1 hora. El proceso homogéneo fue más eficiente que el heterogéneo, ya que para el proceso homogéneo a los 18 minutos de inicio del ensayo se consiguió remover más del 95% del colorante incluso se observó que a mayor concentración del proceso mayor es la velocidad de la reacción de degradación, mientras que para el proceso heterogéneo a los 360 minutos se removió apenas el 6% del colorante [13].

Luis Fernando Garcés y Gustavo Peñuela, en 2007, publicaron un artículo con el fin de tratar aguas residuales de una industria textil utilizando un colector solar cilíndrico parabólico compuesto con el fin de degradar el color y la mineralización en cada lote, tomando tres lotes de aguas residuales (Primer lote: AM1 Y AM3, Segundo lote: AM2, Tercer lote: AM4, AM5 y AM) con distintos colorantes y uno en común (naranja reactivo 84), en cada lote se hicieron 3 ensayos cada 4 horas (iniciando a las 0 horas y finalizando a las 8 horas). Los resultados obtenidos en cuanto a la disminución del color fueron más eficientes para el primer lote de muestras con un 70% aproximadamente de degradación de color, seguido del lote 2 con un porcentaje de disminución del 50% aproximadamente y para el lote 3 el porcentaje fue entre 40% a 60%, sin embargo se debe de tener en cuenta que los 3 lotes son agua residuales con diferentes composiciones; para la mineralización el primer lote obtuvo una disminución entre el 20% hasta el 56%, seguido del tercer lote en donde el porcentaje de disminución estuvo entre 43% hasta el 60% y por último estuvo el segundo lote con una disminución en su mineralización del 12% aproximadamente [14].

En el 2008, F. Álvarez y algunos de sus colaboradores, realizaron un modelo simplificado y la verificación de un reactor solar a escala de planta piloto para el tratamiento con fotocátalisis homogénea (Foto-Fenton), este modelo emplea la radiación UV solar. El reactor fue diseñado con dos zonas, una zona contiene una placa negra la cual atrapa la radiación solar en la cara superior y la otra zona contiene dos placas de acrílico que estas separadas por una placa de aire que ayuda al aislamiento térmico. La radiación solar que ingresa a la ventana del reactor se estima con el programa SMARTS2 que está incorporado al modelo propuesto, esto ayuda a tener contempladas las variaciones estacionales y temporales de la radiación solar sobre el sistema de degradación de los contaminantes. Los resultados dieron una buena concordancia para los valores teóricos y experimentales de las concentraciones de la temperatura y la radiación UV y total en condiciones de operaciones distintas del reactor [15].

Inicios de innovación

La reducción fotocatalítica del ion Hg^{2+} sobre TiO_2 ha sido informada en varios trabajos. Ya en 1978 se indicaba que el mercurio se fotodepositaba en distintas formas sobre un electrodo de TiO_2 , las soluciones concentradas de HgCl_2 originaban depósitos de calomel, mientras que las diluidas ($\leq 10^{-4}$ M) producían Hg metálico, el cual también se obtenía con soluciones de nitrato de cualquier concentración. La reacción se acelera por platinización del electrodo de TiO_2 [47].

Trabajos posteriores indicaron que la reacción también ocurría sobre catalizadores en polvo como TiO_2 , ZnO , WO_3 puro y modificado, incluso con una alta eficiencia de remoción bajo iluminación solar [48, 49, 51, 52]

Andrea Rodríguez Márquez y algunos de sus colaboradores, realizaron un estudio en 2012 sobre la eficiencia de los reactores de PET (Tereftalato de polietileno) en la desinfección solar de agua para uso en Brasil.

Se realizó un reactor solar a base de cartón cubierto con papel aluminio para el calentamiento de agua en reactores PET transparentes y poderlos comparar con los reactores que se usan en techos de amianto. Este estudio se evaluó durante un año realizando lecturas cada uno de los meses, teniendo en cuenta el clima del sureste de Brasil. Los resultados de este estudio demostraron que los reactores de PET fueron más eficientes en el calentamiento del agua en días con un clima fuerte y moderado, pero en clima débil estos reactores no calentaron el agua lo suficiente para poderla desinfectar. El número más probable de bacterias coliformes termotolerantes y *Escherichia coli* se midió utilizando la fermentación de múltiples tubos antes y después del tratamiento solar, cabe resaltar que las muestras fueron recogidas de un río cercano a la zona. Las muestras que estuvieron expuestas a 3 horas de radiación solar con un clima moderado tuvieron un 99.9% de inactivación de coliformes fecales [16].

Para el año 2013 Julio Morales y algunos de sus colaboradores, publicaron un estudio sobre la oxidación fotocatalítica solar de hidroxi - fenoles por medio de un reactor de películas gruesas de Óxido de Titanio (TiO_2), preparadas con sol - gel en tubos Pyrex de 13 mm de diámetro, y colectores parabólicos compuestos (CPC), el agua a tratar fluye por dentro del reactor.

El reactor fue diseñado con el fin de evitar la separación del catalizador y el bombeo de agua, además el reactor estuvo compuesto con 20 tubos conectados al tanque por el lado superior. Como resultados del diseño del reactor obtuvieron que el compuesto resorcinol se eliminó eficazmente del agua tratada, incluso los subproductos de reacción (tri - hidrocibencenos) también tuvieron una buena oxidación por el diseño y la irradiación solar [17].

Murugan y Ganesh Ram para el año 2016 publicaron un estudio en India sobre el diseño de un sistema experimental de purificación de agua potable energéticamente eficiente por medio de un reactor solar con tubos acrílicos recubiertos con Óxido de Titanio (TiO_2), con el fin de que el agua a tratar pase a través de una actividad fotocatalítica y elimine los microorganismos que se encuentra en la misma, se introdujo un filtro de arena lento y de carbón, adicionalmente un sistema de aireación en forma de cascada para eliminar la turbidez, los gases nocivos y los metales pesados que se encuentran en el agua a tratar, se emplearon distintas intensidades de luz y de caudales de agua. El estudio se realizó durante una semana para tomar 7 muestras para llenar un litro con las diferentes velocidades de flujo, se obtuvo que de 12,5 a 15 minutos se destruyeran casi el total de los contaminantes [18].

En desarrollo en los últimos años se realizó un estudio sobre la evaluación de un sistema de fotocatálisis heterogénea y pasteurización para la desinfección de aguas lluvias en el año 2017, lo que se marcó una unión en la desafección de agua tradicional y las nuevas tecnologías, la evaluación de una unidad de un sistema de captación de aguas lluvias, un filtro lento de arena y un sistema de desinfección solar compuesto por fotocatálisis heterogénea con TiO_2 .

El estudio se realizó durante un mes tomando muestras dos días por semana, teniendo en cuenta las distintas condiciones climáticas y meteorológicas. Se observó que en el proceso de filtración a mayor carga hidráulica hubo una menor eficiencia a la remoción de turbiedad, sin embargo, en los resultados de radiación se obtuvo que desde los 4 UV se presentó una desinfección del 60% de turbiedad y de aproximadamente 99.9% de coliformes [19].

En el año 2019 se realizaron grandes avances acerca de la modificación de partículas para la optimización de generación de hidrógeno por medio de la oxidación fotocatalítica, en Marzo Abseleli y su grupo de trabajo lograron con éxito

sintetizar una estructura de pirófitita TiO_2 a través de Sol-gel, en temperatura ambiente [20].

Las muestras para este experimento se exhibieron en fuerte actividad fotocatalítica en busca de degradar fenoles, la estructura heteroea PTi750 (SBET= 16,58 mg/g) se calcinó a 750°C mostró la mayor actividad fotocatalítica en contra del TiO_2 , esta fue 5 veces más rápida mostrando una degradación del carbono orgánico total de 89,2% y comprobado a través de caracterización de Rayos X (XRD) entre otros.

Para septiembre del año 2019 se comprobó la generación de hidrógeno por medio de la catálisis de TiO_2 basado en la estructura jerárquica y morfológica de las microesferas.

Por medio de procesos de hidrólisis y condensación a partir de Ti (O But) 4 (butoxide de titanio) como precursor, sumado a una calcinación de 150° C, 400° y 630° C se hizo la síntesis del catalizador. Se determinó que la producción de hidrógeno de los fotocatalizadores aumento de dos a tres órdenes en magnitud, esto después de incorporar partículas de Au o Pt por medio de fotoexposición. La modificación de estas microesferas y su evaluación de generación de hidrógeno se realizaron por medio de microscopia de barrido, espectroscopia de rayos X dispersiva de energía (SEM-EDX), difracción de rayos X (XRD). De superficie Raman entre otros métodos de comprobación.

Antecedentes en el uso del fotofenton y el dióxido de titanio en el tratamiento de aguas.

Uno de los procesos actuales en cuanto al tratamiento del agua, es la destoxificación fotocatalítica con radiación solar, es una tecnología que lleva menos de tres décadas de investigación al nivel industrial con muy buenos avances, en países como Estados Unidos, Canadá, Japón y España. Dicha tecnología, utiliza sustancias que ayudan en las diferentes reacciones que ocurren. Tales sustancias son, entre otras, el reactivo fenton y el dióxido de titanio. Estos compuestos han sido utilizados a lo largo del tiempo en distintos procesos, manifestando, cada uno de ellos, características diferentes que lo hacen especial y diferente comparativamente con otros [43,44].

Los resultados tras la evaluación de la modificación de partículas a través de metales arrojó que la tasa de producción más alta se obtuvo en la modificación de metales calcinados a 400°C, esto exponiendo que la producción de hidrógeno aumenta con las cargas de Au alcanzando tasas de 1118 con el 1,5% de fotocatalizador Au, por otro lado, la tasa de producción más alta en este caso fue la de Pt la cual con 0,27% alcanzó una tasa de 2125.[21], esto superado por un estudio anterior el cual mostró que las partículas de TiO_2 con cargas a referencia del Pt superior al 1,5%[22].

Conclusión

Los procesos de oxidación permiten destruir gran variedad de compuestos que solo por la medios naturales se hace muy complejo, el desarrollo de la fotocátalisis se ha venido presentando desde la década de los 70 y han probado ser una alternativa viable en la depuración de sustancias complejas, se ha determinado que la fotocátalisis heterogénea ha sido la más avanzada, y la implementación del TiO_2 como semiconductor es una de las más utilizadas, en cuanto a los materiales de construcción de reactores, estos no han presentado un gran cambio puesto que la mayor parte se basan en vidrio y materiales traslúcidos convencionales, salvo el estudio en los que la implementación a través de materiales de bajo costo y/o reciclables, los cuales comprobaron su efectividad como materiales para la contricción del reactor.

Existen grandes innovaciones en el campo de la fotocátalisis, en los últimos años las tendencias observadas han sido la modificación de los semiconductores o catalizadores buscando la generación de más hidrógeno, esto buscando que la superficie de contacto se más amplia y la eficiencia sea mucho mayor en comparación de cantidad de reactivo y la oxidación de estos compuestos complejos.

Bibliografía

- [1] Roeser M. 2012. "Proyecto global de mercurio GMP-2, introducción de tecnologías limpias en la minería y la extracción del oro artesanales." ONUDI. Reporte Técnico. Antioquia, Medellín.
- [2] L. Khalil, M. Rophael and W. Mourad, "The removal of the toxic Hg(II) salts from water by photocatalysis", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 36, no. 2, pp. 125-130, 2002.
- [3] H. Byrne and D. Mazyck, "Removal of trace level aqueous mercury by adsorption and photocatalysis on silica–titania composites", Journal of Hazardous Materials, vol. 170, no. 2-3, pp. 915-919, 2009.
- [4] S. M. and M. K., "Minamata disease", Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, pp. 774-780, 2013.

[5] Department of Health and Human Services, "Blood Mercury Levels in Young Children and Childbearing-Aged Women --- United States, 1999--2002", Washington, DC, 2004.

[6]G. Castro, "Peces con metilmercurio, una contaminación letal", Especiales El Tiempo, pp. 3-5, 2016.

[7] Carey J.H., Lawrence J. 1976. "Environ contam toxicol."

[8].WHO. Inorganic mercury. Environmental Health Criteria 118. World Health Organization, Geneva, 1991. Clarkson, TW, Magos, L, Myers, GJ.

[9].Estado actual de la toxicología del mercurio. M. Luisa Soria y Manuel Repetto. En Toxicología Avanzada. Ediciones Díaz de Santos S.A. Madrid. 1995. ISBN 84-7978-201-3.

[10].Fernando Osoreo Plenge, Manuel Humán Guerrero y Gustavo Grández Castillo. Intoxicación por mercurio en la region de Madre de Dios: un problema de salud pública. Rev Fac Med Hum URP. 2009; 9(2): 45- 52.

[11].The toxicology of mercury--current exposures and clinical manifestations. N Engl J Med 2003; 349:1731.

[12]Clemente, J. P. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y restauración de efluentes textiles. Valencia, España: UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA.

[13] J. Pey. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis. Universidad Politécnica de Valencia. España.

[14] L. Zhong and F. Haghighat. "Photocatalytic air cleaners and materials technologies – Abilities and limitations". Building and Environment, vol. 91, pp. 191-203, 2015.

[15] Guzman K., Castilla D.F. 2012. "Diseño, construcción y evaluación de un reactor fotocatalítico solar de placa para degradar ácido Tereftálico." Universidad de Cartagena. Facultad de Ingeniería Química.

[16] Mohamed S. y Yosry A. 1995. "Aerogel materials for photocatalytic detoxification of cyanide wastes in water." Department of metallurgical engineering college of petroleum and mining engineering. Suez. Egypt.

[17] Curcó D., Blanco J. 1996. "Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. Solar energy materials and solar cells.

[18] Chacón J.M., Leal Ma. T., Sánchez M., Bandala E. 2002. "Tratamiento de agua residual proveniente de la industria textil mediante fotocátalisis solar." Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Cancún. México.

[19] Garcés L.F., Peñuela G.A. 2007. "Tratamiento de las aguas residuales de una industria textil utilizando colector solar." Revista LaSallista de Investigación. Vol. 4. No.2.

[20] Alvarez F., Bertone M., Farías J., Albizzati E. y Alfano O. 2008. "Modelo simplificado de un reactor solar escala planta piloto para el tratamiento Foto-Fenton." Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral. Argentina.

[21] Rodríguez A., Cássia F., Pontes M., Soares J., Pinheiro V. 2012. "Efficiency of PET reactors in solar water disinfection for use in southeastern Brazil." Departament Engenharia Ambiental. Brazil.

[22] Morales J.C., Almanza R., Gutiérrez F. 2013. "Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick TiO₂ films." Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México D.F. Cautitlán Izcali.

[23] Murugan R. y Ganesh C. 2016. "Energy efficient drinking water purification system using TiO₂ solar reactor with traditional methods." Departament of Mechanical Engineering. India.

[24] A. C. Quintero Agudelo, C. A. Vargas Terranova y J. P. Sanabria Alcantar. "Evaluación de un sistema de fotocátalisis heterogénea y pasteurización para desinfección de aguas lluvias." Ciencia e Ingeniería Neogranadina. Vol. 28, No. 1, pp. 117-134.

[25] C. Gargori García, S. Cerro Lloria, N. Fas Argamasilla, M. Llusar Vicent and G. Monrós Tomás, "Estudio de la capacidad fotocatalítica y refrigerante de una nueva paleta de pigmentos", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol. 56, no. 4, pp. 166-176, 2017. Available: 10.1016/j.bsecv.2017.01.001 [Accessed 17 September 2019].

[26] E. Pulido Melián et al., "Highly photoactive TiO₂ microspheres for photocatalytic production of hydrogen", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, no. 45, pp. 24653-24666, 2019. Available: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.230 [Accessed 17 September 2019].

[27] T. Jardiel, D. Calatayud, M. Rodríguez, M. Peiteado, D. Fernández-Hevia and A. Caballero, "Facile synthesis of hierarchical anatase microspheres", Journal of

Alloys and Compounds, vol. 551, pp. 481-484, 2013. Available: 10.1016/j.jallcom.2012.10.174 [Accessed 17 September 2019].

[28].GÓMEZ, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.

[29].HINCAPIÉ PÉREZ, Margarita y SEPÚLVEDA MARÍN, Juan M. La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. En: Revista Ingeniería. Universidad de Medellín. Medellín. No 602; (dic. 2002); p. 83–91.

[30].MALATO RODRÍGUEZ, Sixto et al. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. Madrid: Ciemat, 2001; 189 p.

[31].GIL PAVAS, Edison et al. Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. En: Revista Universidade EAFIT. Medellín. Vol. 39, No. 131; (jul. – sep. 2003); p 60-74.

[32].GARCES GIRALDO, Luis F. Fotocatálisis con TiO_2 de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín, agosto 2003; 208 p. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.

[33].LIU, G., et al. Photooxidation pathway of sulforhodamine-B.dependence on the adsorption mode on TiO_2 exposed to visible light radiation. En: Environmental Science & Technology. Vol. 34 (2000); p. 3982-3990.

[34].MARIN S., Juan M. fotodegradación sensibilizada con TiO_2 y Fe^{3+} de los pesticidas malation y metomil en aguas. Medellín, 2002, 96 p. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental).Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.

[35] (2016). Retrieved 2 November 2019, from <http://www.pureti.es/wp-content/uploads/2018/06/PURETI-frente-a-competidores-Historia-de-la-fotocatalisis.pdf>.

[36] Lopez, M. (2012). Tratamiento de aguas contaminadas con mercurio mediante Fotocatálisis Heterogénea. Retrieved 2 November 2019, from <https://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2012/04/27/131762l>.

[37] VIDAL, A. et al. Oxidación solar fotocatalítica: Aplicación al tratamiento de afluentes cianurados. En: Ingeniería Química. Madrid. No 375 (ene. 2001); p.161-165.

[38] COZ, A. y VILLASEÑOR, J. Tratamiento de efluentes fenólicos de la industria de la celulosa: procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No 358 (ene. 2003); p. 104-114.

[39] MÁRQUEZ L., Héctor y TISCAREÑO L., Fernando. La foto-oxidación en el tratamiento de aguas residuales. En: Ingeniería Química. Madrid. Vol. 31. No 358 (jun. 1999); p. 101-107

[40] Desai, I. (2009). MERCURY REMOVAL FROM AQUEOUS SYSTEMS USING COMMERCIAL AND LABORATORY PREPARED METAL OXIDE NANOPARTICLES. Maestria. Texas A&M University.

[41] GULYAS, h.; et al. Experiences with solar application of photocatalytic oxidation for dye removal from a model textile industry wastewater. En: Water Plution VI. Modelling, Mearuring and Prediction. Editorial C.A. Brebbia. 2001. p 153-165.

[42] Garces Giraldo, L. (2011). Evaluación de las condiciones óptimas para la mineralización y degradación del azul Novactive FHBRNS en aguas*. 8th ed. [ebook] Bogotá D.C.: Universidad La Salle. Available at: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-44492011000200008 [Accessed 25 Nov. 2019].

[43] .MALATO, S., et al. Low contrating CPC collectors for photocatalytic water detoxification: comparison with a medium concentrating solar collector. En: Water Science & Technology. IAWQ. Vol. 35. No. 4. p 157-164. 1997.

[44] Garces Giraldo, L., & Rodriguez Restrepo, A. (2019). Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ Y Fe³⁺ para aguas coloreadas. Antioquia, Colombia: Universidad La Salle. Retrieved from <https://www.redalyc.org/pdf/695/69510209.pdf>

[45] List of Drinking Water Contaminants & MCLs, <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>, EPA 816-F-02-013, (July 2002)

[46] C. Baird, Environmental Chemistry, 1-557, Freeman and Co., New York, EEUU, (1998).

[47] P. Clechet, C. Martelet, J.R. Martin y R. Olier, C.R. Acad. Sci., Paris, Ser. B, 287, 405-407, (1978).

[48] M.R. Prairie y B.M. Stange, AIChE Symp. Ser., 89, 460-465, (1993).

[49] M.R. Prairie, B.M. Stange y L.R. Evans, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis y H. Al-Ekabi Editores, Editorial Elsevier Sci. Publish. B.V., Amsterdam, Holanda, 353- 363, (1993).

[50] Garces Giraldo, L., Mejia Franco, E. and Santamaria Arango, J. (2004). La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. 1st ed. [ebook] Bogotá D.C.: Universidad La Salle, p.89. Available at: <http://lasallista.edu.co/fxcu/media/pdf/Revista/Vol1n1/083-92%20La%20fotocat%C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf> [Accessed 25 Nov. 2019]

[51] J. Domènech, M. Andrés y J. Muñoz, Tecnología del Agua, 29, 35-42, (1986).

[52] N. Serpone, Y.K. Ah-You, T.P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti y H. Hidaka, Sol. Energy, 39, 491-498, (1987).

[53] Litter, M. (2001). Remoción de contaminantes metálicos. In Solarsafewater (2nd ed., pp. 189-202). San Martin: Universidad General De San Martin.