



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO

División de Ciencias e Ingeniería

ESTUDIO DE LA DEMANDA DE CLORO EN
MUESTRAS SINTÉTICAS DE ÁCIDOS
HÚMICOS DESPUES DE UN PROCESO
FOTOCATALÍTICO EMPLEANDO
UN COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO

TESIS

Para obtener el grado de
LICENCIADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta

Margarita Gpe. Ovando Morales

Director de Tesis:

Dr. José Alfonzo Canche Uuh

Chetumal, Quintana Roo, México, Julio del 2011.

UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO

División de Ciencias e Ingeniería



Tesis elaborada bajo la supervisión del comité de Tesis del programa de Licenciatura y aprobada como requisito para obtener el grado de:

LICENCIADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

COMITÉ DE TESIS

Director: _____
Dr. José Alfonzo Canche Uuh

Asesor: _____
Dr. José Manuel Carrión Jiménez

Asesor: _____
M.C. Jaime Dionisio Cuevas Domínguez

Asesor Suplente: _____
M.I.A Juan Carlos Ávila Reveles

Asesor Suplente: _____
Q.F.B. José Luis González Bucio

Agradecimientos:

Esta tesis representa una etapa muy importante en mi vida, ya que es la conclusión de toda una experiencia universitaria, hay personas a las que necesito agradecer por que sin su valiosa aportación no hubiera sido posible este trabajo, y también quienes me han guiado y ayudado a completar este camino.

Hago el mi extensivo agradecimiento a mi director de tesis Dr. José Alfonzo Canche Uuh por su absoluta, confianza en el trabajo. Así mismo doy gracias por su ayuda, apoyo, colaboración y paciencia que tuvo durante la realización de éste escrito.

A la Universidad de Quintana Roo por lo oportunidad brindada durante los años de mi formación y por el orgullo de pertenecer a su casa de estudios.

Gracias al Laboratorio de Química dirigido por la Q.F.B María Magdalena Maldonado Cervera y la Tec. Rosymar Illescas Rivero, quienes me brindaron todo el apoyo y confianza posibles para la realización de mis análisis de la tesis.

Gracias al Maestro Jaime Dionisio Cuevas Domínguez que me apoyo en la realización de este proyecto con sus concejos y apoyo.

Gracias a mi amigo Ricardo Que Estrella por el apoyo en la fabricación de los Colectores Solares.

Gracias a PROMEP por el apoyo a este proyecto por la convocatoria 2008, bajo el proyecto PROMEP/103.5/08/5209, “Estudio de la Aplicación de Tecnología de Oxidación Avanzada como Complemento a la Cloración en la Potabilización de Aguas Naturales” por el cual es responsable el Dr. José Alfonzo Canche Uuh.

Gracias a todos los que estuvieron para apoyarme

Dedicatoria:

No hay palabras suficientes para agradecer todo el apoyo y cariño que he recibido a lo largo de mi vida, así como no habrá espacio suficiente para nombrarlos a todos; sin embargo gracias de todo corazón.

Con todo mi amor y agradecimiento a:

Dios por guiarme y permitirme llegar a este punto de mi vida.

Mi madre Virginia Morales Luna, por sus bendiciones, apoyo, amor confianza y por enseñarme a creer siempre en mí.

Mi padre Jorge Agustín Ovando Capdepont, quien estuvo al pie del cañón, exigiéndome y asiéndome ver que todo lo que deseamos cuesta pero al final tenemos una gratificación de haber terminado algo que nos ha costado con nuestro esfuerzo y eso nos hace valorar lo que tenemos.

Gracias a mis padres por todo lo que me han dado, educación, valores, amor y ayuda. Son los mejores padres que un hijo puede desear. Estas pequeñas líneas son un homenaje a sus innumerables sacrificios.

Gracias a mis hermanos Ana Lila, Jorge de Jesús y Tila del Carmen, por su cariño y apoyo desinteresado en todo.

Gracias a mi pareja el Ing. Santiago Ávila Soto quien me ha apoyado en los últimos 4 años de la carrera y exigiéndome para poder terminar, por su comprensión y paciencia gracias.

Sin su guía mi vida se encontraría en la dirección equivocada. Es por ustedes que estoy aquí y es por ustedes que seguiré adelante. GRACIAS!!

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | V |
| ÍNDICE DE TABLAS | VII |
| GLOSARIO DE ABREVIATURAS | VIII |
| | |
| CAPÍTULO 1 | |
| 1.1 Introducción | 3 |
| 1.2 Justificación | 4 |
| 1.3 Objetivo General | 4 |
| 1.4 Objetivos Particulares | 5 |
| | |
| CAPÍTULO 2 | |
| 2.1 Antecedentes | 8 |
| 2.2 Naturaleza del Agua | 8 |
| 2.2.1 Introducción | 8 |
| 2.2.2 Tipos de Contaminación | 9 |
| 2.2.2.1 Contaminación Natural | 9 |
| 2.2.2.2 Contaminación Antropogénica | 10 |
| 2.2.3 Disponibilidad de Agua | 10 |
| 2.2.4 Sobreexplotación de Acuíferos | 11 |
| 2.3 Sistemas de Potabilización | 12 |
| 2.3.1 Evolución de los Sistemas de Potabilización | 12 |
| 2.3.2 Sistema Convencional de Potabilización | 12 |
| 2.4 Subproductos de la Desinfección -Trihalometanos | 15 |
| 2.4.1 Introducción | 15 |
| 2.4.2 Estado del Arte | 15 |
| 2.4.3 Situación Actual de los SPDs | 16 |
| 2.4.4 Efectos de los SPDs Sobre la Salud | 17 |
| 2.4.5 Aspectos Reglamentarios | 18 |
| 2.5 Materia Orgánica del Agua | 21 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.5.1 | Introducción | 21 |
| 2.5.2 | Concentraciones Comunes de la MON del Agua | 21 |
| 2.5.3 | Tipos de Materia Orgánica en Aguas Naturales | 22 |
| 2.5.4 | Sustancias No Húmicas | 22 |
| | 2.5.4.1 Carbohidratos | 23 |
| | 2.5.4.2 Taninos | 23 |
| | 2.5.4.3 Ligninas | 24 |
| | 2.5.4.4 Ácidos aromáticos y fenoles | 25 |
| | 2.5.4.5 Compuestos nitrogenados. Amino ácidos y proteínas | 25 |
| | 2.5.4.6 Compuestos carbonílicos, ácidos carboxílicos y ésteres | 26 |
| | 2.5.4.7 Compuestos misceláneos | 26 |
| 2.5.5 | Materiales Acuáticos Húmicos | 27 |
| | 2.5.5.1 Propiedades físico-químicas de las sustancias húmicas | 27 |
| 2.6 | Mecanismos de Formación de THMs | 30 |
| 2.6.1 | Introducción | 30 |
| 2.6.2 | Formación de THMs a Partir de Compuestos Fenólicos | 31 |
| 2.6.3 | Formación de THMs A Partir de Compuestos B - Dicarbonílicos | 32 |
| 2.6.4 | Cloración de Compuestos Nitrogenados | 34 |
| 2.6.5 | Variables que Afectan a la Formación de THMs | 34 |
| | 2.6.5.1 Tiempo de contacto, temperatura y pH | 35 |
| | 2.6.5.2 Concentración de cloro y TOC | 36 |
| 2.6.6 | Reacciones del Cloro con Compuestos Modelo | 36 |
| | 2.6.6.1 Reacción del haloformo | 36 |
| | 2.6.6.2 Mecanismo de reacción de formación de THMs a partir de la halogenación de compuestos modelo Dihidroxiaromáticos de los ácidos húmicos | 37 |
| | 2.6.6.3 Mecanismo de formación de CHCl_3 a partir de citrato | 39 |
| | 2.6.6.4 Descomposición de HAAs para dar lugar a THMs. | 40 |
| 2.7 | Procesos de Oxidación Avanzada para Limitar la Producción de SPDs | 41 |
| 2.7.1 | Introducción | 41 |
| 2.7.2 | Fundamentos y Aplicación General | 41 |
| 2.7.3 | Ventajas de los POAs | 42 |
| 2.7.4 | Proceso de Oxidación Avanzada por Medio de Fotocatálisis Heterogénea ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) | 43 |
| | 2.7.4.1 Tecnología <i>Fotocatálisis Heterogénea (FH)</i> | 43 |
| 2.7.5 | Estudio de Fotocatalizadores en Forma de Polvo e Inmovilizados | 46 |
| 2.7.6 | Degradación Fotocatalítica de Contaminantes en Función de la Intensidad de la Radiación | 48 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.8 | Tecnología para Fotocatálisis Solar | 50 |
| 2.8.1 | Introducción | 50 |
| 2.8.2 | Radiación Solar y Principios Básicos de Concentradores Solares. | 50 |
| 2.8.3 | Concentrador Cilindro-Parabólico. | 53 |
| 2.8.4 | Concentrador Parabólico Compuesto. | 55 |
| 2.8.5 | CPC con Receptor Tubular. | 57 |

CAPÍTULO 3

| | | |
|---------|--|----|
| 3.1 | Metodología Experimental | 62 |
| 3.1.1 | Muestras Sintéticas de Ácidos Húmicos | 62 |
| 3.1.2 | Metodología Analítica | 63 |
| 3.1.2.1 | Parámetros Físico – Químicos | 63 |
| 3.1.3 | Ensayos de Preoxidación con Cloro | 65 |
| 3.1.3.1 | Muestras | 65 |
| 3.1.3.2 | Materiales y Reactivos | 65 |
| 3.1.3.3 | Procedimiento general de ensayo | 67 |
| 3.1.4 | Ensayos Fotocatalíticos | 69 |
| 3.1.4.1 | Fuente de Luz | 69 |
| 3.1.4.2 | Ensayos de preoxidación con POA | 71 |
| 3.2 | El Colector Parabólico Compuesto (CPC) | 73 |
| 3.2.1 | Diseño de Concentradores CPC | 73 |
| 3.2.2 | Construcción y fabricación del concentrador CPC. | 75 |
| 3.2.3 | Descripción y operación del CPC. | 75 |

CAPÍTULO 4

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1 | Resultados y Discusión | 80 |
| 4.2 | Ensayos de Preoxidación con Cloro | 80 |
| 4.2.1 | Caracterización de las muestras sintéticas de Ácidos Húmicos Comerciales. | 80 |
| 4.2.2 | Demanda de cloro | 81 |
| 4.3 | Catalizadores y Soportes Utilizados en Ensayos con POA | 83 |
| 4.3.1 | Elección de la cantidad del catalizador TiO ₂ activado | 83 |
| 4.4 | Ensayos de Preoxidación con POA | 84 |
| 4.4.1 | Ensayos generales de POA en muestras sintéticas de AH | 84 |
| 4.4.2 | Seguimiento de Variables Respuesta | 88 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.4.3 | <i>Carbón orgánico total (COT)</i> | 88 |
| 4.4.4 | Resultados de los Ensayos de la Eficiencia del CPC | 95 |
| | CONCLUSIONES | 98 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 99 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.1 | Proceso convencional de tratamiento para aguas potables | 13 |
| Figura 2.2 | Distribución de SPDs originados en la cloración | 17 |
| Figura 2.3 | Constituyentes generales de la materia orgánica natural del agua | 22 |
| Figura 2.4 | Posibles estructuras moleculares de un oligómero de tanino condensado y de tanino hidrolizable (ácido tánico). | 24 |
| Figura 2.5 | Principales componentes de la lignina y representación de un camino de biodegradación | 25 |
| Figura 2.6 | Estructuras de la geosmina (a) y el 2-metil-isoborneol (b). | 26 |
| Figura 2.7 | Propiedades químicas de las sustancias húmicas empleadas basándose en la caracterización de la MON | 27 |
| Figura 2.8 | Principales modelos de la MON que han sido estudiados como precursores de SPDs | 30 |
| Figura 2.8 | Influencia de la temperatura, el pH y el tiempo de contacto en la formación de SPDs (a, b) | 36 |
| Figura 2.9 | Mecanismo de la reacción del haloformo | 37 |
| Figura 2.10 | Mecanismo propuesto de reacción para la conversión de sustratos 1,3-dihidroxiaromaticos en CHCl_3 . Los asteriscos indican los carbonos isotópicamente enriquecidos en ^{13}C . | 38 |
| Figura 2.11 | Mecanismo de reacción del citrato con cloro (a) y estructura del ácido β -cetoglutárico (β -KG) y su forma enólica (b). | 39 |
| Figura 2.12 | Descomposición de THAAs ($30 \mu\text{g L}^{-1}$) y formación de THMs en agua Milli-Q tamponada a pH 7 y 23°C . | 40 |
| Figura 2.13 | Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO_2 . | 46 |
| Figura 2.14 | Degradación del CHCl_3 en función de la intensidad (Bahнемann D., Bockelmann D. and R, 1999) | 49 |
| Figura 2.15 | Radiación solar directa y difusa. | 51 |
| Figura 2.16 | Definición de la razón de concentración en un CP. | 52 |
| Figura 2.17 | Concertador cilindro-parabólico CP. | 54 |
| Figura 2.18 | Concentrador CP de un grado de libertad | 55 |
| Figura 2.19 | Concentrador CP de 2 grados de Libertad | 55 |
| Figura 2.20 | Geometría de un concentrador parabólico compuesto CPC con receptor plano. | 56 |
| Figura 2.21 | CPC de 2 soles con receptor tubular | 58 |
| Figura 2.22 | Truncamiento de un CPC | 59 |
| Figura 2.23 | Diseño de un concentrador CPC de 2 soles | 60 |
| Figura3.1 | Diseño matemático de CPC de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles, los cuales | 74 |

| | | |
|-------------|--|----|
| | incluyen un receptor tubular de 3.2 cm de diámetro exterior. La de color rojo es la de 1 sol es con el que trabajamos. | |
| Figura 3.2 | Prototipo del Colector Parabólico Compuesto CPC | 75 |
| Figura 4.1 | DC en función del COT en muestras sintéticas de AH. | 82 |
| Figura 4.2 | Ensayos de POA, variando el TiO ₂ (g/L) | 83 |
| Figura 4.3 | COT y DC en función del MSAU | 86 |
| Figura 4.4 | Eficiencia del Tratamiento Fotocatalíticos | 87 |
| Figura 4.5 | Concentración de COT con respecto con Ácidos Húmicos | 88 |
| Figura 4.6 | Concentración de COT con respecto a concentraciones de A.H, 1,4,8 ml. | 89 |
| Figura 4.7 | Concentración de D.C con respecto a las concentraciones de A.H | 90 |
| Figura 4.8 | Concentración de Turbiedad (NTU) con respecto a las concentraciones de A.H (ml/L) | 91 |
| Figura 4.9 | Concentración de OD con respecto a la concentración de A.H (ml/L) | 92 |
| Figura 4.10 | Degradación de Materia Orgánica con respecto a el pH | 93 |
| Figura 4.11 | Diferentes parámetros con respecto a las concentraciones de A.H | 94 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabla 2.1 | Tipos de sustancias presentes en las aguas naturales (Orozco Barrenetxea, <i>et al.</i> , 2004). | 9 |
| Tabla 2.2 | Tipos de contaminación y su tratamiento para la potabilización | 13 |
| Tabla 2.3 | Efectos toxicológicos de algunos SPDs. | 20 |
| Tabla 2.4 | Propiedades físicas y químicas de los AH y AF. | 28 |
| Tabla 2.5 | Valores de producción de CHCl_3 a partir de la cloración de compuestos mono-, di- y trihidroxibencenos | 32 |
| Tabla 2.6 | Modelos de compuestos β -dicarbonílicos aromáticos y alifáticos | 33 |
| Tabla 2.7 | Procesos de oxidación Avanzadas (POAs) | 42 |
| Tabla 3.1 | Parámetros físico-químicos y técnicas analíticas. | 63 |
| Tabla 4.1 | Caracterización de las concentraciones de muestra sintética de AH. | 81 |
| Tabla 4.2 | Ensayos de POA variando la cantidad del TiO_2 . | 83 |
| Tabla 4.3 | Muestras de Ácidos Húmicos (AH) No tratadas | 85 |
| Tabla 4.4 | Muestras de Ácidos Húmicos (AH) Tratadas | 85 |
| Tabla 4.5 | Concentraciones de COT en muestras | 88 |
| Tabla 4.6 | Concentraciones de Demanda de Cloro | 90 |
| Tabla 4.7 | Concentraciones de Turbiedad | 91 |
| Tabla 4.8 | Concentración de Oxígeno Disuelto | 92 |
| Tabla 4.9 | Concentración de Materia Orgánica con respecto al pH | 94 |

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

| | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| % | Porcentaje |
| (•OH) | Radicales Hidroxilos |
| °C | Grados Centígrados |
| °K | Grados Kelvin |
| µg L | Micro gramo sobre litro |
| AF | Ácidos Fúlvicos |
| AH | Ácidos Húmicos |
| BC | Banda de Conducción |
| BV | Banda de Valencia |
| CI | Carbono Inorgánico |
| CL | Cloro Libre |
| CIT | Cloro Total |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| COD | Carbono Orgánico Total Disuelto |
| COT | Carbono Orgánico Total |
| CP | Canal Parabólico |
| CPC | Colector Parabólico Compuesto |
| CT | Carbono Total |
| DC | Demanda de Cloro |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| FH | Fotocatálisis Heterogénea |
| FTU | Formazine Turbidity Unit |
| g | Gramos |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de Hidrogeno |
| HAAs | Ácidos Halogenados |
| kg | Kilogramos |
| L | Litros |
| m ² | Metro cuadrado |

| | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| m ² /g | Metro cuadrado sobre gramo |
| m ³ | Metro cúbico |
| m ³ /hab | Metro cúbico por habitante |
| m ³ /hab/año | Metro cúbico por habitantes por año |
| ml | Mililitros |
| mm | Milímetros |
| MON | Materia Orgánica Natural |
| NOM | Norma Oficial Mexicana |
| NTU | Nephelometric Turbidity Unit |
| O ₃ | Ozono |
| pH | Potencial de Hidrogeno |
| POA | Proceso de Oxidación Avanzada |
| seg | Segundos |
| SPDs | Subproductos de la Desinfección |
| THMs | Trihalometanos |
| TiO ₂ | Dióxido de Titanio |
| TOAs | Tecnologías de Oxidación Avanzada |
| TOX | Carbono Orgánico Halogenado |
| UV | Ultravioleta |
| VOCs | Compuestos Orgánicos Volátiles |
| Ω | Conductividad |

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

Hoy en día uno de los importantes problemas que enfrenta la humanidad es la contaminación de las aguas naturales a nivel mundial, esto ha llevado a buscar nuevas tecnologías eficientes, tal es el caso de los tratamientos convencionales que están en constante renovación, con la finalidad de eliminar contaminantes que no se lograban eliminar con los tratamientos convencionales, un ejemplo claro de estas renovaciones tecnológicas es el Proceso de Oxidación Avanzada (POA) o también conocidos como Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs); suelen clasificarse en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Los procesos foto-oxidativos son ayudados por luz y pueden dividirse en dos grupos: homogéneos y heterogéneos. Los procesos homogéneos incluyen aquellos que usan peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono (O_3) para generar radicales hidroxilos ($\bullet OH$) y los que usan como mediadores compuestos de hierro. Los compuestos heterogéneos están constituidos casi completamente por los procesos **fotocatalíticos** mediados por TiO_2 (semiconductor), y la foto-oxidación por compuesto férricos. El proceso heterogéneo, está basado en la destrucción de los contaminantes por medio de sustancias químicas denominadas compuestos heterogéneos que están constituidos en su mayoría por los proceso fotocatalíticos mediados por TiO_2 , los cuales tienen entre sus características principales el ser altamente oxidantes, reaccionar directamente con los contaminantes, logrando degradarlos a tal grado que sean compuestos inofensivos al ambiente.

Debido a la problemática anterior, en esta tesis se aplicará la combinación de un método de tratamiento convencional como es la utilización del cloro como oxidante y desinfectante además se incorporara un proceso no convencional como es el caso de la utilización del Proceso de Oxidación Avanzada (POA), con esto se buscará la eliminación de la materia orgánica (para simular la materia orgánica se utilizarán muestras sintéticas de ácidos húmicos) y en consecuencia la reducción de los subproductos de la desinfección. En esta

tesis se trabajó con luz solar natural el cual (la cual está compuesta de radiación UV) es capaz de emitir radiación solar y para mayor eficiencia de captación se empleó un Colector Parabólico Compuesto (CPC), el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como oxidante principal y por último dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador.

1.2 JUSTIFICACIÓN

- Se ha demostrado científicamente que la desinfección convencional basada en la cloración, produce una serie de subproductos que son nocivos para la salud humana a largo plazo, tales son los casos de cáncer que dañan el hígado y riñón, disminuye tiempo de vida, etc.
- Sin omitir que los subproductos de la desinfección también ponen en riesgo la salud ambiental.
- Se pretende estudiar el comportamiento de la desinfección mediante la demanda de cloro a diferentes concentraciones de muestras de materia orgánica, la cual será simulada con muestras sintéticas de ácidos húmicos, evaluados en un proceso convencional y un proceso establecido fotocatalítico.

1.3 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el comportamiento de la demanda de cloro respecto a diferentes concentraciones de muestras sintéticas de ácidos húmicos en términos de Carbón Orgánico Total (COT) tras aplicación del proceso fotocatalítico empleando TiO_2 , H_2O_2 y luz solar natural.

1.4 OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseño y construcción de un Colector Parabólico Compuesto (CPC).
- Determinar la eficiencia del proceso fotocatalítico características hidrológicas de la calidad de las aguas pre-potables y las tratadas (Conductividad, pH, COT, Acidez, Alcalinidad, Temperatura, Oxígeno disuelto, Cloro libre y total, Demanda de Cloro y Turbidez).
- Evaluar la demanda de cloro en un proceso de potabilización no convencional incorporando un colector solar CPC.
- Llevar a cabo la puesta a punto y aplicación del POA, en particular la fotocatalisis (utilizando TiO_2 , H_2O_2 y luz solar natural) mediante un colector solar CPC modificado para el tratamiento de muestras de agua pre-potable, con muestras sintéticas de ácidos húmicos comerciales simulando agua natural pre-potable.

CAPÍTULO 2
ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

2.1 ANTECEDENTES

2.2 NATURALEZA DEL AGUA

2.2.1 INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los compuestos químicos más importantes para la vida en el planeta tierra. Entonces sabemos que la cantidad total de masa de agua del planeta se puede estimar alrededor de las 1370×10^{15} toneladas, de las cuales los depósitos más grandes son los mares y océanos que representan alrededor del 95% del total (Poch E.M, 1999).

El agua circula continuamente a través del interminable ciclo hidrológico de precipitación o lluvia, escurrimiento, infiltración, retención o almacenamiento, evaporación, y así sucesivamente. Se entiende por fuente de abastecimiento de agua aquel punto o fase del ciclo natural del cual se desvía o aparta del agua, temporalmente, para ser usada, regresando finalmente a la naturaleza. Esta agua puede o no volver a su “fuente” original, lo cual depende de la forma en que se disponga de las aguas de desperdicio. Para el abastecimiento público de agua se usan comúnmente tanto los recursos superficiales como los subterráneos. Las razones para elegir uno u otro son muchas, e incluyen consideraciones tales como la calidad, la cantidad disponible, la seguridad del abastecimiento y el costo de construcción y operación.

En el camino que el agua recorre a través del aire o del suelo se le adicionan, por ejemplo, ácidos, sales, álcalis y compuestos orgánicos. Según el uso al que se destine el agua, se clasifica en:

- Agua potable para consumo humano.
- Agua para uso industrial, empleada en el trabajo, la industria, la agricultura y similares.

La contaminación de las aguas puede darse por dos vías: contaminación natural (provocados por las lluvias, ciclones, tsunamis, etc.) y/o contaminación antropogénica (ocasionado por la acción del hombre).

Las impurezas disueltas en el agua pueden clasificarse en forma amplia como sales inorgánicas disueltas, procedentes de los minerales que integran la formación geológica que contienen la fuente de agua, y la materia orgánica, relacionada con la vida acuática y la cubierta vegetal de los lechos acuíferos. La materia orgánica presente incluye tanto moléculas naturales como sintéticas que contiene carbono y generalmente hidrógeno (Kemmer F.N y McCallion J., 1993). En la Tabla 2.1 se representa la naturaleza química y el estado de dispersión de las distintas sustancias presentes en el agua.

Tabla 2.1- Tipos de sustancias presentes en las aguas naturales (Orozco Barrenetxea, *et al.*, 2004).

| Fuente | En Suspensión | En Dispersión Coloidal | En Solución |
|--|---|------------------------------------|--|
| ATMOSFERA | Macropartículas orgánicas e inorgánicas | Partículas orgánicas e inorgánicas | Gases. Iones disueltos: HCO_3^- , SO_4^{2-} . |
| LITOSFERA Minerales, rocas y suelo | Arenas, arcillas y sustancias húmicas | Sílice y sustancias húmicas | Aniones y cationes de sales disueltas |
| BIOSFERA Seres vivos | Algas, otras plantas y animales acuáticos, y bacterias. | Macromoléculas orgánicas, virus | Moléculas orgánicas, especies inorgánicas provenientes de descomposición de materia orgánica |

2.2.2 TIPOS DE CONTAMINACION

2.2.2.1 Contaminación Natural

En cuanto a las causas naturales de la contaminación del agua, es necesario considerar la relación que existe entre el ciclo hidrológico y el ciclo geoquímico.

El agua que se precipita de la atmosfera lleva disuelta materia mineral, compuestos nitrogenados y bióxido de carbono. Al filtrarse a través del suelo, minerales y sales, además absorbe CO₂, producto de la materia orgánica en descomposición, formándose ácido carbónico. Este ácido diluido capacita al agua para reaccionar químicamente con los fragmentos minerales, liberando carbonatos y bicarbonatos que pueden ir también en solución. Una vez que el agua entra en la matriz geológica se efectúan otras reacciones químicas, ocasionando que los compuestos menos solubles se precipiten conforme alcanzan los límites de solubilidad, o que las bacterias puedan reducir a los sulfatos en solución.

Finalmente, el agua regresa a la atmosfera por evaporación dejando atrás materia mineral en el suelo, o bien, esa agua regresa al mar como descarga del agua del subsuelo o en forma de escurrimiento pluvial acarreado su contenido mineral con ella.

2.2.2.2 Contaminación Antropogénica

En las últimas décadas, con el aumento de la población, han surgido zonas urbanas que han provocado que las fuentes superficiales de abastecimiento de agua disminuyan su volumen y lleguen a contaminarse a tal grado que no sea posible su uso, recurriéndose a la explotación de mantos acuíferos subterráneos.

Las actividades que realiza el hombre en el campo también influyen de manera importante en la degradación de la calidad del agua subterránea.

2.2.3 DISPONIBILIDAD DEL AGUA

La cantidad de agua disponible varía considerablemente de un país a otro y la población que se asienta en cada uno de ellos no necesariamente corresponde con esta disponibilidad. Un indicador ampliamente utilizado es el que se refiere a la disponibilidad natural media per cápita, medido en m³/hab/año. En comparación con otros países, México cuenta con una disponibilidad per cápita inferior en 40 % respecto a la de Estados Unidos y tan solo en 14 % respecto a Canadá. Actualmente, la disponibilidad media anual de agua para cada

mexicano es de 4,547 m³, esta disponibilidad ha descendido, ya que en 1955 era de 11,500 m³/hab, y para el año 2025 se espera que sea únicamente de 3,500 m³/hab. (Mazari-Hiriart M. 2005).

2.2.4 SOBREEXPLOTACIÓN DE ACUÍFEROS

En México la sobreexplotación de los acuíferos es cada vez más intensa: en 1975 eran 32 cuerpos de agua subterránea sobreexplotados, este número se elevó a 36 en 1981, a 80 en 1985, a 97 en 2001 y a 102 en 2004. De los acuíferos sobreexplotados se extrae aproximadamente el 57% del agua subterránea para todos los usos. (OCDE, 2003).

En el territorio nacional se reciben 772 mm de agua de lluvia en promedio anualmente, lo que se considera abundante. Sin embargo, la cantidad de agua que se recibe como precipitación es variable año con año y de una región a otra del país. Los estados localizados en la zona norte ocupan cerca del 50% de la superficie del país y contribuyen con apenas poco más del 25 % del agua que ingresa por lluvia, mientras que en los estados de la zona sur, con solo el 20.6% de la superficie nacional, reciben el 40.5% de la lluvia anual.

2.3 SISTEMAS DE POTABILIZACIÓN

2.3.1 EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS DE POTABILIZACIÓN

Desde la antigüedad la potabilización se ha basado en obtener un agua clara y limpia (EL Hall, AM Dietrich, 2000). A principios de 1700, se comenzó a emplear sistemas de filtración. A mediados de 1800 se desarrolló el sistema denominado filtración lenta sobre arena y empezó a emplearse de modo regular en Europa, y a mediados de 1870 en Estados Unidos. Se ha demostrado que la filtración lenta sobre arena es capaz de eliminar turbidez así como la eliminación de microorganismos patógenos causantes de fiebre tifoidea, disentería y cólera por ejemplo. A finales de 1890, se desarrollaron los denominados sistemas de filtración rápida, los cuales combinaban la coagulación con una filtración rápida sobre arena, permitiendo que se pudieran tratar mayores volúmenes de agua. No fue hasta 1908, en la ciudad de Nueva Jersey en los EEUU, cuando se aplicó por primera vez hipoclorito sódico como agente primario de desinfección. En 1914 el Servicio de Salud Pública de los EEUU redactó la primera reglamentación referida al agua, recomendando el uso del cloro para el control de especies patogénicas que pudiesen estar presentes en los sistemas de suministro de agua potable. La introducción del cloro en los sistemas de potabilización se convirtió en uno de los mayores logros del siglo XX en cuanto a salud pública se refiere. (EV Ohanian, *et al.*, 1989).

2.3.2 SISTEMA CONVENCIONAL DE POTABILIZACIÓN

En la Figura 2.1 se presenta un tren de tratamiento convencional de potabilización. Básicamente el tratamiento consiste en una desinfección/preoxidación del agua natural a la entrada de la planta, seguida de un proceso físico-químico (coagulación/floculación), una filtración y una desinfección final con *cloro* antes de introducir el agua en la red de suministro, cuando se trata de aguas superficiales y que esta necesite dichos tratamientos. Sin embargo cuando se trata de aguas subterráneas el tratamiento debe ser otro, en el cual

se emplea mayormente *cloro*, dependiendo la clasificación del agua de acuerdo a la NOM-SSA1-250-2007.

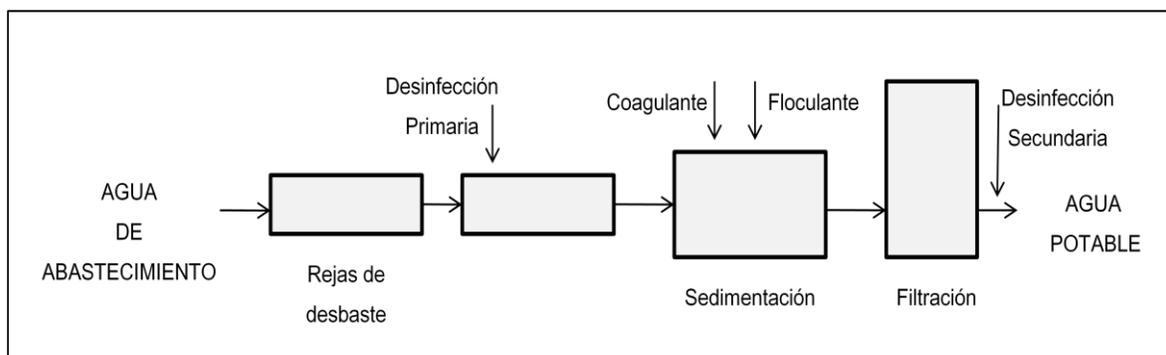


Figura 2.1 Proceso convencional de tratamiento para aguas potables

Por lo que se recomienda aplicar tratamientos específicos tras las pruebas de tratabilidad, cuando los contaminantes biológicos, las características físicas y los constituyentes químicos del agua enlistados a continuación (Tabla 2.2), excedan los límites permisibles establecidos en la NOM-SSA1-250-2007.

Tabla 2.2 Tipos de contaminación y su tratamiento para la potabilización

| TIPO DE CONTAMINACION | TRATAMIENTO |
|--|---|
| Contaminación biológica. <i>Bacterias, helmintos, protozoarios y virus</i> | <u>Desinfección con cloro</u> , compuestos de cloro, yodo, ozono, luz ultravioleta. |
| Características físicas y organolépticas. <i>Color, olor, sabor y turbiedad</i> | Oxidación-coagulación-floculación-sedimentación-filtración; cualquiera o la combinación de ellos; adsorción en carbón activado. |
| Constituyentes químicos. <i>Arsénico, etc.</i> | Coagulación-floculación-sedimentación-filtración; cualquiera o la combinación de ellos, intercambio iónico u ósmosis inversa. |

La no potabilización trae como consecuencia episodios importantes de diferentes enfermedades transmitidas a través del agua potable que han ocurrido recientemente tales como el brote de cólera ocurrido en Perú en 1991, la cryptosporidiosis ocurrida en 1993 en

la ciudad de Milwaukee (Wisconsin, EEUU) o la gastroenteritis inducida en el año 2000 en Walkerton, (Ontario, Canadá) (SD Richardson, 2003), han servido de recordatorio dramático de la necesidad de la desinfección para controlar los agentes patógenos presentes en el agua. Además, la constante evolución de la sociedad y los niveles de calidad que exige han hecho necesario una reevaluación continua de las técnicas de desinfección para garantizar la desinfección lo más completa y eficaz posible del agua potable.

2.4 SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN.- TRIHALOMETANOS

2.4.1 INTRODUCCIÓN

La necesidad de aplicar al agua una desinfección química persistente origina como efecto secundario la formación de subproductos de la desinfección (SPDs) los cuales pueden llegar a plantear una cuestión de salud pública debido a los efectos potencialmente cancerígenos y negativos para la salud.

El cloro y los desinfectantes químicos son efectivos en mayor o menor medida para matar los microorganismos nocivos presentes en el agua potable, pero también pueden oxidar y/o halogenar la *materia orgánica natural* presente en el agua, los posibles contaminantes antropogénicos, y aniones como el bromuro y el yoduro presentes en la mayor parte de los recursos acuáticos naturales. Actualmente se sabe que cualquier desinfectante empleado produce en el agua potable su propia colección de SPDs, además de los productos que pueden surgir de la combinación de dichos desinfectantes (SD Richardson 1998). Esta es la razón por la cual la mayoría de los países más desarrollados han publicado normas o directrices para el control de los SPDs y minimizar así la exposición de los consumidores a sustancias químicas potencialmente peligrosas manteniendo al mismo tiempo una desinfección adecuada y el máximo control posible de agentes patógenos.

2.4.2 ESTADO DEL ARTE

La historia de los SPDs comenzó en 1974 cuando en los sistemas de distribución de agua potable de la ciudad de Ámsterdam (Holanda) y un poco más tarde, y de manera independiente, en la ciudad de Nueva Orleans (EEUU) detectaron la presencia de Trihalometanos (THMs) en aguas de abastecimiento que habían sido cloradas (JJ Rook, 1974; TA Bellar, *et al.*, 1974). Estos estudios establecieron que los THMs eran los productos resultantes de la reacción del cloro añadido como desinfectante con la materia orgánica presente en el agua. Los THMs pueden contener átomos de bromo los cuales se

incorporan por la reacción de la materia orgánica con el bromo, formado en la de oxidación del bromuro (presente en las aguas naturales) con el cloro añadido como desinfectante. Actualmente incluso se están detectando THMs yodados debido a la presencia, generalmente a nivel traza, de iones yoduro que reaccionan con el cloro para dar lugar al ácido hipoyodoso.

2.4.3 SITUACIÓN ACTUAL DE LOS SPDs

Desde que se detectaron los THMs se han realizado estudios para comprender su formación y los efectos sobre la salud de estos y otros SPDs (SD Richardson, 2003; SD Richardson, 1998; SD Richardson, *et al.*, 2002; IARC, 2004). Actualmente en la literatura se pueden encontrar más de 600 SPDs que se detectan cuando se emplean como desinfectante algunos de los siguientes reactivos: cloro, cloraminas, dióxido de cloro, ozono e incluso el ácido peracético plata-peróxido de hidrógeno y UV-dióxido de titanio. No obstante únicamente un bajo porcentaje de estos SPDs han sido detectados en aguas potabilizadas a escala industrial (SD Richardson, *et al.*, 1996).

La Figura 2.2 Muestra la estructura y la distribución más común de algunos SPDs halogenados detectados tras la aplicación de un tratamiento convencional de potabilización. A partir de dicha distribución se observa que los THMs seguidos de los ácidos haloacéticos (HAAs) son los dos grupos cuantitativamente más importantes representando un 20 y un 10% del carbono orgánico halogenado (TOX), respectivamente. Los THMs (4 compuestos) y los HAAs (5 compuestos) son los que están actualmente regulados en diferentes países, aunque con diferentes contenidos máximos según la reglamentación específica de cada país. Además, otros compuestos como los haloacetoneitrilos, haloácidos, haloamidas, halocetonas, hidrato de cloral, furanonas halogenadas, cloruro de cianógeno, nitrosaminas, halocetonas, halonitrometanos están siendo detectados en diferentes aguas potables (SD Richardson, *et al.*, 2007; SD Richardson, 2003).

Los SPDs que han sido cuantificados en las aguas potables están presentes por lo general en niveles de sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ o entre niveles medios-bajos- $\mu\text{g L}^{-1}$. Además cabe destacar que más del 50% TOX no ha sido contabilizado como SPDs (H Weinberg, 1999).

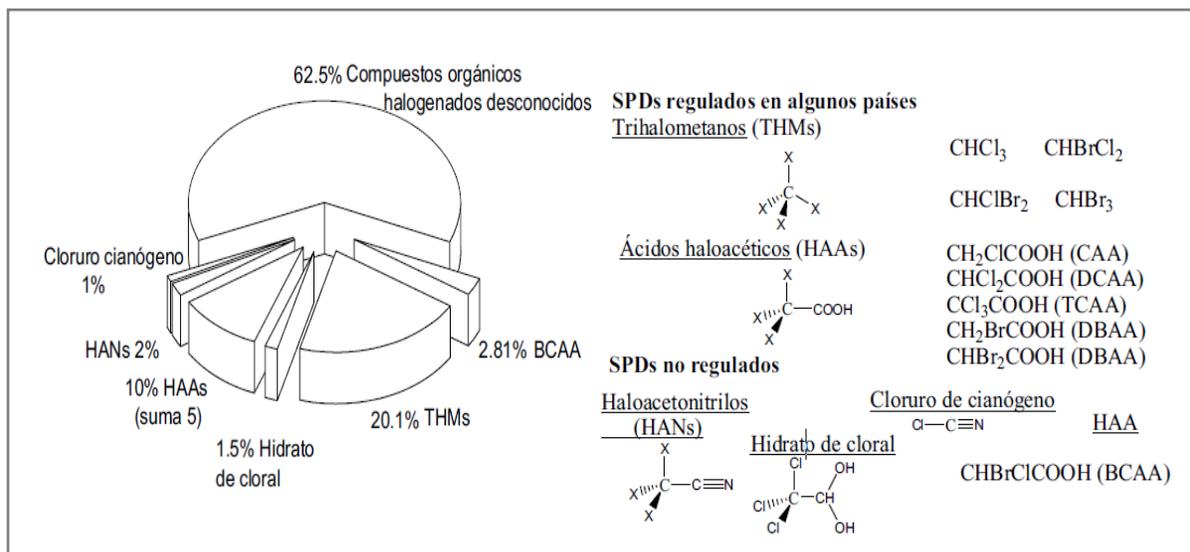


Figura 2.2 Distribución de SPDs originados en la cloración

2.4.4 EFECTOS DE LOS SPDs SOBRE LA SALUD

Desde la detección de los primeros SPDs en 1974 se han llevado a cabo numerosas investigaciones para determinar los posibles efectos de la ingesta continua de THMs sobre la salud. Principalmente los estudios en humanos y animales se han centrado en conocer si estos compuestos son cancerígenos y/o mutagénicos. En 1976 la Agencia de Protección Ambiental en los Estados Unidos (US EPA) publicó unos resultados mostrando que los THMs eran ubicuos en aguas potables cloradas (Kopfler, F.C, *et al.*, 1976). En el mismo año el Instituto Nacional del Cáncer de los EEUU publicó unos resultados sobre la ingesta de cloroformo (CHCl_3) y el desarrollo de cáncer en animales. Además, los primeros informes aparecidos en la década de los años 1970 mostraron que extractos orgánicos del agua potable eran mutagénicos en los ensayos bacterianos de Salmonella (JC Loper., 1980).

Estudios epidemiológicos han demostrado que una exposición al agua clorada a lo largo de la vida está asociada con un aumento del riesgo de cáncer, especialmente cáncer de vejiga urinaria y de colon. Por otra parte también existen indicios sobre los efectos en humanos de los SPDs sobre la capacidad reproductiva y de desarrollo del feto en factores tales como el bajo peso al nacer, retraso de crecimiento intrauterino y aborto espontaneo.

Actualmente está demostrado que la exposición a los THMs, además de a través de la ingestión, también tiene lugar de manera significativa a través de la inhalación y por la absorción dérmica. Así pues, por ejemplo, se ha demostrado que una persona puede recibir el doble de exposición a los THMs a través de una ducha debido a la inhalación y una exposición equivalente a través de adsorción dérmica (por ejemplo. un baño en regadera) comparado con la ingesta de 2 L de agua (F Benoit *et al.*, 1997; LC Backer *et al.*, 2000).

2.4.5 ASPECTOS REGLAMENTARIOS

El Safe Drinking Water Act (SDWA) obliga a la EPA a implementar nuevas disposiciones respecto al agua potable. Las regulaciones relativas a los SPDs están sustentadas en la evidencia de sus efectos nocivos para la salud humana. Hasta la fecha se han publicado más de quince estudios epidemiológicos sobre los efectos nocivos de los SPDs en la producción y desarrollo humano. Igualmente, hay abundante información que evidencian efectos nocivos para la salud humana. La EPA (1999b) ha establecido los efectos nocivos de algunos de los más importantes SPDs hallados en el agua potable (Tabla 2.3).

La Organización Mundial de la Salud (WHO, 1993) publicó valores guía para el agua potable de algunos de los SPDs como THMs, AHA, acetonitrilos, cloritos, hidrato de cloral, formaldehidos y cloruro de cianógeno. Además de los valores individuales para cada THMs, la OMS ha sugerido que la suma de las relaciones entre los valores medidos y los especificados para cada THMs no debería exceder de 1. Estos valores guía no tienen reconocimiento oficial en EEUU y Canadá. La EPA (2001) ha establecido un nivel máximo de contaminación de 0.08 mg/l^{-1} para el total de los THMs, y también ha establecido metas

para el próximo nivel de contaminación (MCLG) para cada uno de los THMs. La suma de los cinco AHA (ácidos mono-, di- y tricloroacético, y mono-y dibromoacéticos), bromatos y cloritos también están regulados. Por su parte, Canadá ha establecido para los TTHM valores provisionales de 0.10 mg/l^{-1} como concentración máxima aceptable. Por ejemplo, no existe en Canadá valores guía para calidad del agua potable referidos a otros SPDs; sin embargo, está en evaluación un valor guía para los AHA (Health Canada., 2006).

Tabla 2.3 Efectos toxicológicos de algunos SPDs.

| Nombre | Efectos | Otros datos |
|------------------------|---|--|
| Bromato | Tumores en riñón y mesoteliomas peritoneales en ratas. | Mutagénico “in vivo” e “in Vitro” |
| Clorato | Datos insuficientes | NOAEL(1); 230 mg/kg/día |
| Clorito | Formación de metahemoglobina en gatos y monos | NOAEL(1); 36 µg/kg/día |
| 2-Clorofenol | Datos limitados | . ----- |
| 2,4-Diclorofenol | Datos limitados | . ----- |
| 2,4,6-Triclorofenol | Linfomas y leucemias en ratas, tumores hepáticos en ratone | Débil mutagenicidad |
| Formaldehído | Irritación y papilomas estomacales en ratas | No carcinogénico vía oral. NOAEL (1), 15mg/kg/día. |
| MX(2) | No hay datos disponibles | Muy mutagénico en el test Ames, poco en tests “in vivo” |
| Bromoformo | Daños en el hígado y riñón de animales | Aumento de tumores intestinales en ratas. NOAEL (1): 25 mg/kg/día. |
| Dibromoclorometano | Daños hígado y riñón en ratas Tumores hepáticos en ratones. | NOVEL(1); 30 mg/kg/día |
| Cloroformo | Carcinomas hepatocelulares en ratones. Adenocarcinomas en ratas. Tumores de riñón en ratas. | +/- genotoxicidad. LOAEL(3): 15 mg/kg/día |
| Ácido Monocloroacético | Datos insuficientes | No cancerígeno en ratones |
| Ácido Dicloroacético | Neuropatía, daños testiculares, pérdida de peso, efectos histopatológicos en el cerebro. | Carcinogeneidad no evidente. NOAEL (1), 7.6 mg/kg/día. |
| Ácido Tricloroacético | Proliferación peroxisomal y aumento del peso del hígado. | Carcinogeneidad restringida. LOAEL(3): 178 mg/kg/día |
| Hidrato de Cloral | Daños en el hígado de ratones | LOAEL(3); 16 mg/kg/día |
| Clorocetonas | Hígado. Datos insuficientes | . ----- |
| Haloacetnitrilos | El Dicloro y el Tricloro son teratogénicos en ratas. | No se ha investigado carcinogeneidad NOAEL(1); Dicloro, Dibromo y Tricloro: 15, 23 y 1 mg/kg/día |
| Cloruro de cianógeno | Datos insuficientes. | Se metaboliza a cianuro. |
| Cloropicrina | Disminuye el tiempo de vida y el peso en animales. | Mutagénico en ensayos “in vitro”. |

(1) NOAEL: nivel en el que no se observan efectos adversos.

(2) MX: 3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-2(5H)-furanona

(3) LOAEL: nivel más bajo en el que se han observado efectos adversos.

2.5 MATERIA ORGÁNICA DEL AGUA

2.5.1 INTRODUCCIÓN

Una cuestión relevante en la formación de SPDs es conocer los precursores que dan lugar a estos compuestos, para ello es necesario determinar la composición orgánica (principalmente la materia orgánica natural: MON) de las aguas de abastecimiento y las reacciones con otros agentes químicos (por ejemplo el hipoclorito de sodio).

En última instancia la resolución de la estructura de los compuestos orgánicos presentes en el agua y el conocimiento de su interacción con los desinfectantes que generan subproductos no deseados podría permitir diseñar tratamientos de aguas selectivos para evitar o minimizar estos subproductos.

Actualmente, los sistemas de tratamiento de aguas potables están basados en la aplicación de procedimientos que no toman en cuenta la composición y las características de la materia orgánica del agua (p.ej. coagulación, floculación, carbón activo y sistemas de membranas) pero que debería considerarse.

2.5.2 CONCENTRACIONES COMUNES DE LA MON DEL AGUA

En el agua están presentes dos tipos de carbono: carbono orgánico y carbono inorgánico. El carbono orgánico (COT) corresponde a los compuestos orgánicos presentes en el agua, mientras que el carbono inorgánico (CI), se encuentra disuelto en el agua como CO_2 o bien corresponde a compuestos inorgánicos tales como los carbonatos y bicarbonatos. Conjuntamente, ambos tipos de carbonos constituyen el carbono total, CT, y por lo tanto satisfacen la relación: $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$.

El procedimiento para la determinación del COT posee la ventaja, no sólo de su rapidez, sino también de que determina todos los compuestos carbonados presentes en el agua. Sin

embargo, hay que tener en consideración la posible presencia de partículas carbonadas en suspensión.

2.5.3 TIPOS DE MATERIA ORGÁNICA EN AGUAS NATURALES

La composición de la MON es extremadamente diversa e incluso algunos investigadores han afirmado que en el mejor de los casos solo somos capaces de identificar el 20% del COD (Swift, R., 1989). En la figura 2.3 se representa de manera general la MON de un agua natural: *sustancias no-húmicas* (estructura totalmente definida) y *sustancias húmicas* (estructura química parcialmente desconocida).



Figura 2.3 Constituyentes generales de la materia orgánica natural del agua

2.5.4 SUSTANCIAS NO HUMICAS

Las sustancias no húmicas, o compuestos orgánicos con estructura definida, son los precursores de las sustancias húmicas y son la principal fuente de energía metabólica de los microbios del suelo (Thurman E.M, 1985). Los principales grupos que las componen son: carbohidratos (mono-, oligo- y polisacáridos), compuestos nitrogenados (amino ácidos, proteínas, ácidos nucleídos y amino azucars), lípidos (grasas, ceras, resinas, esteroles y terpenos) y lignina. Estas moléculas “no-húmicas” junto con sus productos de degradación son las unidades básicas que conforman los bloques de las sustancias húmicas.

2.5.4.1 Carbohidratos

La mayor parte de compuestos orgánicos disueltos identificables en la MON de las aguas dulces y de los suelos se compone de hidratos de carbono, y procede principalmente de los tejidos vegetales y en menor medida de la actividad microbiana (RA Larson, JW Weber, 1994; ME Essington, 2004). Las formas poliméricas (principalmente celulosa, almidón y hemicelulosas) son predominantes sobre los di- o monosacáridos debido a que son más difícilmente asimilables como nutrientes por parte de los microorganismos acuáticos (fitoplancton) o del suelo. La transformación de los monosacáridos por parte de los microorganismos da lugar a CO₂, a otros carbohidratos o se combinan con otros productos microbianos como aminoácidos o lípidos (ME Essington, 2004). Entre las formas monoméricas derivadas de origen vegetal o microbiano destaca la glucosa y en menor medida galactosa y manosa. Respecto a las monoméricas derivadas de la actividad microbiana destacan las desoxihexosas (ramnosa y fucosa) y las hexosaminas (principalmente la glucosamina), mientras que las pentosas (principalmente arabinosa y xilosa) derivan principalmente de origen vegetal.

2.5.4.2 Taninos

Los taninos son productos derivados de las plantas y suelen ser, después de los carbohidratos, el segundo grupo de compuestos orgánicos en porcentaje en los suelos. Se clasifican comúnmente en base a su vía de biosíntesis y sus propiedades químicas: taninos condensados o taninos hidrolizables (Figura 2.4), (J Kaal, *et al*, 2007).

Los taninos condensados son polímeros de procianidina (un flavonoide) y/o prodelfinidina unidos a través de los carbonos C4-C8 y a veces a través de enlaces C4-C6 (Figura 2.4). Los taninos hidrolizables consisten en una unidad de azúcar, generalmente glucosa, sobre el que están esterificados unidades del ácido gálico, elágico o floroglucinol. Poco se sabe de las concentraciones de estos compuestos en la MON del agua, sin embargo algunas suposiciones los situarían en torno a 1% del COD.

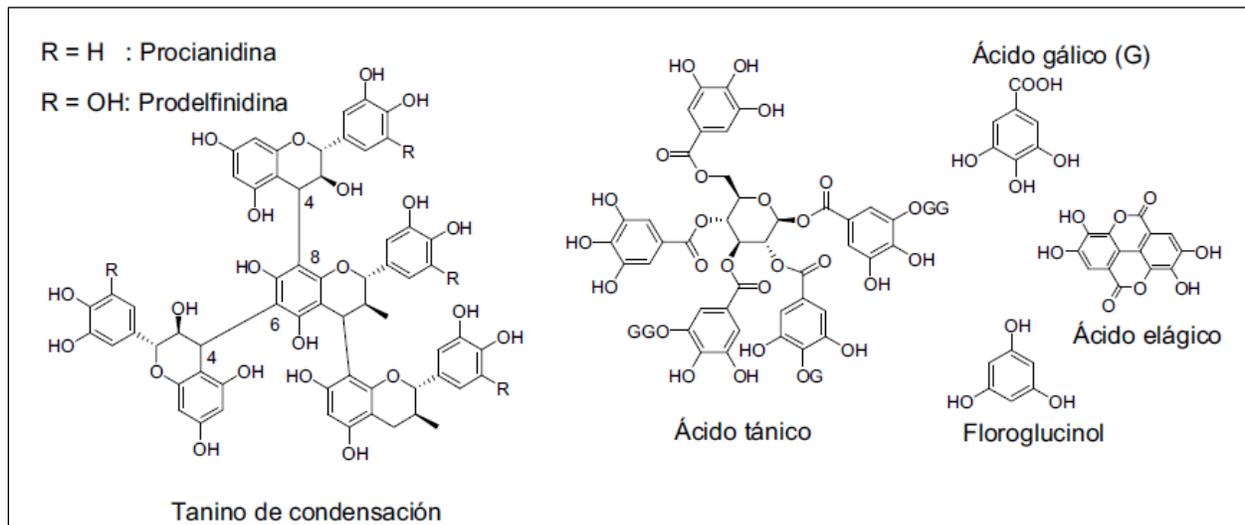


Figura 2.4 Posibles estructuras moleculares de un oligómero de tanino condensado y de tanino hidrolizable (ácido tánico).

2.5.4.3 Ligninas

La importancia de las ligninas radica en que están consideradas en varias teorías de la génesis de sustancias húmicas como la principal fuente de MON de las aguas naturales. Se definen como complejos biopolímeros de elevado peso molecular, altamente aromáticos, formados principalmente por unidades de fenil propanoide unidos a través de enlaces de tipo carbono-carbono y éter. Los derivados fenilpropanoides principales son los alcoholes cumarílico, coniferílico y sinapílico (SD Killops, VJ Killops, 1993) (Figura 2.5). La degradación de la lignina la llevan a cabo principalmente los hongos y eventualmente algunas bacterias acuáticas o terrestres. (TR Filley *et al.*, 2002; Christman, R. F, *et al.*, 1971). La degradación más común de la lignina incluye una depolimerización, demetilación, oxidación de la cadena lateral y ruptura del anillo aromático tal y como se muestra en la Figura 2.5

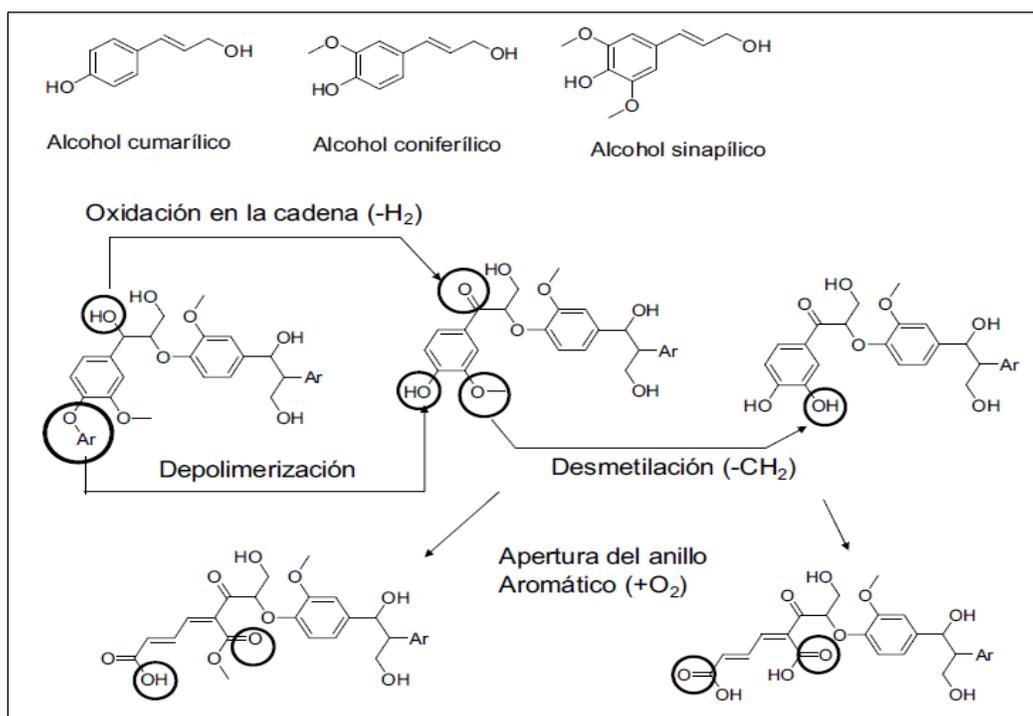


Figura 2.5 Principales componentes de la lignina y representación de un camino de biodegradación

2.5.4.4 Ácidos aromáticos y fenoles

Respecto a los ácidos aromáticos y fenoles, estos pueden llegar a representar alrededor del 0.5% del COD. Se supone que estos compuestos son productos de degradación de la lignina y de los taninos. De hecho, algunos de los ácidos aromáticos identificados se asemejan a los monómeros de la lignina (Swift, R., 1989).

2.5.4.5 Compuestos nitrogenados. Amino ácidos y proteínas

Ha sido reconocido durante mucho tiempo que las unidades de amino ácidos condensados (en proteínas, péptidos, y o enlazados a las sustancias húmicas) constituyen el origen principal del nitrógeno acuático, pudiendo llegar a representar estos compuestos entre 1-3% del COD en aguas superficiales cuando estas están en presencia de algas. La concentración de amino ácidos totales disueltos en aguas superficiales generalmente varía alrededor de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Algunos investigadores incluso han detectado $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ (L Hureiki, *et al*, 1994) en lagos durante periodos de floración de algas. En las aguas naturales y en algunas las

algas se ha identificado al ácido aspártico como el amino ácido mayoritario (U Munster., 1994; Thurman E.M., 1985).

2.5.4.6 Compuestos carbonílicos, ácidos carboxílicos y ésteres

Compuestos carbonílicos, ácidos carboxílicos y esterés de una amplia variedad de estructuras han sido aislados de aguas superficiales. Los ácidos de bajo peso molecular suelen provenir de la degradación microbiana de la MON dando lugar a mono-, di- y tricarbónicos (por ejemplo el ácido fórmico, acético, láctico, glicólico, málico, succínico, butanoico, pentanoico, hexanoico y cítrico) (RA Larson, JW Weber., 1994). Los ácidos de elevado peso molecular (principalmente palmítico y esteárico) provienen de la hidrólisis de los lípidos provenientes de las algas y de las plantas terrestres.

2.5.4.7 Compuestos misceláneos

Entre estos compuestos destacan algunos subproductos volátiles y semivolátiles, procedentes de algas verdes-azules o de actinobacterias (o actinomycetes) que son los responsables de muchos de los olores y sabores en las aguas potables. Los más conocidos son la Geosmina (trans-1,10-dimethyl-trans-9-decalol) y el 2-metil isoborneol (MIB,1,6,7,7-tetrametilbicyclo(2,2,1)heptan-6-ol) a los cuales les han sido atribuidos olores a tierra mohosa (Figura 2.6).

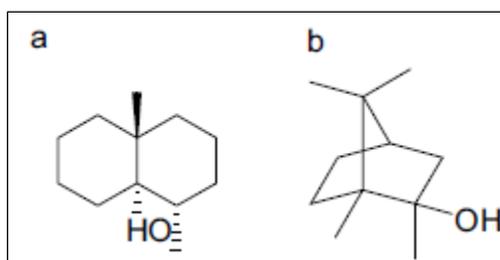


Figura 2.6 Estructuras de la geosmina (a) y el 2-metil-isoborneol (b).

2.5.5 MATERIALES ACUÁTICOS HÚMICOS

Las sustancias húmicas están consideradas como los componentes mayoritarios de la materia orgánica en los sistemas naturales terrestres y acuáticos. En las aguas naturales algunas estimaciones indican que representan entre un 30-50% del COD y su origen es principalmente terrestre (G Abbt-Braun, FH Frimmel, 2002). La estructura de las sustancias húmicas es imprecisa puesto que no corresponden a una única familia de compuestos sino que están formadas por una mezcla muy complicada y heterogénea de sustancias orgánicas (Swift, R., 1989).

La definición más aceptada en la literatura para los materiales húmicos, es la propuesta por Aiken que los definió de la siguiente manera: “Las sustancias húmicas son una categoría de sustancias orgánicas naturales y heterogéneas de elevado peso molecular que pueden ser aisladas del medio ambiente y definidas operacionalmente en términos de su solubilidad diferenciando: huminas, ácidos húmicos y fúlvicos” (Thurman E.M. 1985). Las huminas es la fracción de las sustancias húmicas insoluble en agua en cualquier pH. Los ácidos húmicos consisten en la fracción de las sustancias húmicas que precipita en disolución acuosa cuando el pH disminuye por debajo del 2. Los ácidos fúlvicos consisten en fracción de sustancias húmicas que es soluble a cualquier pH.

2.5.5.1 Propiedades físico-químicas de las sustancias húmicas

A continuación se presentan las principales propiedades fisicoquímicas de los ácidos fúlvicos, húmicos y huminas.

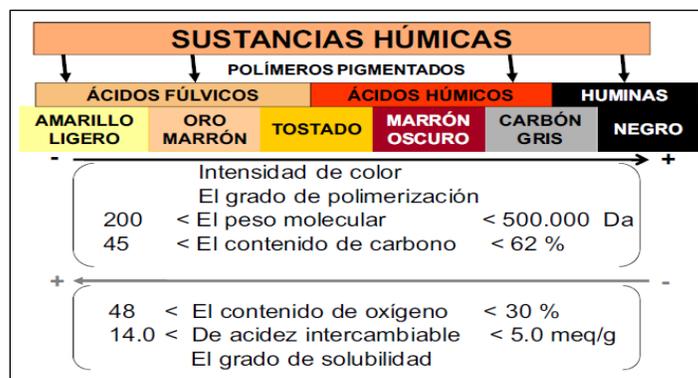


Figura 2.7 Propiedades químicas de las sustancias húmicas empleadas basándose en la caracterización de MON

Algunos investigadores dividen las sustancias húmicas en ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF), afirmando que las huminas tienen las mismas características que los AH; en general, las diferencias entre ácidos fúlvicos y húmicos se encuentran en el peso molecular, el número de grupos funcionales presentes (grupos OH, carboxilo, fenólicos, etc.) y en el grado de polimerización de las estructuras. En la tabla 2.4, se resumen las principales propiedades físicas y químicas de los AH y AF (Schnitzer M. y Khan S.U. 1972; Andrews S.A. y Huck P.M. 1996; Snoeyink L.V. y Jenkis D. 2003).

Tabla 2.4 Propiedades físicas y químicas de los AH y AF.

| Propiedades | Ácidos Húmicos (AH) | Ácidos Fúlvicos (AF) |
|--|---|----------------------|
| Composición elemental (% en peso) | | |
| C | 50-60 | 40-50 |
| H | 4-6 | 4-6 |
| O | 30-35 | 44-50 |
| N | 2-4 | <1-3 |
| S | 1-2 | 0-2 |
| Relación AF/AH | =9/1 | |
| Solubilidad en ácido fuerte (pH=1) | Insoluble | Soluble |
| Acidez | Menor | Mayor |
| Carácter aromático, absorbancia y color | Mayor | Menor |
| Puede presentarse en forma | Coloidal | Menos Coloidal |
| Potencial de formación de Trihalometanos | Mayor | Menor |
| Intervalo de peso molecular | $1 \times 10^2 - 1 \times 10^6$ (Da) | 180-10000 (Da) |
| Distribución de grupos funcionales | Porcentaje de oxígeno en el grupo funcional | |
| Carboxilo (-COOH) | 14-45 | 58-65 |
| Fenol (C ₆ H ₅ OH) | 10-38 | 9-19 |
| Alcohol (C-OH) | 13-15 | 11-16 |
| Carbonilo (C=O) | 4-23 | 4-11 |
| Metoxilo (-O·CH ₃) | 1-5 | 1-2 |

Una característica de las sustancias húmicas es que introducen coloración en el agua debido a la absorción en la región del visible de estas sustancias. En la Figura 2.7 se indica la variación en la apariencia visual de las sustancias húmicas en función de su grado de polimerización y su naturaleza. Los ácidos fúlvicos son las sustancias húmicas con menor grado de polimerización, menor peso molecular, mayor contenido de oxígeno y menor de

carbono. Además otra diferencia importante es que el oxígeno en los ácidos fúlvicos se encuentra mayoritariamente formando grupos funcionales de naturaleza acida (-COOH, ArOH) mientras que en los ácidos húmicos el oxígeno actúa como un componente estructural (éter); en consecuencia los ácidos fúlvicos, por lo general, tienen una mayor acidez y pueden ser adsorbidos en resinas de intercambio aniónico (MA Huizhong, *et al.* 2001). El contenido de nitrógeno suele ser mayor en los ácidos húmicos oscilando alrededor del 1.6%. El contenido de nitrógeno puede aumentar hasta un 6.5% en el caso de las sustancias húmicas de origen marino. Generalmente el nitrógeno se le considera mayoritariamente formando enlaces tipo amida (por ejemplo péptidos y proteínas).

2.6 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE THMs

2.6.1 INTRODUCCIÓN

Las investigaciones pioneras llevadas a cabo por Rook y Bellar en 1974 demostrando que el cloro reaccionaba con la MON presente en las aguas potables para dar lugar a los THMs constituyeron un hito en la historia de los SPDs (JJ Rook, 1994; TA Bellar, JJ Lichtenberg, RC Kroner, 1974; SD Richardson, 2003).

En cuanto al estudio de las variables que intervienen en el proceso de formación de SPDs generalmente incluyen como modelos de la MON a ácidos húmicos y fúlvicos (obtenidos por concentración de aguas naturales y disponibles comercialmente como materiales de referencia), taninos y terpenoides, compuestos aromáticos (derivados del ácido benzoico) y fenólicos (resorcinol, fenol), compuestos nitrogenados (amino ácidos, péptidos, proteínas, clorofila, algas), ácidos carboxílicos (principalmente el ácido cítrico) y compuestos β -dicarbonílicos (Y-T Woo *et al.*, 2002). La Figura 2.8, muestra las estructuras modelo empleadas basándose en la caracterización de la MON.

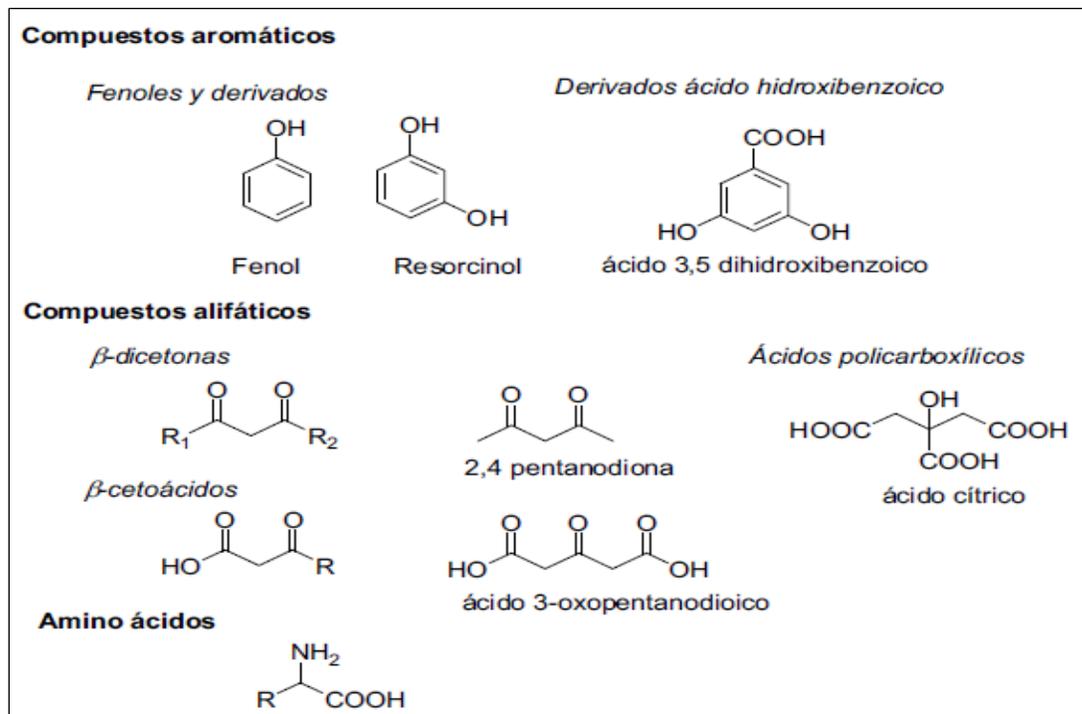


Figura 2.8 Principales modelos de la MON que han sido estudiados como precursores de SPDs

2.6.2 FORMACIÓN DE THMs A PARTIR DE COMPUESTOS FENÓLICOS

La Tabla 2.5 muestra valores de producción de CHCl_3 a partir de la cloración de compuestos mono-, di- y trihidroxibencenos (RL Jolley, 1980). En ella se puede observar la mayor reactividad para dar lugar a CHCl_3 de los compuestos 1,3-dihidroxibencenos y 1,3-dicetonas respecto a los correspondientes isómeros estructurales 1,2 y 1,4, debido al sitio activo C2 entre los dos hidroxilos o carbonilos. Además se observa que el ácido 2,4,6-trihidroxibenzoico y el compuesto 1,3,5-trihidroxibenceno, debido a la presencia de 2 y 3 sitios activados por grupos hidroxilo, son los compuestos que producen mayores cantidades de CHCl_3 . Además, algunos autores consideran que la velocidad de reacción y la producción de THMs a partir de resorcinol (hasta un 70%) es demasiado elevada para representar a todos los precursores de THMs contenidos en la MON (RL Jolley *et al.*, 1980).

Tabla 2.5 Valores de producción de CHCl_3 a partir de la cloración de compuestos mono-, di- y trihidroxibencenos

| Demanda de cloro y producción de CHCl_3 | | |
|---|---|--|
| | Demanda de cloro (mol de cloro mol^{-1} de sustrato) | Moles $\text{CHCl}_3 \text{ mol}^{-1}$ de sustrato |
| Monohidroxiaromáticos | | |
| Fenol | 9.5 ^a -10.5 ^b | 0.06 ^a - 0.11 ^b |
| Metilfenol | 10.5 ^b | 0.02 ^b |
| 2-clorofenol | 9.4 ^b | 0.10 ^b |
| 3-clorofenol | 9.5 ^b | 0.32 ^b |
| 4-clorofenol | 9.8 ^b | 0.11 ^b |
| 2,4-diclorofenol | 8.0 ^b | 0.10 ^b |
| 2,4,6-triclorofenol | 8.0 ^b | 0.10 ^b |
| 2,4,5-triclorofenol | 8.5 ^b | 0.28 ^b |
| 2,3,4,6-tetraclorofenol | 7.2 ^b | 0.29 ^b |
| Dihidroxiaromáticos | | |
| 1,3-dihidroxibenceno | 7.9 ^a | 0.67 ^a - 0.95 ^b - 0.79 ^c |
| 1,2-dihidroxibenceno | | 0.01 ^c |
| 1,4-dihidroxibenceno | | 0.01 ^c |
| 2,6-dihidroxitolueno | | 0.08 ^c |
| 3,5-dihidroxitolueno | | 0.58 ^c |
| Acido 2,4-dihidroxibenzoico | | 0.68 ^c |
| Acido 3,5-dihidroxibenzoico | | 0.73 ^c |
| Trihidroxiaromáticos | | |
| 1,2,3-trihidroxibenceno | | 0.01 ^c |
| 1,3,5-trihidroxibenceno | | 0.86 ^c |
| Acido 2,4,6-trihidroxibenzoico | | 1.14 ^c |
| ^a Condiciones de reacción: [sustrato] = 15 μM , ratio molar cloro/sustrato 35, 22 °C y pH 8, 24 h ⁵³ ^b Condiciones de reacción: [sustrato] = 4 μM , $[\text{HClO}] = 140 \mu\text{M}$, pH = 8, 23 °C ⁵² ^c Condiciones de reacción: [sustrato] , pH 7, 24h, 10 °C, razón molar cloro/sustrato 10 ⁵¹ | | |

2.6.3 FORMACIÓN DE THMs A PARTIR DE COMPUESTOS β - DICARBONÍLICOS

La formación de THMs a partir de compuestos β -dicarbonílicos en estructuras aromáticas y alifáticas ha sido propuesta por varios autores (RL Jolley *et al.*, 1980). La Tabla 2.6, incluye entre ejemplos de modelos de compuestos β -dicarbonílicos aromáticos y

alifáticos. El resorcinol se puede considerar igualmente un compuesto β -dicarbonílicos pero enmascarado, ya que es más estable que su isómero tautómero β -dicarbonílicos.

Tabla 2.6 Modelos de compuestos β -dicarbonílicos aromáticos y alifáticos

| Demanda de cloro y producción de CHCl_3 | | |
|--|---|---|
| | Demanda de cloro (mol de cloro/mol de sustrato) | Moles CHCl_3 / mol de sustrato |
| Resorcinol ^a | | |
| Acido 3-oxopentanodioico ^{a,b} | | |
| Acido 2-oxopentanodioico ^b | 7.9 | 0.67 |
| Acido 4-oxoheptanodioico ^b | 5.3 | 0.71 |
| Acido 3-oxohexanodioico ^{a,b} | 1.4 | 0.002 |
| Acido 3-oxobutanodioico ^{a,b} | 1.25 | 0.005 |
| Acido 4,6-dioxophetanoico ^{a,b} | 5.8 | 0.83 |
| Acido 5,7-dioxooctanoico ^{a,b} | 3.8 | 0.006 |
| Acido 2-oxobutirico ^b | 4.8 | 0.86 |
| Acido 3-hidroxi-butanoico ^b | 6.0 | 0.91 |
| Acido cítrico | 1.1 | 0.001 |
| Acido 1,3-propanodioico ^{a,c} | 1.2 | 0.029 |
| Acetoacetato de etilo ^{a,c} | 0.49 | 0.012 |
| | 1.6 | <0.001 |
| | 1.7 | 0.002 |

^a Compuesto: β -dicarbonílico.
^b Condiciones de reacción: [sustrato] = 15 μM , ratio molar cloro/sustrato 35, 22 °C y pH 8, 24h
^c Condiciones de reacción: pH7, 20 °C, razón molar cloro/sustrato 7

Se tiene que para la formación de CHCl_3 o CHBr_3 en compuestos alifáticos se necesita una dicetona (ej. acido 5,7 – dioxooctanoico) o un grupo cetona y un grupo carboxilo.

2.6.4 CLORACIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS

La cloración de aguas naturales donde haya presente algas, proteínas, péptidos y amino ácidos se caracteriza por su elevada demanda de cloro (L Hureiki, JP Crou E, B Legube, 1994). Por ejemplo la demanda de cloro para el triptófano, la tirosina, histidina y arginina oscila entre 8 y 16, mientras que el resto de amino ácidos libres oscila entre 2.5 y 6. En el caso de péptidos la demanda oscila alrededor de 20 y en proteínas puede alcanzar más 200.

Respecto a la formación de THMs de los 21 amino ácidos naturales son el triptófano y la tirosina los que originan la mayor formación de CHCl_3 con valores de 45.8 y 147 $\mu\text{g mg}^{-1}$. El resto de aminoácidos tienen una formación menor de 4.19 $\mu\text{g mg}^{-1}$. Respecto a la formación de HAAs existe una mayor variación en su formación dependiendo de la estructura del amino acido desde no HAAs detectables hasta 106 $\mu\text{g mg}^{-1}$, siendo el triptófano, la tirosina, la histidina, el acido aspartico y la asparagina los amino ácidos con valores más altos (HC Hong, MH Wong, L Y. 2009). Además la producción de TOX llega a ser de más de 500 μg de Cl por mg de carbono para el caso de la tirosina, triptófano e histidina. Hay que tener en cuenta que el valor bajo condiciones similares de los ácidos húmicos oscila entre 100 y 200 μg de Cl^- por mg de carbono.

Respecto a la formación de THMs en proteínas el valor de THMs tras 5 días de cloración (5 mg L^{-1} de sustrato, pH 7 y 20 °C) es de unos 110 $\mu\text{g L}^{-1}$, mientras que el TOX oscila alrededor de 250 μg de Cl^- por mg de carbono (JFE Scully, *et al.*, 1988).

2.6.5 VARIABLES QUE AFECTAN A LA FORMACIÓN DE THMs

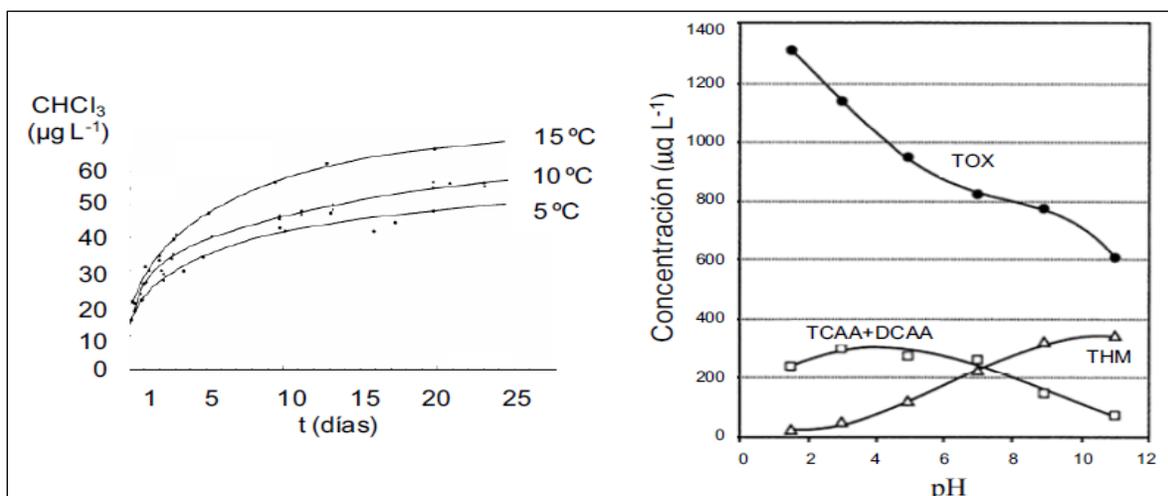
Los mecanismos exactos de formación de THMs a partir de la MON son, a día de hoy, todavía desconocidos (YF Xie, 2005). Sin embargo, se sabe que ciertas variables influyen en estos procesos y a continuación se comentan algunas de las variables más importantes que influyen en la formación de SPDs.

2.6.5.1 Tiempo de contacto, temperatura y pH

Aumentando el tiempo de contacto, la formación de THMs (Figura 2.8) y de HAAs, aumentan (CJ Peters, RJ Young, R Perry, 1980). Sin embargo, la concentración de otros SPDs como trihalocetonas, trihaloaldehidos y trihalonitrometanos disminuye con el tiempo como resultado del proceso de hidrolisis dando lugar, generalmente, a los correspondientes THMs. Esto indica que estos compuestos son intermedios en la formación de THMs, a su vez, tal y como se observa en la Figura 2.8 (a); conforme aumenta la temperatura aumenta la formación de CHCl_3 .

Respecto al pH, en la Figura 2.8 (b) se muestra cómo afecta dicha variable a la formación de SPDs en el proceso de cloración de ácidos húmicos a 10 °C (CJ Peters, RJ Young, R Perry, 1980). De manera general en las aguas naturales y en disoluciones de ácidos húmicos un incremento de pH da lugar a un aumento de la concentración de THMs, pero a un decrecimiento de los niveles de HAAs y otros SPDs halogenados (por ejemplo: trihalocetonas, trihaloacetoneitrilos, trihaloacetaldehidos, trihalonitrometanos y ácidos trihaloacéticos) incluyendo el carbono halógeno total.

Por ejemplo, el resorcinol, y de modo similar la 1,3 ciclohexanodiona, alcanza el máximo de producción de CHCl_3 alrededor de pH de 9 y a partir de este pH la curva es decreciente hasta 12. Por otra parte, el ácido 1,3,5-trihidroxibenzoico tiene un máximo de producción de CHCl_3 alrededor de pH 5 y decrece a partir de este valor alcanzando un mínimo a pH 12.



Influencia de la temperatura en la formación de CHCl_3 a partir de la cloración (8 mg L^{-1}) de ácidos húmicos (5 mg L^{-1}) a pH 8 (a).

Influencia del pH en la formación de CHCl_3 a partir ácidos húmicos (b)

Figura 2.8 (a, b). Influencia de la temperatura, el pH y el tiempo de contacto en la formación de SPDs

2.6.5.2 Concentración de cloro y TOC

De manera general, aumentando la concentración de MON y la dosis de cloro aumenta la concentración de SPDs.

2.6.6 REACCIONES DEL CLORO CON COMPUESTOS MODELO

Tras haber revisado las variables que influyen en el proceso de formación de THMs en los siguientes puntos se muestran los mecanismos propuestos para la formación de THMs a partir de compuestos modelo de la MON tras reacción con el cloro.

2.6.6.1 Reacción del haloformo

Entre las reacciones que producen THMs la llamada reacción del haloformo (Figura 2.9) es la que más veces se ha invocado como última reacción en la formación de THMs (RL Jolley *et al.*, 1980). Normalmente, se describe la reacción en base a una metil cetona como precursor orgánico. La primera etapa del proceso, la formación de un enol,

generalmente es la etapa limitante de velocidad. A continuación el enol sufre una halogenación rápida, con entrada del halógeno en el grupo metilo. La halogenación continua con etapas análogas hasta que el grupo metilo esta trihalogenado. La trihalocetona resultante posteriormente es atacada por un hidróxido para dar lugar una molécula de THM y el anión (la base conjugada) del ácido carboxílico.

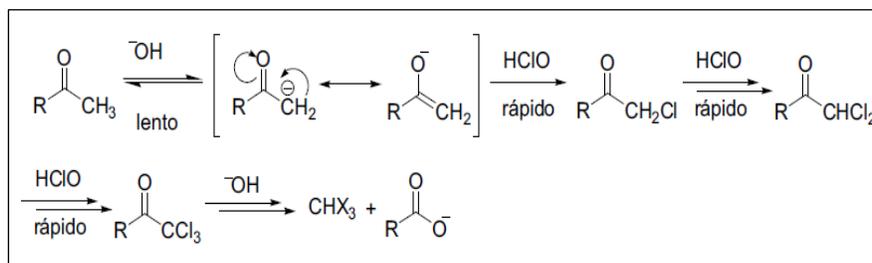


Figura 2.9 Mecanismo de la reacción del haloformo

2.6.6.2 Mecanismo de reacción de formación de THMs a partir de la halogenación de compuestos modelo Dihidroxiaromáticos de los ácidos húmicos

Uno de los mecanismos más estudiados ha sido la cloración de compuestos derivados de 1,3-dihidroxibencenos por producir este tipo de compuestos elevadas cantidades de THMs (RL Jolley *et al.*, 1980; JJ Rook, 1980). Entre todos destaca el propuesto por Boyce y Horning 1983 (Figura 2.10), el mecanismo está basado en la reacción del haloformo, incluye una serie de reacciones comenzando por sustitución electrofílica, seguida de apertura oxidativa del anillo aromático, adición y descarboxilación y en donde la reacción tiene lugar en el carbono activado no sustituido entre los dos grupos funcionales hidroxilos (SD Boyce, FJ Horning, 1983).

La confirmación de que los THMs se formaban principalmente en el sitio activado C₂ de 1,3-bencenodiolos se consiguió tras realizar una serie de experimentos de halogenación (con cloro y bromo) empleando resorcinol marcado isotópicamente. Estos resultados demostraron que el cloroformo y el bromoformo se producían casi exclusivamente por un camino de reacción mediante la ruptura C-C en la posición del C₂ de la estructura del anillo del precursor aromático que es el que resulta finalmente halogenado.

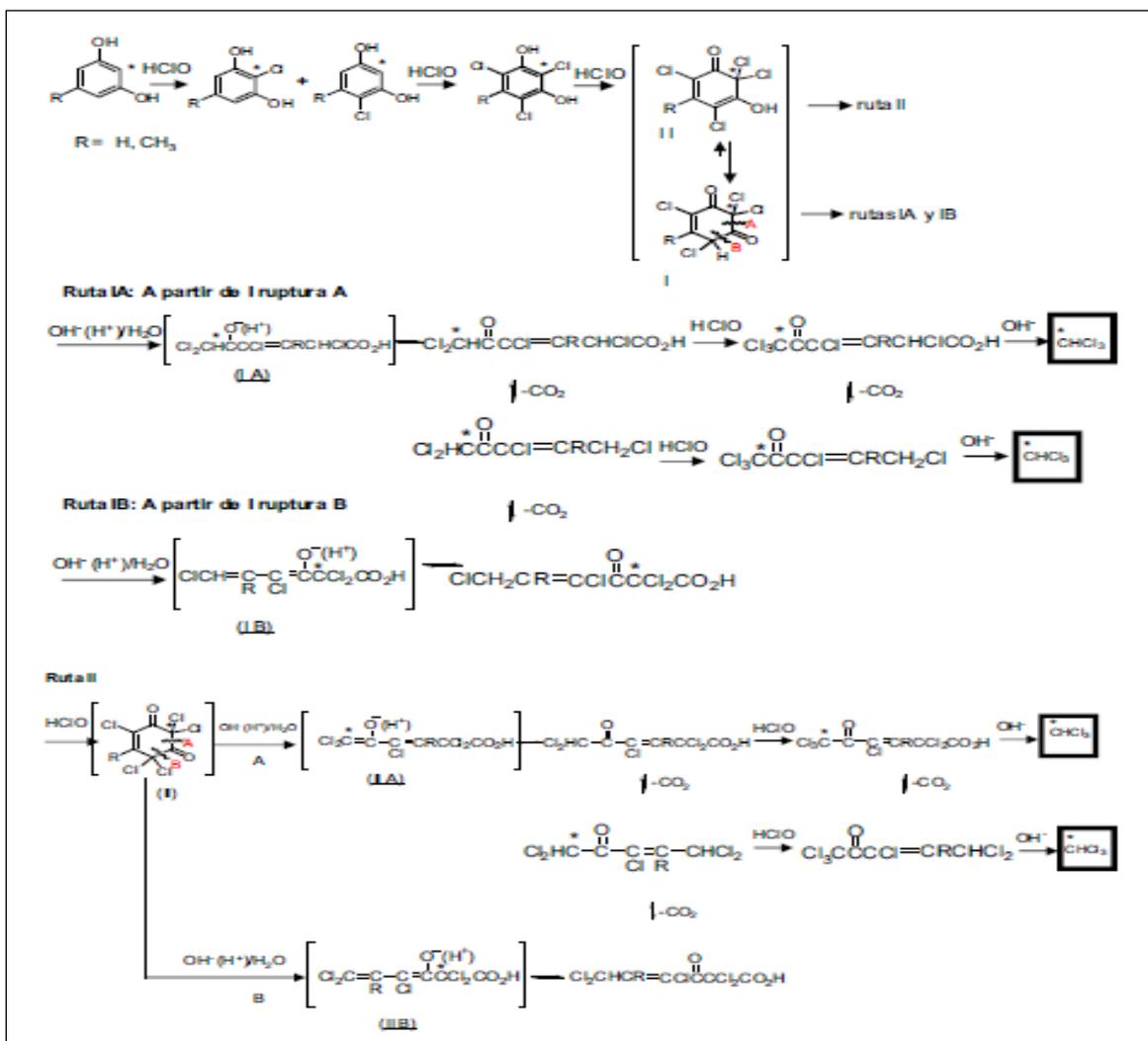


Figura 2.10 Mecanismo propuesto de reacción para la conversión de sustratos 1,3-dihidroxiaromaticos en CHCl₃. Los asteriscos indican los carbonos isotópicamente enriquecidos en ¹³C.

2.6.6.3 Mecanismo de formación de CHCl_3 a partir de citrato

El mecanismo propuesto para la reacción del cloro con citrato en disolución acuosa para dar cloroformo se indica en la Figura 2.11 (DH Suh, MS Abdel-Rahman, 1985).

La primera etapa de reacción es el ataque del HClO al hidrogeno alcohólico del citrato seguido por descarboxilación dando lugar ácido β -cetoglutarico (β -KG). El β -KG reacciona rápidamente con HClO a pH 7, dando lugar a una alta producción de CHCl_3 . Esta elevada reactividad del β -KG puede ser debida a la estabilidad del enol conjugado con grupos carboxilato disponibles además para enlazarse con el enol por puentes de hidrogeno. A partir de esta etapa el mecanismo de reacción entre el β -KG y el HClO puede ser similar al de cloración de cetonas catalizadas en medio acido, en el cual una forma enólica está directamente implicada en la etapa de cloración para formar cloro- β -KG.

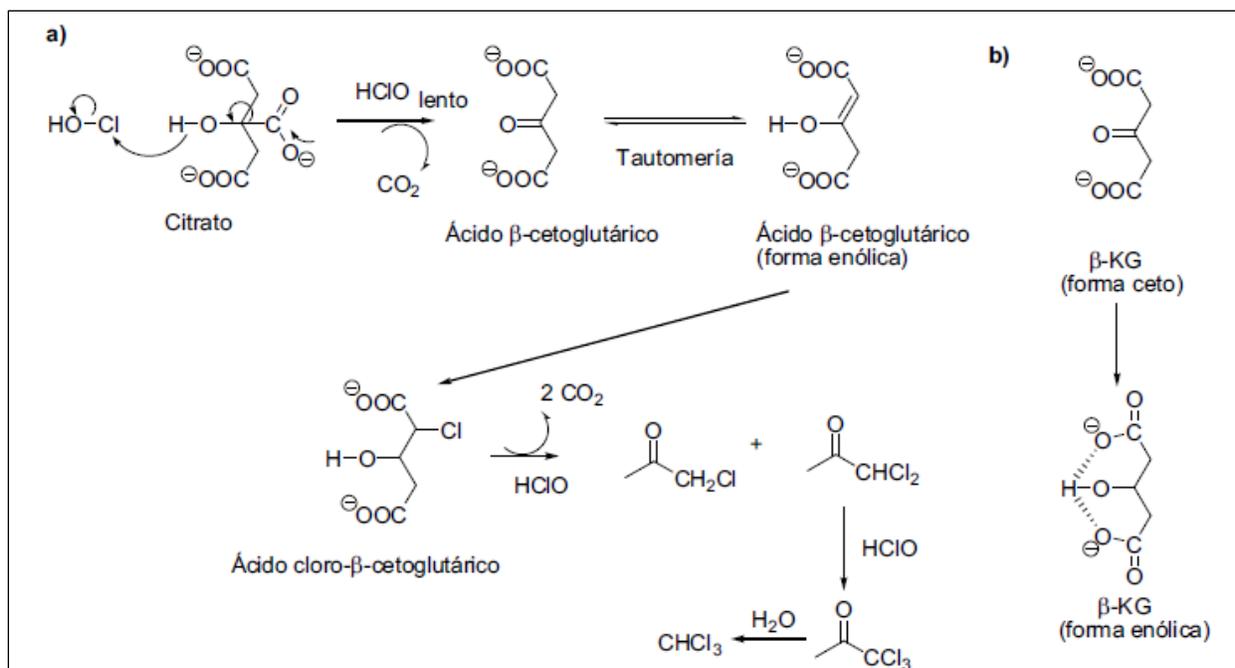


Figura 2.11 Mecanismo de reacción del citrato con cloro (a) y estructura del ácido β -cetoglutarico (β -KG) y su forma enólica (b).

2.6.6.4 Descomposición de HAAs para dar lugar a THMs.

Los trihaloacéticos (THAAs) constituyen una fracción molar importante del total de HAAs formados en la cloración de las sustancias húmicas o aguas naturales (GA Cowman, PC Singer, 1996). Los THAAs incluyen al ácido tricloro-, bromodicloro-, dibromocloro-, y tribromoacético (TCAA, BDCAA, DBCAA y TBAA). Es conocido que estos ácidos descomponen para dar THMs. La Figura 2.12 muestra los perfiles temporales de descomposición a pH 7 y 23 °C de algunos de estos ácidos THAA en agua pura.

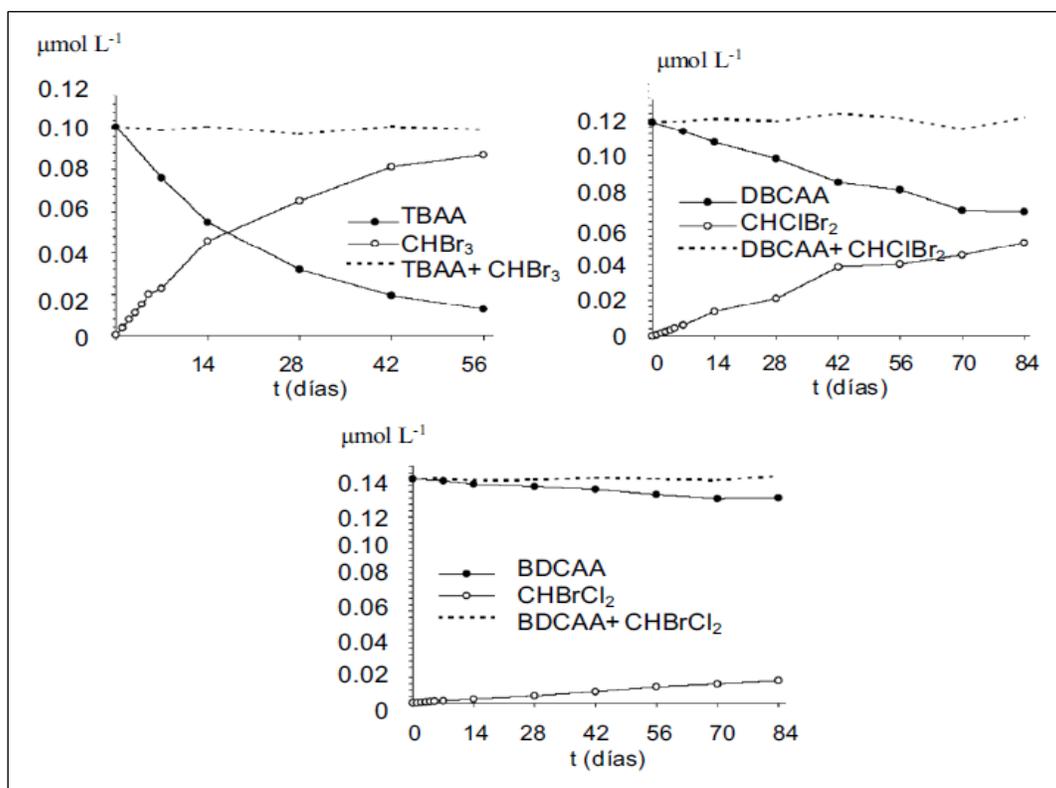


Figura 2.12 Descomposición de THAAs (30 $\mu\text{g L}^{-1}$) y formación de THMs en agua Milli-Q tamponada a pH 7 y 23 °C.

2.7 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA LIMITAR LA PRODUCCIÓN DE SPDs

2.7.1 INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es uno de los procesos de oxidación avanzada (POA) que consiste en la utilización de la parte más energética del espectro solar como es la radiación correspondiente al ultravioleta cercano (longitud de onda inferior a 400 nanómetros), un catalizador (semiconductor) en presencia de oxígeno. En estas circunstancias se generan radicales hidroxilo (OH°) que atacan cualquier sustancia orgánica (toxica o no) que se encuentre en el mismo medio, dando lugar a un energético procesos de oxidación cuyo resultado es una progresiva ruptura de enlaces hasta concluir en compuestos no tóxicos como el dióxido de carbono y el agua (Ollis. D.F 1991; Anderson, J.V *et al.*, 1991).

2.7.2 FUNDAMENTOS Y APLICACIÓN GENERAL

Los POA pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH°) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$), característica que lo hace de gran efectividad para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno; es decir, se generan radicales orgánicos libres (reacción 1), los cuales pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar peroxiradicales (reacción 2). Incluso pueden iniciarse reacciones de oxidación en serie que pueden conducir a la mineralización completa de los compuestos orgánicos (Tabla 2.7) (Gómez, L, 2000; Malato Rodríguez, *et al*, 2001; Marín S, 2002).

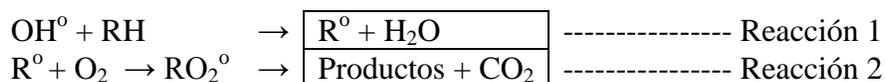


Tabla 2.7 Procesos de oxidación Avanzadas (POAs)

| Procesos de Oxidación Avanzadas (POAs) | |
|---|--|
| Procesos no foto químicos | Procesos foto químicos |
| Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻) | Oxidación en agua sub / y súper crítica |
| Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂) | Procesos foto químicos |
| Procesos Fenton (Fe ₂ ⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados | Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) |
| Oxidación electroquímica | UV/peróxido de hidrógeno |
| Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones | UV/O ₃ |
| Plasma no térmico | Foto-Fenton y relacionadas |
| Descarga electrohidráulica – Ultrasonido | Fotocatálisis heterogénea |

2.7.3 VENTAJAS DE LOS POAs son: (Gómez, L, 2000; Gil Pavas 2003; Liu, G., *et al* 2000)

- Capacidad 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).
- 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.
- Descomposición de los reactivos utilizados como oxidantes en productos inocuos.
- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.

- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de t el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

La oxidación avanzada se puede aplicar en: purificación del agua, desodorización, antibacterial, mantención fresca ambiental, tratamiento de VOCs, Antifogging, remoción de dioxinas.

2.7.4 PROCESO DE OXIDACIÓN AVANZADA POR MEDIO DE FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA (TiO₂/H₂O₂/UV)

2.7.4.1 Tecnología Fotocatálisis Heterogénea (FH)

La Fotocatálisis Heterogénea con TiO₂ (FH) pertenece al grupo de métodos de purificación de aguas conocidas como Procesos de Oxidación Avanzada. Se basa en las propiedades del TiO₂, un semiconductor que absorbe la componente UV del sol, y genera centros oxidantes altamente reactivos que promueven la transformación química de contaminantes (Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa, 2001).

Los atractivos de la tecnología son muchos: puede alimentarse con energía solar o con lámparas, destruye totalmente el contaminante orgánico, y emplea una sustancia barata,

reutilizable y no tóxica, el dióxido de titanio. Tiene la capacidad de eliminar compuestos orgánicos pero también inorgánicos tóxicos tales como cromo o arsénico, y destruye bacterias y virus con resultados alentadores (J. A. Ibáñez *et al*, 2003).

El semiconductor más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas para tratamiento de agua es el TiO₂ en ambiente aeróbico, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones:



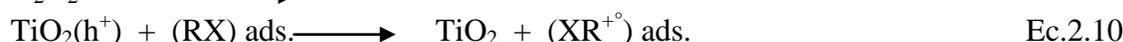
El dióxido de titanio es un metal del grupo 4B (metal en transición), el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre y se encuentra en la naturaleza en forma de ilmenita (FeTiO₃), rutilo (TiO₂ tetragonal), anatasa (TiO₂ tetragonal), brookita (TiO₂ rómbico), peroskita (CaTiO₃), esfena (CaTiSiO₅), y geikielita (MgTiO₃). El Ti posee 4 electrones de valencia siendo el Ti (IV) el estado de valencia más estable. Los Ti (II) y Ti (III) son oxidados fácilmente al estado tetravalente por agua, aire y otros agentes oxidantes. El titanio es capaz de expandir su grupo exterior de electrones y formar un gran número de compuestos al coordinarse con otras sustancias que tengan un átomo donante de electrones como oxígeno y azufre (Ullmann's, 1996). El dióxido de titanio absorbe longitudes de onda inferiores a 400 nm, es un compuesto no tóxico muy resistente al ataque químico y biológico, insoluble, estable térmicamente, abundante y relativamente económico (Gracia R. *et al*. 2000).

Aunque anatasa y rutilo son ambos tetragonales con el Ti octaédricamente enlazados a seis iones oxígeno, no son isomorfos. El número de moléculas de TiO₂ en la unidad celular son diferentes, en la anatasa contiene cuatro moléculas por unidad celular y el rutilo contiene dos. La estructura cristalina del TiO₂ más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental (Laguna C. W.A. 2004).

En la fotocatalisis heterogénea, se asume que el anión superóxido y el radical hidroxilo son especies primarias que se forman después de la fotogeneración de los pares hueco de un semiconductor catalítico en presencia de agua o aire (Oppenlander T. 2003).

El proceso inicia cuando se irradia el TiO₂ (anatasa de preferencia) a una longitud de onda inferior a 400 nm, entonces se genera un exceso de electrones (e⁻) en la banda de conducción (BC) y huecos positivos en (h⁺) en la banda de valencia (BV) (reacción 1)(Ver Figura 2.13 del Esquema del proceso fotocatalítico). En la superficie del TiO₂ los huecos reaccionan tanto con H₂O adsorbida como con grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilo (HO[•]) (reacción 2.2 y 2.3). Por su parte, los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxidos de hidrógeno (reacciones 2.4 y 2.5). Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno generan más radicales hidroxilo (reacciones 2.6, 2.7 y 2.8). En último término, el radical hidroxilo (HO[•]) generado provoca la completa mineralización de muchas sustancias orgánicas (reacción 2.9). Dependiendo del equilibrio de adsorción/desorción de un contaminante, la oxidación fotocatalítica de un sustrato orgánico adsorbido puede influir en la eficiencia de su degradación oxidativa (Gómez, L. *et al* 2000; Zhou H. y Smith D. W.2002).

Reacción



El modo de acción más aceptado para explicar la destrucción de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas es representado en la figura 2.13 Allí se puede notar que al iluminar el TiO₂ con luz ultravioleta, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido hacia la banda de conducción (BC), dejando un “hueco” positivo en la primera. Este hueco

reacciona con agua o iones hidróxido, produciendo el radical HO° que se encarga de oxidar la materia orgánica (R) o las bacterias presentes en el agua.

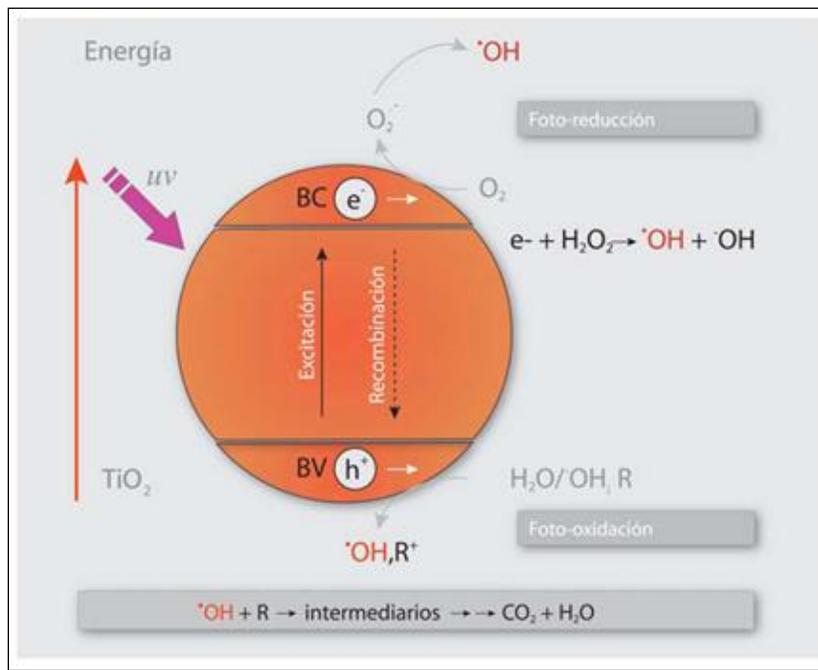


Figura 2.13 Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO_2 .

Debe tenerse en cuenta que la cantidad del catalizador TiO_2 utilizado en el POA puede influir en la eficiencia del mismo (dificultan la difusión de la luz UV), de ahí que la concentración empleada en muchos trabajos se encuentran entre 0.5 – 1 g/L (Gómez, L. *et al* 2000). El proceso fotocatalítico heterogéneo es una tecnología emergente y prometedora, lo que ha motivado su estudio tanto a escala de laboratorio como su aplicación real.

2.7.5 ESTUDIO DE FOTOCATALIZADORES EN FORMA DE POLVO E INMOVILIZADOS

A partir de 1972, año en que los investigadores japoneses Fujishima y Honda reportaron los primeros estudios en fotocatalisis con luz ultravioleta en agua utilizando un foto ánodo de dióxido de titanio, surgieron muchas otras investigaciones en esta área (Fujishima A, K.

Honda and S. Kikuchi, 1969; Fujishima Akira and Honda Kenichi, 1972). Los primeros en usar el TiO_2 para purificar agua fueron Frank y Bard (Frank A. and Bard, J, 1977).

La principal ventaja que presenta el TiO_2 para ser utilizado en fotocatalisis heterogénea, es que tiene un valor de banda de energía muy apropiada, esto es, tanto su banda de valencia como su banda de conducción poseen valores energéticos los cuales representan potenciales redox muy adecuados para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción, respectivamente, de una gran cantidad de compuestos químicos. El TiO_2 es más estable que otros materiales semiconductores en presencia de soluciones electrolíticas acuosas y es muy adecuado para llevar a cabo procesos fotocatalíticos ya que es estable a temperaturas ordinarias y no toxico (Ollis D.F. and Al-Ekabi H, 1993). El TiO_2 es relativamente insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos; solo el ácido sulfúrico y fluorhídrico, concentrados y calientes, disuelven el dióxido de titanio. Entre las desventajas que se han encontrado es que el TiO_2 no permite el uso de luz visible, por lo cual solo puede usar el 3-4 % de la radiación solar directa que cae sobre la superficie, por lo que se han intentado fabricar fotocatalizadores de dióxido de titanio de segunda generación, los cuales son fotosensibles no solo a la radiación UV sino también a la visible (Anpo M, 1997; Asahi R *et al*, 2001).

En la mayoría de investigaciones en fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador que más ha sido utilizado ha sido el TiO_2 en forma de polvo. En forma comercial, el que más ha sido utilizado ha sido el catalizador “*Degusta P-25*”, constituido por anatasa en un 80 % y 20 % de rutilio, y con un área superficial de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. El catalizador en forma de polvo presenta ciertas desventajas como lo es la dificultad de su recuperación una vez que el proceso fotocatalítico ha terminado, ya que en la mayoría de los casos el catalizador se desecha. Otra dificultad se presenta al tratar de caracterizar experimentalmente los polvos de TiO_2 por técnicas optoelectrónicas, lo cual resulta casi imposible.

La técnica sol-gel, permite preparar películas de óxidos metálicos y modificar sus características mediante el control de las condiciones del depósito. Factores como tipo de reactivo de Ti inicial, disolvente en la mezcla sol-gel, temperatura de secado y dopado con

trazas de otros metales parecen ser determinantes en la preparación de este fotocatalizador (Jiménez A. Gelover S, and Mondragón P, 2004; Xu Y; Zheng W; Liu W, 1999). La modificación de estos parámetros permite obtener depósitos con características específicas de tamaño de partícula, forma cristalina, microestructura y propiedades fotoelectroquímicas favorables.

En el caso de inmovilización del catalizador de TiO₂ sobre vidrio de silicato de boro, en este trabajo se manejan dos alternativas en la geometría del sustrato a utilizar, esto es, a) geometría plana y b) geometría cilíndrica. La geometría plana se utiliza principalmente para llevar a cabo la caracterización experimental del fotocatalizador de TiO₂ mientras que la geometría cilíndrica se utiliza en los procesos de degradación dado que se aprovecha tanto el área interior como exterior del cilindro.

2.7.6 DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES EN FUNCIÓN DE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN

Por lo general, la excitación del fotocatalizador con radiación solar a una concentración de un sol (*véase en tecnologías para fotocatálisis solar*) no es posible alcanzar una saturación en la fotogeneración de pares electrón-hueco. De acuerdo a lo reportado en la literatura, para concentradores de canal parabólico (CP), la concentración de contaminante degradado en función de la concentración de la radiación solar sigue una relación matemática que va como la raíz cuadrada de la intensidad, la cual representa una parábola que se abre hacia la derecha del eje vertical que pasa por el origen.

Para bajas concentraciones de radiación, menor de cinco soles, se encuentra una relación cercanamente lineal entre la tasa de degradación y la intensidad de la radiación; alrededor de los 5 soles se alcanza la mayor velocidad de la reacción de degradación. Este comportamiento es muy importante, ya que para un incremento de la radiación en este rango, la degradación del contaminante se incrementa linealmente.

Bahnemann, realizó estudios de degradación fotocatalítica de moléculas de cloroformo [CHCl_3] con TiO_2 , las cuales fueron sometidas a intensidades de luz que variaban en 5 órdenes de magnitud, demostrando que existe una correlación no lineal entre la tasa de degradación de cloroformo (dada en Moles sobre segundo) y la intensidad de la radiación (dada en Einstein sobre segundo), como se muestra en la figura 2.14, un Einstein de radiación es un Mol de fotones, 6.023×10^{24} fotones, esto quiere decir que cuando un Einstein es absorbido por un Mol, cada molécula absorbe un fotón.

Se ha mostrado que la fotocatalisis se vuelve bastante ineficiente desde el punto de vista energético cuando la intensidad de la radiación es demasiado alta (por arriba de los 15 soles). También se ha concluido que una menor concentración favorece la captación de radiación difusa.

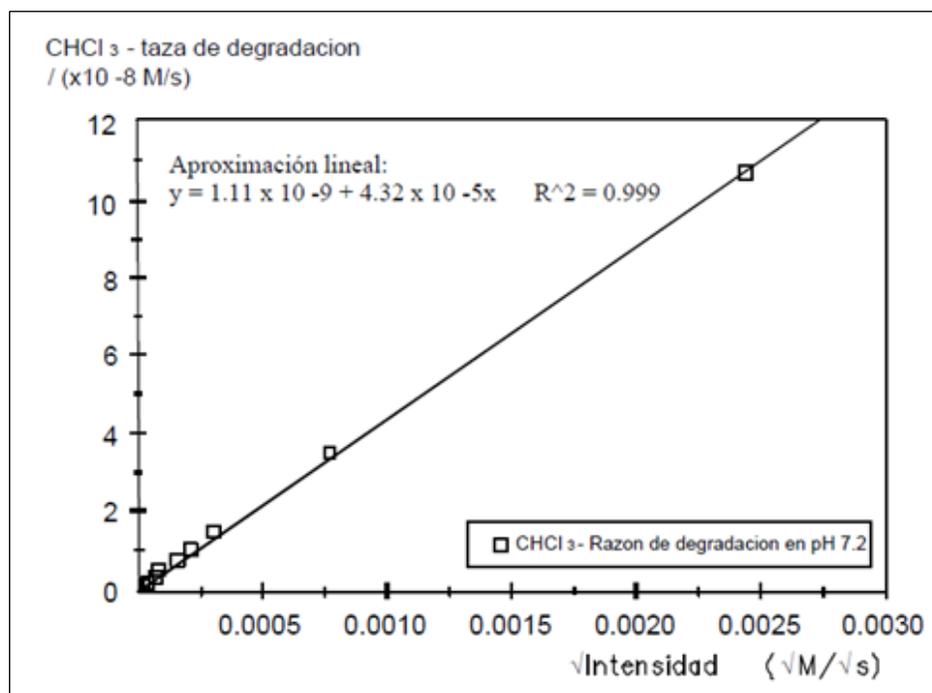


Figura 2.14 Degradación del CHCl_3 en función de la intensidad (Bahnemann D., Bockelmann D. and R, 1999)

2.8 TECNOLOGÍA PARA FOTOCATÁLISIS SOLAR

2.8.1 INTRODUCCIÓN

Las técnicas de fotocátalisis solar, consistentes en utilizar la energía solar para la degradación de los contaminantes son, por su economía en recursos energéticos y dados la ubicación geográfica en la que nos encontramos, con altos índices de radiación durante la mayor parte del año, procesos potencialmente interesantes que se encuentran en una fase incipiente de comercialización.

El proceso de fotocátalisis, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia orgánica y metales pesados disueltos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas.

2.8.2 RADIACIÓN SOLAR Y PRINCIPIOS BÁSICOS DE CONCENTRADORES SOLARES.

El sol es una esfera gaseosa que produce una enorme cantidad de energía, mediante la continua reacción termonuclear en su interior a temperaturas de varios millones de grados centígrados. La reacción nuclear básica en el interior del sol es la fusión en la cual cuatro protones (de hidrógeno) se combinan para formar un átomo de helio; como consecuencia de lo cual, la masa “perdida” se convierte en energía de radiación (energía en forma de ondas electromagnéticas), de acuerdo a la ecuación de Einstein. Una pequeña fracción de esta energía producida llega a la superficie de la tierra en forma de radiación electromagnética (Muhlia, A. y A. Leyva, 1999). La longitud de onda de la radiación solar, que transportan energía en forma de paquetes discretos llamados fotones, cubre un rango que va desde 250 a 5000 nm (0.250 a 5.000 μ m). La distribución espectral de su densidad de flujo es similar al que emite un cuerpo negro a una temperatura de 5800 °K, aunque el sol realmente no es un cuerpo negro perfecto.

De la radiación solar, que llega a la atmósfera de la tierra, una parte es reflejada hacia el espacio, una parte es absorbida por el vapor de agua y aire, y otra parte es dispersada por moléculas de aire, vapor de agua, aerosoles y partículas de polvo. La parte de la radiación solar que llega a la superficie de la tierra sin esencialmente ningún cambio de dirección se llama radiación directa (G_b). La radiación dispersada que llega a la superficie de la tierra de varias direcciones es la llamada radiación difusa (G_d). La radiación global es la suma de la radiación directa y difusa sobre una superficie horizontal (G_h), (Duffie, J. A. and Beckman W. A, 1978) como se muestra en la figura 2.15

La cantidad de energía solar radiante que cae sobre una superficie por unidad de área se denomina irradiancia (W/ m^2). Los dispositivos que captan la energía solar para su utilización en aplicaciones térmicas o fotoquímicas se les llama colectores, los cuales se clasifican en 2 tipos: sin concentración y con concentración solar.

G_b - Radiación directa, G_d - Radiación difusa, G_r - Radiación reflejada, G_h - Radiación global (irradiancia), z - Ángulo:

$$G_h = G_b \cos z + G_d \tag{Ec. 2.11}$$

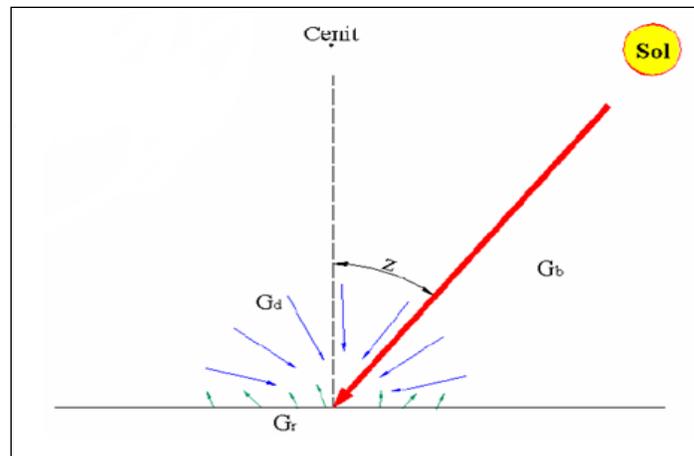


Figura 2.15 Radiación solar directa y difusa.

Un colector solar incluye un receptor y el concentrador. El receptor es el elemento donde la radiación es absorbida y convertida a alguna otra forma de energía, este incluye el

absorbedor, la cubierta y el aislamiento. El concentrador o también llamado sistema óptico es la parte del colector solar que refleja la radiación incidente sobre su superficie al receptor. La apertura del concentrador es el área a través de la cual la radiación solar entra al concentrador (Duffie, J. A. and Beckman W. A, 1978). En un colector solar la razón de concentración geométrica se define como la razón del área de apertura A_a entre el área del absorbedor o receptor A_r , como se muestra en la figura 2.16. Así, la razón de concentración geométrica CR (Concentration Ratio) es definida como:

$$CR = A_a / A_r \quad \text{Ec. 2.12}$$

Considerando el caso de un concentrador cilindro-parabólico CP:

$$A_a = A_0 \cdot L \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$A_r = \pi d \cdot L \quad \text{Ec. 2.14}$$

La razón de concentración geométrica es:

$$CR = \frac{A_0 \cdot L}{\pi \cdot d \cdot L} = \frac{A_0}{\pi \cdot d} \quad \text{Ec. 2.15}$$

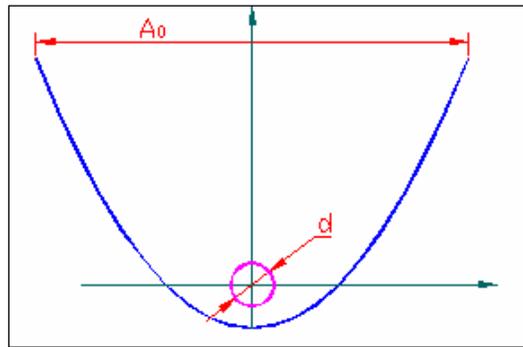


Figura 2.16 Definición de la razón de concentración en un CP.

La concentración se suele expresar en soles, por ejemplo cuando $CR = 2$ se dice que existe una concentración de 2 soles. De acuerdo con el nivel de concentración que alcanzan los concentradores solares se clasifican en (Winston R., 2001; Villafán Vidal H, 2005):

- Concentradores solares estacionarios: $CR \leq 2$ soles, y no necesitan de sistemas de seguimiento.
- Concentradores solares ajustables: en ellos $2 \leq CR \leq 10$; este tipo de sistemas de concentración son cuasi-estacionarios,

- Concentradores solares con seguimiento en un eje: en este tipo de sistemas se cumple $15 \leq CR \leq 35$.
- Concentradores solares con seguimiento en 2 ejes: en estos $50 \leq CR \leq 500$; los tipos más comunes son concentradores 2D de plato parabólico y lentes tipo fresnel.
- Receptor central: en estos $500 \leq CR \leq 1000$. El receptor central o torre de potencia central, fue propuesta por los soviéticos en los años 60.

2.8.3 CONCENTRADOR CILINDRO-PARABÓLICO.

Como se menciona en la introducción, los concentradores cilindro-parabólico están formados por un canal parabólico que concentra la radiación solar sobre un receptor que usualmente es tubular (cilíndrico) situado en el foco del canal parabólico (CP) (Rabl Ari, 1993). En el CP, toda la radiación incidente sobre la superficie en forma de parábola es reflejada hacia el receptor que se encuentra en el foco geométrico como mostrado en la figura 2.17 La ecuación de la parábola del CP en coordenadas cartesianas es:

$$y = \frac{x^2}{4f} \quad \text{Ec. 2.16}$$

En función de las coordenadas polares (ρ, β) : $X = \rho \sin \beta$ y $Y = -\rho \cos \beta$

En coordenadas polares la ecuación de la parábola resulta ser (f es la distancia focal).

$$\rho = \frac{2f}{1 + \cos \beta} \quad \text{Ec. 2.17}$$

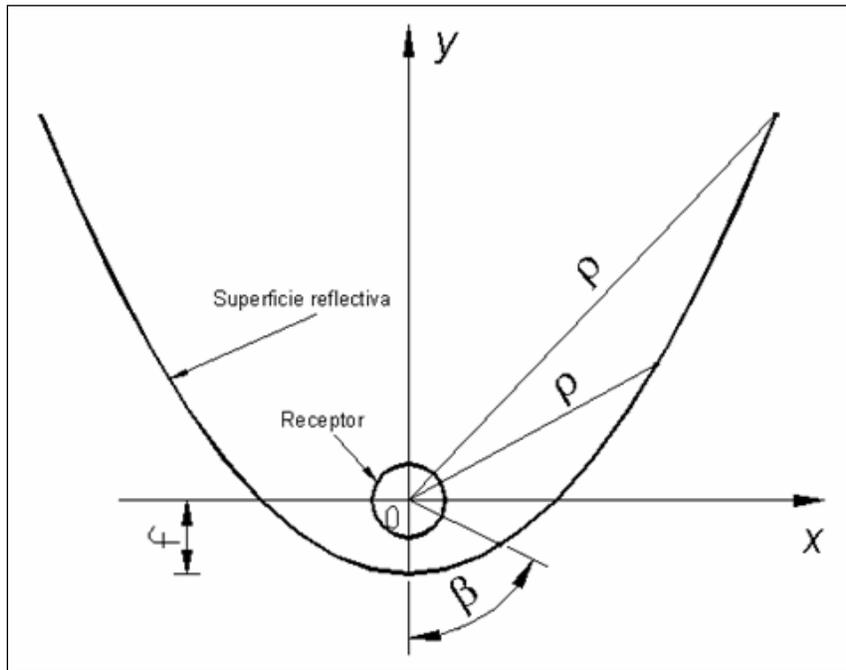


Figura 2.17 Concentrador cilindro-parabólico CP.

El colector solar cilindro-parabólico consta de una estructura que lo soporta; ésta estructura puede tener uno o dos motores para el seguimiento solar en 1 o 2 ejes, su propósito es que el área de apertura del CP sea siempre perpendicular a la radiación directa. Los CP con seguimiento en un solo eje tienen un grado de libertad, por lo que el tubo del reactor está situado en el mismo plano que el vector normal al plano de apertura y al vector de la radiación solar directa. Al ángulo formado por estos 2 vectores se llama ángulo de incidencia solar. El CP de seguimiento en 2 ejes consiste de una torreta la cual sostiene 2 o más colectores cilindro-parabólicos. La torreta tiene 2 motores uno para moverse en el ángulo azimutal y otro en la elevación de manera que el área de apertura se encuentra siempre perpendicular a la radiación solar directa, la figura 2.18 muestra un CP para el seguimiento del ángulo zenital y la figura 2.19, muestra un CP con seguimiento tanto en el ángulo zenital como en el azimutal.



Figura 2.18 Concentrador CP de un grado de libertad.



Figura 2.19 Concentrador CP de 2 grados de libertad.

2.8.4 CONCENTRADOR PARABÓLICO COMPUESTO.

Los primeros Concentradores Parabólico Compuesto (CPC) fueron desarrollados para experimentos en física de altas energías, de manera independiente, tanto en EUA⁹⁴ así como en la ex Unión Soviética por (Baranov, V.K and Melnikov, G.K, 1966). Cuando los CPC son diseñados con una razón de concentración de un sol, se tienen las mejores ópticas de baja concentración. La superficie reflectiva ya no cumple la función de concentrar la radiación si no de distribuirla más eficientemente en las paredes el receptor y de mejorar su eficiencia de captación.

Una propiedad característica básica de los CPC, es que cada uno de sus lados es una parábola cuyo eje tiene un ángulo θ_c (ángulo de media apertura) con respecto al eje vertical del CPC. Además, el foco de cada parábola está en el punto donde inicia la parábola opuesta en el CPC. Esta geometría permite que cualquier haz de radiación que entre por la apertura con un ángulo menor a θ_c sea reflejado al receptor en la base del concentrador, sin considerar los errores de superficie en el reflector.

En la figura 2.20 se observan los parámetros principales de un CPC con receptor plano, θ_c (ángulo de media apertura), d_a (longitud de la mitad de la apertura) y d_r (longitud de la

mitad del receptor), los cuales son empleados para determinar la concentración máxima del CPC.

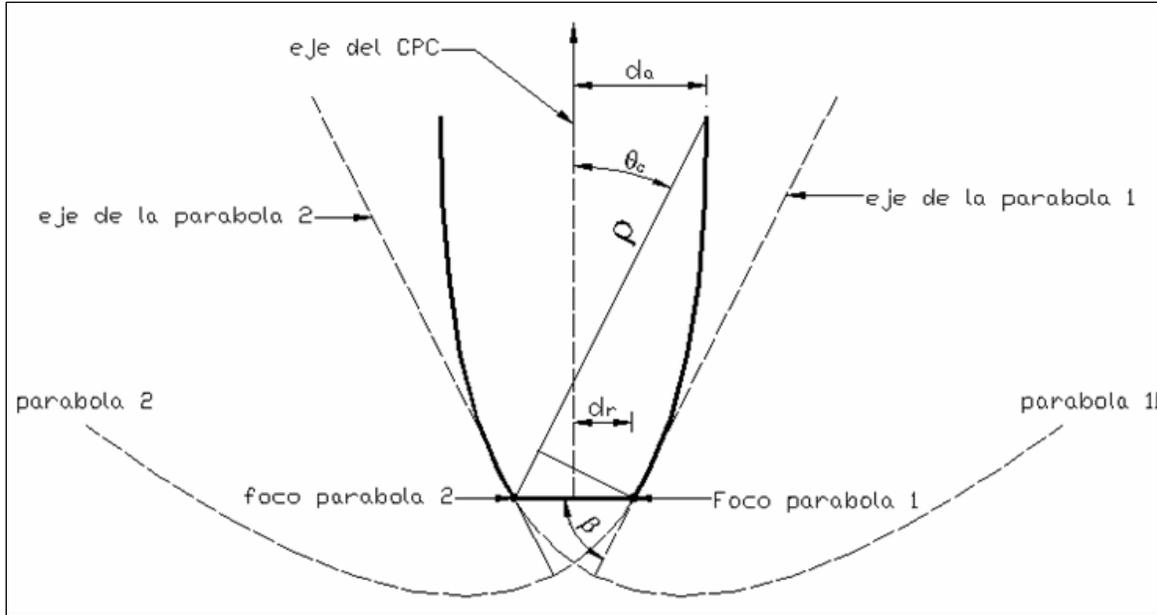


Figura 2.20 Geometría de un concentrador parabólico compuesto CPC con receptor plano.

Para el cálculo de la concentración de un CPC se sustituye en la ecuación de la parábola los valores de (x,y) en coordenadas polares.

$$-\rho \cos \beta = y = \frac{\rho^2 \text{sen}^2 \beta}{4f} \quad \text{Ec. 2.18}$$

$$\frac{\rho^2 \text{sen}^2 \beta}{4f} + \rho \cos \beta + (-f) = 0 \quad \text{Ec. 2.19}$$

De la formula general para resolver una ecuación de segundo orden:

$$\rho = \frac{-\cos \beta \pm \sqrt{\cos^2 \beta - 4 \frac{\text{sen}^2 \beta}{4f} (-f)}}{\frac{2 \text{sen}^2 \beta}{4f}} = \frac{(-\cos \beta \pm 1) 2f}{\text{sen}^2 \beta} \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$\rho = \frac{(1 - \cos \beta) 2f}{1 - \cos^2 \beta} = \frac{2f}{1 + \cos \beta} \quad \text{Ec. 2.21}$$

Para la parábola 1 del CPC tenemos:

$$\rho_1 = \frac{2f}{1 + \cos\beta} = 2d_r = \frac{2f}{1 + \cos(90 - \theta_c)} \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$d_r = \frac{f}{1 + \text{sen}\theta_c} \quad \text{Ec. 2.23}$$

donde d_r es la mitad de la longitud del receptor.

Para la parábola 2 se deduce:

$$\rho_2 = \frac{d_a + d_r}{\text{sen}\theta_c} = \frac{2f}{1 + \cos(180 - 2\theta_c)} \quad \text{Ec. 2.24}$$

donde d_a es la mitad de la longitud de la apertura. Dividiendo entre d_r se tiene:

$$\frac{d_a}{d_r} + \frac{d_r}{d_r} = \frac{2f \text{sen}\theta_c}{d_r(1 - \cos(2\theta_c))} \quad \text{Ec. 2.25}$$

De la identidad trigonométrica:

$$\cos(2\theta_c) = \cos^2\theta_c - \text{sen}^2\theta_c \quad \text{Ec. 2.26}$$

$$CR + 1 = \frac{2f \text{sen}\theta_c(1 + \text{sen}\theta_c)}{f(1 + \cos^2\theta_c + \text{sen}^2\theta_c)} = \frac{2 \text{sen}\theta_c(1 + \text{sen}\theta_c)}{2 \text{sen}^2\theta_c} = \frac{1}{\text{sen}\theta_c} + 1 \quad \text{Ec. 2.27}$$

Finalmente se obtiene que la concentración de un CPC es igual a (concentración al límite termodinámico).

$$CR_{max} = \frac{1}{\text{sen}\theta_c} \quad \text{Ec. 2.28}$$

2.8.5 CPC CON RECEPTOR TUBULAR.

Por cuestiones prácticas, en aplicaciones de fotoquímica solar y fototérmicas, los receptores deben ser cilíndricos (tubulares), debido a su capacidad para que un fluido de trabajo circule a través del receptor. Para ello el diseño del CPC fue adaptado para un receptor tubular (cilíndrico) tomando en cuenta que la óptica del concentrador (su superficie reflectiva) debe garantizar una absorción máxima de radiación en el receptor cilíndrico (Khonkar and AAM Sayigh, 1995). El CPC con receptor tubular está formado por 2

secciones distintas, una sección de involuta en la parte cercana al receptor y un segmento en forma de una parábola. Los concentradores CPC son estacionarios y captan tanto la radiación directa como una fracción de radiación difusa igual a $1/C$. Este tipo de concentrador garantiza que todo haz de luz que incida sobre el área de apertura con un ángulo de incidencia menor o igual al ángulo θ_c (ángulo de media apertura), será reflejado por la superficie reflectiva y se dirigirá a alguna parte del perímetro del receptor tubular. Los haces de luz que tengan un ángulo de incidencia mayor a θ_c serán reflejados al exterior, como es mostrado en la figura 2.21 es por ello que el ángulo θ_c o θ_{max} es uno de los principales parámetros de diseño.

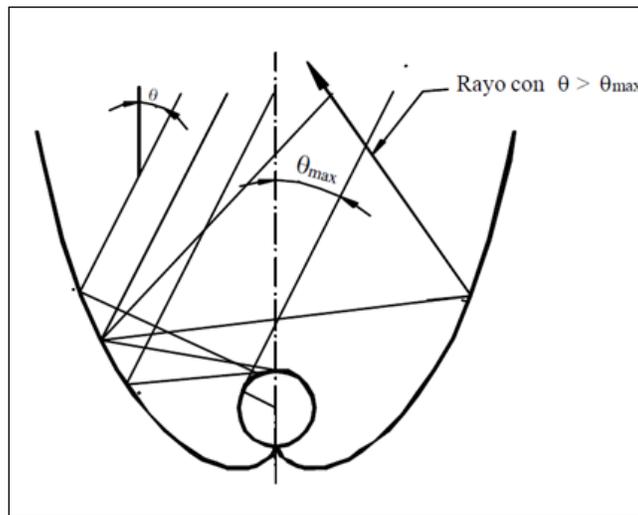


Figura 2.21 CPC de 2 soles con receptor tubular.

Debido a que los extremos superiores de las parábolas en un CPC son casi paralelos al eje vertical del concentrador, estos no contribuyen de manera relevante a la captación de energía, por esta razón, esta parte puede ser eliminada o truncada (Gordon JM. Rabl A, 1983). Al realizar un truncamiento adecuado se pierde el 10 % de la razón de concentración, sin embargo, se logra un ahorro hasta del 50 % de material.

La figura 2.22 muestra en detalle cada lado del CPC, el cual es una parábola, cuyo eje tiene un ángulo θ_c (ángulo de media apertura) con respecto al eje vertical del CPC (Rabl Ari, 1976). En la práctica, para diseñar un CPC es necesario conocer la magnitud de

concentración deseada, CR, a la cual se le añade un 10% para considerar un truncamiento. A partir del conocimiento de la concentración se calcula el ángulo de aceptación $\theta_c = \theta_{max}$:

$$\theta_{max} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1}{CR}\right) \quad \text{Ec. 2.29}$$

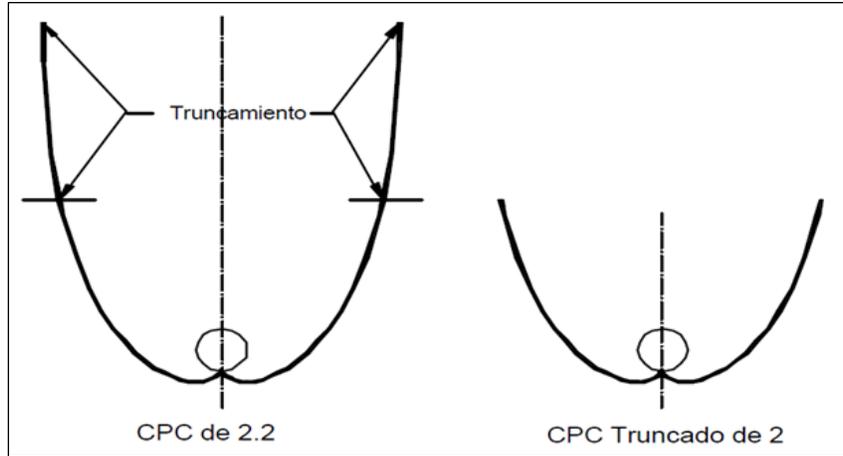


Figura 2.22 Truncamiento de un CPC

Las coordenadas de la involuta en el plano x, y están dadas en términos de las coordenadas polares r y φ como se muestra en la figura 2.23

$$x = r(\text{sen}\varphi - \varphi \text{cos}\varphi) \quad \text{Ec. 2.30}$$

$$y = -r(\varphi \text{sen}\varphi + \text{cos}\varphi) \quad \text{Ec. 2.31}$$

Donde:

$$0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} + \theta_{max} \quad \text{Ec. 2.32}$$

Por otra parte, la trayectoria parabólica está dada por las coordenadas x, y :

$$x = r(\text{sen}\varphi - A \text{cos}\varphi) \quad \text{Ec. 2.33}$$

$$y = -r(A \text{sen}\varphi + \text{cos}\varphi) \quad \text{Ec. 2.34}$$

Con

$$A = \frac{\frac{\pi}{2} + \theta_{max} + \varphi - \text{cos}(\varphi - \theta_{max})}{1 + \text{sen}(\varphi - \theta_{max})} \quad \text{Ec. 2.35}$$

Donde:

$$\frac{\pi}{2} + \theta_{max} \leq \varphi \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_{max}$$

Ec. 2.36

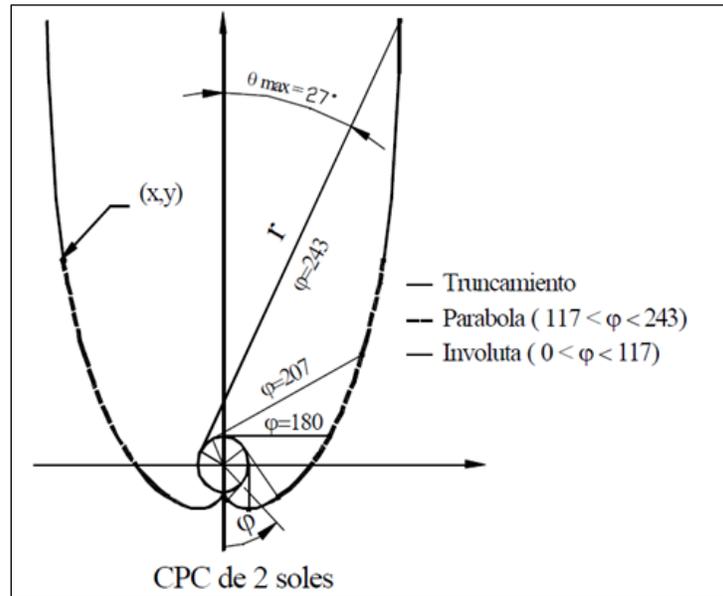


Figura 2.23 Diseño de un concentrador CPC de 2 soles

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para comprobar la disminución de adición de cloro al proceso de tratamientos de agua potable se ha trabajado con muestras sintéticas de ácidos húmicos comerciales para manejar diferentes concentraciones de materia orgánica que se podría encontrar en aguas naturales.

3.1.1 MUESTRAS SINTÉTICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS

Con el objetivo de tener una muestra lo más reproducible posible, se realizaron los ensayos sobre una muestra sintética preparada artificialmente a partir de ácidos húmicos (AH) comerciales (que permite fijar la concentración de carbón orgánico total (COT)), para simular la materia orgánica disuelta en el agua bruta que entra al proceso de tratamiento. Los ácidos húmicos comerciales proporcionan un modelo apropiado para la evaluación de los subproductos de desinfección formados en el tratamiento. La preparación de dichas muestras se describe a continuación:

Se preparó una disolución madre de ácidos húmicos:

- 1) Se disolvió 2 gramos de ácidos húmicos tipo comercial (marca Fluka Switzerland, calidad AG) en 6 ml de NaOH 1N y 94 mililitros de agua libre de materia orgánica natural y sales (Milli-Q).
- 2) Esta disolución se agitó en una placa magnética por 60 minutos para lograr una buena homogeneización de los ácidos húmicos.
- 3) Posteriormente se centrifugó durante 30 minutos a máxima velocidad en una centrífuga marca Sol-Bat modelo C-600.
- 4) La disolución se filtró por gravedad empleando filtro Millipore ($\varnothing \approx 45 \mu\text{m}$)
- 5) Finalmente se transfirió a una botella de vidrio ámbar que finalmente se guardó en frigorífico a 4°C (tiene una caducidad aproximadamente 6 meses). Con la

precipitación básica ($\text{pH} \geq 10$) se busca eliminar los metales que pudieran contener (Gracia *et al.*, 1996).

3.1.2 METODOLOGÍA ANALÍTICA

3.1.2.1 Parámetros Físico – Químicos

En la tabla 3.1 se presenta la metodología analítica utilizada en el análisis de los diferentes parámetros físico-químicos, para la caracterización de muestras sintéticas de ácidos húmicos.

Tabla 3.1 Parámetros físico-químicos y técnicas analíticas.

| Parámetro | Instrumentación |
|---------------------------|---|
| pH y Temperatura | pH-metro marca Hanna HI991003 |
| Conductividad | Medidor de Conductividad marca Hanna HI9033 |
| Turbiedad | Medidor de turbiedad marca Hach (Turbidímetro 2100 p) |
| Demanda de cloro | 5710-B Standard Methods |
| Cloro libre y cloro total | Test Kit HI 38020 marca Hach |
| Oxígeno disuelto | Medidor de Oxígeno marca Hanna HI9142 |
| COT | Espectrofotómetro marca Hach DR5000 |
| Acidez y alcalinidad | Standard Methods 2310 y 2320 |

a) Medición de pH y temperatura (°C)

Este parámetro se midió para ver la variación de la acidez cuando la muestra es degradada. Se utilizó un pH-metro marca Hanna modelo HI991003 el medidor de pH se calibro utilizando disoluciones tampón o soluciones estándares de pH 4.01 y 7.00.

b) Conductividad eléctrica (Ω)

En todos los ensayos se midió la conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$ o mS/cm) de forma directa con un equipo de conductividad marca Hanna modelo HI9033 con fundamento del método 2510 B del Standard Methods (Clesceri *et al.*, 1989).

c) Turbiedad

En todos los ensayos se determinó directamente la turbidez con un turbidímetro portátil LP 2100p, marca Hach, basado en el método 2130 B del Standard Methods (Clesceri *et al.*, 1989). Los valores de turbidez se reportan en FTU (Formazine Turbidity Unit) o NTU (Nephelometric Turbidity Unit), donde $1 \text{ FTU} = 1 \text{ NTU}$.

d) Medida de Cloro Libre (CL) y cloro total (CT)

Para cuantificar el cloro libre y el cloro total se empleó un fotómetro portátil, Test Kit HI 38020 marca Hach, que cuenta con un sistema óptico que permite lecturas de máxima exactitud y repetibilidad. El método empleado es una adaptación del método 4500-Cl G para agua potable del Standard Methods (Clesceri *et al.*, 1989).

e) Oxígeno disuelto

Se midió el oxígeno disuelto presente en las muestras se usó un medidor de oxígeno disuelto marca Hanna modelo HI9142, cuyo rango de medida fue de 0- 20 mg/L.

f) Medición del carbón orgánica total (COT)

Para cuantificar la materia orgánica (MO) presente en el agua se empleó un Analizador de Carbón Orgánico Total modelo DR5000 marca Hach del Standard Methods (Clesceri *et al.*, 1989).

3.1.3 ENSAYOS DE PREOXIDACIÓN CON CLORO

La importancia de este apartado es analizar el efecto que tiene el cloro en la etapa de preoxidación en relación con la eliminación de materia orgánica natural (MON) en diferentes concentraciones. En este apartado se describe la metodología seguida para la demanda de cloro.

3.1.3.1 Muestras

Se realizaron ensayos de cloración utilizando:

- Muestras sintéticas preparadas a partir de ácidos húmicos comerciales de COT inicial de 3-60 mg C/L, tal y como se detalla en el apartado 3.1.1 Las características propias correspondientes de las muestras utilizadas en cada experimentación, se incluyen en el apartado de resultados correspondientes.

3.1.3.2 Materiales y Reactivos

Materiales utilizados:

- Frasco con tapón de rosca o esmerilado de 330 ml.
- Vaso precipitado de: 1000 ml, 500mL, 100 ml.
- Frascos ámbar: 250 ml, 500 ml, 1000 ml.
- Pipetas manuales y semiautomáticas.
- Balanza analítica y granataria.
- Matraz enlermeyer de 500 ml.
- Agitador magnético.
- Parrilla eléctrica.
- Bureta de 50 ml.
- Vidrio de reloj
- Espátula.

Reactivo de cloración.

Se preparó mediante dilución 1:10 de hipoclorito sódico concentrado comercial (marca Hanna, solución 5% p/v químicamente puro). Se conservó en un frasco ámbar con tapón de rosca a 4°C. Este reactivo tiene una caducidad de una semana.

Tampón fosfato I.

En un matraz aforado de 1 litro se preparó mediante disolución de 68.1 gramos KH_2PO_4 (marca J.T Baker) y 11.7 g de NaOH (marca Fermont) y se aforó con agua destilada. Se conservó a 4°C en recipiente hermético, esta disolución caduca semanalmente.

Tiosulfato sódico 0.025 N

Se llevó a ebullición un litro de agua destilada y se deja enfriar. Y posteriormente se disolvió 6.21 gramos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (marca Fermont) y 0.02 gramos de CO_3Na (marca J.T Baker).

Almidón indicador.

Se mezcló uniformemente 2 gramos de almidón soluble (marca J.T Baker) y 10 mg de HgI_2 (conservante) con una pequeña cantidad de agua, posteriormente se añadió lentamente la suspensión a un litro de agua en ebullición. Se continuó la ebullición hasta que la solución obtuvo un aspecto claro. Se enfrió y transfirió a una botella con tapón de vidrio. Como conservante se puede utilizar 1.23 gramos de ácido salicílico por litro de disolución. Esta mezcla debe conservarse a 4°C y caduca mensualmente.

3.1.3.3 Procedimiento general de ensayo

La preoxidación se realizó mediante adición de hipoclorito sódico utilizando dosis correspondientes a la demanda de cloro de cada muestra.

Cálculo de la demanda de cloro

Para llevar a cabo el cálculo de la demanda de cloro se utilizó el método 5710 B del método estándar normalizado (Clesceri *et al.*, 1989). Todos los experimentos se realizaron por triplicados y siempre acompañados por sus respectivos testigos. A continuación se describen los procedimientos empleados:

La demanda de cloro de la muestra se calculó, adicionando un exceso de cloro (D_o) al agua que va a ser tratada y calculando el cloro residual (R), no consumido, después de un mínimo de 4 horas. La diferencia entre $D_o - R$ es la demanda de cloro (DC), y se expresa en $mg Cl_2/L$ (ecuación 3.1):

$$DC = D_o - R \qquad \text{Ec. (3.1)}$$

Para la determinación de D_o y R se utilizó el método volumétrico de determinación de cloro, método normalizado para concentraciones superiores a $5 mg Cl_2/L$.

En un frasco con tapón de teflón se añadieron 5 ml de reactivo de cloración, 5 ml de tampón fosfato I y se llenó hasta rebose con el agua que se desea clorar (muestra sintética o natural) y posteriormente se almacena durante por lo menos 4 horas a $25^\circ C$, en la oscuridad.

Para conocer con exactitud la cantidad de cloro adicionada a la muestra (D_o) se procedió de la forma siguiente: en un frasco de vidrio con tapón de teflón se añadieron 5 ml del reactivo de cloración y se lleno hasta rebose con agua destilada.

Del contenido de este frasco, se valoro 100 ml con tiosulfato sódico 0.025 N, utilizando almidón como indicador. Para la valoración se añadió en un matraz enlarmeyer de 100 ml del contenido del frasco más 5 ml de ácido acético (marca J.T Baker, al 80% v/v, para análisis), un gramos de IK (marca J.T Baker), 2 ml de almidón y posteriormente se valoro con tiosulfato sódico 0.025 N hasta la desaparición total del color. La dosis de cloro suministrada a la muestra problema en mg.Cl₂/L (Do) se calcula como:

$$Do = Vv N(35.5) \frac{1000}{V_m} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

Donde: Vv es el volumen de agente valorante consumido en la valoración; N es la normalidad del tiosulfato y Vm el volumen de muestra valorada.

Por otro lado, pasadas las 4 horas mínimas tras haber realizado la cloración de la muestra inicial, se calcula la cantidad de cloro residual (R) presente en esta muestra mediante valoración con tiosulfato sódico 0.025, utilizando almidón como indicador.

Para la valoración se añaden en el enlarmeyer 100 ml del contenido del frasco, 5 ml de ácido acético (J.T Baker, al 80% v/v) y 1 gramo de IK (marca J.T Baker), 2 ml de almidón (marca J.T Baker) y se valora con tiosulfato hasta la desaparición total del color.

La concentración de cloro no consumida mg.Cl₂/L (R) se calcula de la forma siguiente:

$$R = Vv N(35.5) \frac{1000}{V_m} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Donde: Vv es el volumen de agente valorante consumido en la valoración; N es la normalidad del tiosulfato y Vm es el volumen de muestra valorada.

Parámetros indicadores de la eficacia del tratamiento

Se consideran parámetros indicadores de la eficacia del tratamiento los siguientes:
Parámetros físico-químicos: pH, temperatura, Conductividad, Turbiedad, Cloro libre, cloro

total, acidez y alcalinidad, oxígeno disuelto y Carbono Orgánico Total. Su determinación se realizó tal y como se detalla en la sección de metodología analítica.

3.1.4 ENSAYOS FOTOCATALÍTICOS

En los procesos de potabilización del agua, se puede evitar la formación de subproductos no deseados, como los THMs, eliminando la materia orgánica natural precursora de su formación. De este modo, la aplicación de cloro en etapas posteriores no da lugar a la formación de THMs, o al menos, la cantidad generada es mucho menor; esto se puede lograr aplicando procesos de oxidación avanzada, básicamente el proceso fotocatalítico. En esta sección se abordan los siguientes puntos: fuente de luz, catalizadores y soportes, ensayos de preoxidación con POA.

3.1.4.1 Fuente de Luz

Todo proceso fotocatalítico, necesita de una fuente de energía; para ello se presentan dos alternativas: una lámpara UV como fuente luminosa o el utilizar la radiación solar, la cual es un recurso renovable, ilimitado y no contaminante. El utilizar la radiación solar para este tipo de fines, constituye el desarrollo de toda una tecnología, la cual implica la evaluación del recurso, la construcción y optimización de dispositivos de concentración de la radiación. En un principio se utilizaron los colectores cilíndrico-parabólico, dispositivos descritos más adelante, los cuales presentan dos desventajas principales: la necesidad de complejos sistemas de seguimiento, debido a que el colector debe de seguir la trayectoria aparente del sol y la segunda, la pérdida de radiación difusa en altas concentraciones. La radiación difusa en la región UV, la cual también activa las reacciones fotocatalíticas, representa el 50 % de la radiación ultra-violeta que llega a la superficie del colector.

Con el propósito de evitar la pérdida por radiación difusa, se pensó en utilizar otros tipos de dispositivos de concentración solar, los llamados concentradores parabólico-compuestos, CPC, dispositivos no formadores de imagen desarrollados para experimentos en física de altas energías, pero que en 1979 Winston y Welford sugirieron para concentrar la radiación

solar mediante dispositivos que fueran estáticos. Las investigaciones en fotocatalisis heterogénea utilizando radiación solar como fuente de excitación indujeron a cambiar los concentradores CP por los CPC, debido a que estos últimos no presentaban los inconvenientes de contar con un sistema de seguimiento y además podrían ser utilizados para trabajar a bajas concentraciones radiactivas.

Catalizadores y soportes

Los metales de transición se usan como catalizadores en multitud de reacciones porque tienen los electrones de la última capa sin completar y estos son fácilmente movibles. Los orbitales “d” pueden interaccionar con los orbitales “s” y “p” y producir una gran concentración de niveles de baja energía y huecos electrónicos que son ideales para la catálisis, debido a la multiplicidad de estos electrones “degenerados”². En los procesos de oxidación avanzada se ha comprobado que el TiO₂ es uno de los catalizadores más estudiados y favorables para dicho proceso, pero que muchas veces pueden estar soportados sobre algún material como la atapulgita, zeolita, silicagel, óxido de aluminio, etc. A continuación se describen los siguientes puntos correspondientes al estudio de catalizadores y soportes.

Optimización de la cantidad de TiO₂

En primer lugar, se optimiza la cantidad de TiO₂ a utilizar en los procesos. Para ello, se lleva a cabo una serie de experimentos sobre muestras sintéticas de ácidos húmicos modificando la cantidad del catalizador y manteniendo constante las de más variables, tal como se muestra en la tabla 4.2. En este trabajo se consideran variables influyentes: el catalizador TiO₂ (mg/L), el tiempo de reacción (minutos), la concentración de peróxido de hidrógeno (Molar) y la presencia o no de radiación. Estos ensayos se realizaron en el departamento de Ingeniería Química y Tecnológica de Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza como producto de la estancia del Dr. Alfonso Canche en donde se llevo a cabo los ensayos de optimización, la cual cuenta con los instrumentos deseados para los estudios. Los datos coinciden con las recomendaciones de Canche (2008).

Determinación de la fase activa

En este trabajo se utilizó el dióxido de titanio comercial TiO₂ (J.T Baker), en polvo blanco (anatasa).

3.1.4.2 Ensayos de preoxidación con POA

Muestra

Para la realización de esta parte experimental se utilizaron muestras sintéticas de ácidos húmicos.

Material, reactivos e instrumentación

- Colector Solar CPC
- Medidor cloro libre y cloro total, CN-66, marca HACH, Instruments.
- Dióxido de titanio anatasa (marca J.T Baker).
- H₂O₂ marca J.T Baker.
- Turbidímetro portátil LP 2100p, marca HACH, Instruments.
- Analizador COT, Espectrofotómetro modelo DR 5000 marca Hach
- pH-Meter, modelo HI991003 marca HANNAH, Instruments.
- Varilla “Test Peróxido” marca Merckoquant.
- Conductímetro, modelo HI9033 marca HANNAH, Instruments.
- Muestra sintética de ácidos húmicos.
- Filtros Millipore 045 µm.
- Reactivos de cloración.
- Agitador magnético.
- Viales de 20 ml.
- Agua Milli-Q.

Procedimiento general de POA

Muestra. Se utilizaron muestras sintéticas de ácidos húmicos de concentración inicial de 3 a 50 mg/L de COT.

Las muestras se sometieron a ensayos fotocatalíticos basados en tratamientos con $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Las variables estudiadas son:

- TiO_2 : 1 g/L.
- H_2O_2 : 0.02molar
- Luz: Luz Solar
- Tiempo de tratamiento: 90 minutos.

En este trabajo los experimentos se realizaron por duplicado y a veces por triplicado con el objeto de confirmar los resultados y para sacar promedios. Todos los experimentos se efectuaron con su respectiva muestra testigo (muestra sometida a las mismas condiciones de operación, pero sin reactivos H_2O_2 y TiO_2) con el fin de cuantificar la eficiencia del proceso fotocatalítico y no considerar de esta forma pérdidas por volatilización ni adsorción.

Los parámetros que se midieron para llevar a cabo el seguimiento de las reacciones han sido: COT, pH, conductividad, turbidez, temperatura, demanda de cloro, cloro libre y total, concentración de peróxido de hidrógeno, acidez y alcalinidad.

En general el proceso POA es introducir al colector solar 1 litro de agua de ácidos húmicos con la concentración deseada, después se le agrega 1 gr de TiO_2 y .02 molar de H_2O_2 , se deja 90 minutos a la luz solar y se mantiene aireado con bombas de pecera al término de este tiempo se extrae del colector el agua tratada y se procesa a realizar los análisis correspondientes que ya se han mencionado anteriormente.

3.2 EL COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC).

3.2.1 DISEÑO DE CONCENTRADORES CPC

En la actualidad los concentradores solares CPC para aplicaciones fotocatalíticas han sido diseñados con una concentración solar de 1 sol y en ellos, más que concentrar la radiación solar, lo que se busca es alcanzar una mejor distribución de la misma. Los CPC son capaces de captar tanto la radiación directa como difusa. Debido a su baja concentración, no necesitan de sistemas de seguimiento aparente del sol, sin embargo, la intensidad de la radiación concentrada con un CPC de 1 sol no es suficiente para excitar completamente el fotocatalizador de TiO_2 . Es decir, durante la excitación del fotocatalizador con radiación de un sol de concentración, no se logra alcanzar una saturación en la concentración de pares electrón-hueco fotogenerados. En la literatura uno encuentra que la concentración de contaminante degradado en función de la concentración de la radiación solar sigue una relación matemática que va como la raíz cuadrada de la intensidad de radiación concentrada, la cual representa una parábola que se abre hacia la derecha del eje vertical (Román, 2001; Bahnemann *et al*, 1991; Okamoto *et al*, 1985). Un hallazgo importante es que para bajas concentraciones de radiación, menores de 5 soles, se encuentra una relación cercanamente lineal entre la tasa de degradación y la intensidad de la radiación y, por arriba de los 5 soles, la velocidad de la reacción de degradación se incrementa muy poco. Este comportamiento es muy importante, ya que incrementando la concentración de la radiación en este rango (1-5 soles), la cantidad de contaminante degradado se incrementa linealmente.

El diseño del CPC se realizó para una razón de concentración de un sol. El CPC está formado por una sección de involuta en la parte cercana al receptor y un segmento formado por una parábola en los extremos. Para un CPC equipado con un receptor tubular, los principales parámetros de diseño son el radio del receptor, el ángulo de media apertura llamado θ_c , y la concentración solar deseada CR. A la concentración solar deseada se debe añadir un 10% por efectos del truncamiento, por medio del cual se logra un ahorro del 50 %

de material y se pierde el 10 % de la concentración. El ángulo de mediana apertura es determinado con base en esta última concentración.

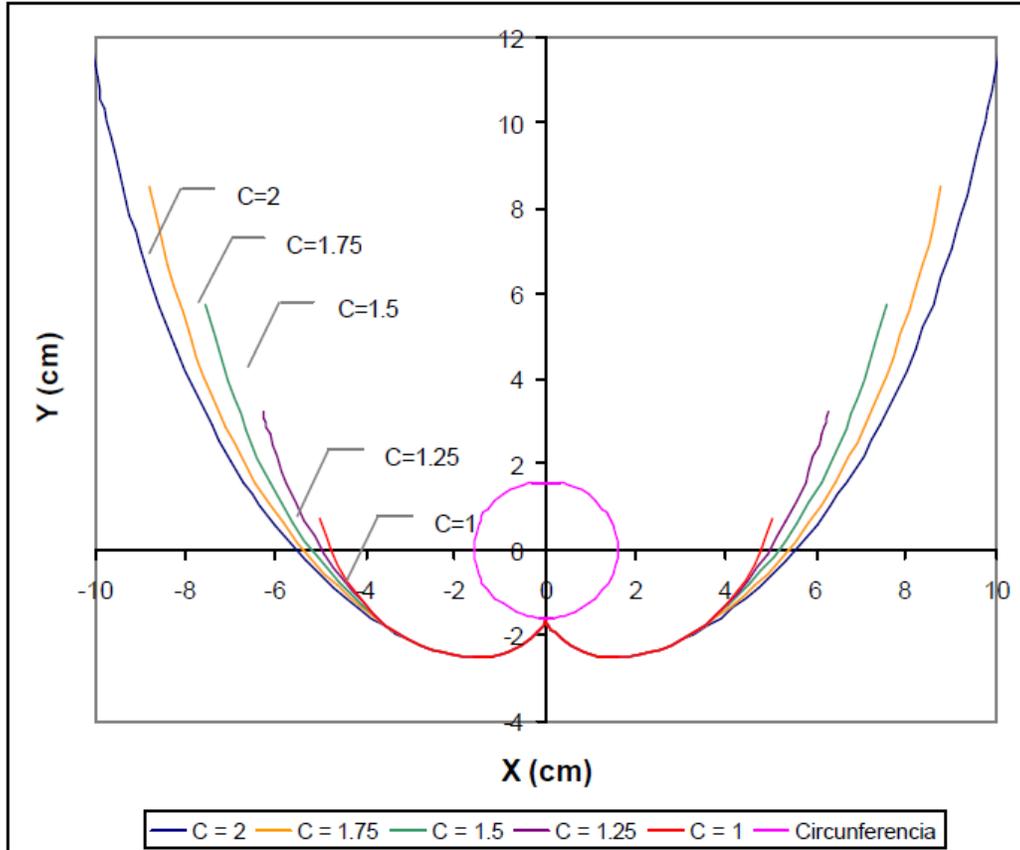


Figura3.1 Diseño matemático de CPC de 1, 1.25, 1.5, 1.75 y 2 soles, los cuales incluyen un receptor tubular de 3.2 cm de diámetro exterior. La de color rojo es la de 1 sol es con el que trabajamos.

La figura 3.1 muestra en forma de gráfica el diseño matemático de un corte transversal para cada uno de los CPC con concentraciones de 1.0, 1.25, 1.5, 1.75 y 2.0 soles, respectivamente, y para un diámetro de receptor de 3.2 cm. En la gráfica los CPC ya han sido truncados.

3.2.2 Construcción y fabricación del concentrador CPC.

En un principio, la construcción del CPC estuvo enfocada a la realización de los moldes para que tuvieran la forma de arco, se analizaron diversos materiales y se llegó a la conclusión que la mejor opción era la utilización de plantillas de madera. La construcción de dicha forma estuvo a cargo del Dr. Alfonzo Canche; las plantillas, se aseguraron a una base hecha de madera, con un tubo de plástico PVC de uso hidráulico de 5 pulgadas, partido por mitad, se formó el arco fijando en las plantillas o los moldes de madera. Posteriormente la superficie del arco fue cubierta con un polarizado de alta reflectividad como se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2 Prototipo del Colector Parabólico Compuesto CPC

Una de las ventajas de los CPC al ser de un tipo de no imagen, es que permite cierto margen de error en la forma del arco sin menoscabo en su funcionamiento.

3.2.3 Descripción y operación del CPC.

En el CPC, el reactor fotocatalítico de manera independiente está conectado en un circuito cerrado por donde circula la solución contaminada. El circuito está constituido por el tubo del fotorreactor (tubo de vidrio de 3.2 cm de diámetro exterior por 3 mm de pared) situado en el receptor de cada CPC, una tubería de PVC comercial de ½" y 1" de diámetro y un

depósito de reserva (un vaso de precipitado de 3 lt), donde se deposita la solución contaminada. Para sellar la unión de la tubería de PVC de 1" con el tubo de reactor, se empleó un O-ring de neopreno comercial de 1" de diámetro exterior. Para llevar a cabo la circulación del fluido contaminado se utiliza una bomba aireadora de 1 canal, la aireación se mantiene constante.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO 4

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y detallan los principales resultados obtenidos durante la experimentación llevada al cabo en este trabajo. Se incluyen los relativos al efecto que genera la cloración de aguas con sustancias húmicas. Los resultados mostrados en este capítulo son únicamente un resumen de la experiencia llevada a cabo. Además, en todos los casos los experimentos se han repetido por triplicado, con el fin de poner a punto las técnicas analíticas y demostrar la veracidad de los resultados. Por último se analizan las ventajas que pudiera representar la aplicación de un tratamiento basado en procesos de oxidación avanzada para degradar o eliminar materia orgánica medidos en términos de COT mg/l.

Debido a que no se obtuvieron tantos datos para hacer la cinética se optó que con los 3 datos que se obtuvieron por repetitivo fueron suficientes para obtener el promedio y estos son los datos mostrados en las tablas de este capítulo.

4.2 ENSAYOS DE PREOXIDACIÓN CON CLORO

El agua clorada, que está destinada al consumo humano debe tener un proceso fundamental, para que tenga una garantía y calidad para el consumo de esta. Por otro lado, la concentración de cloro necesaria en la cloración depende de varios factores entre los que destaca la concentración de la materia orgánica presente (Rincón y Pulgarin, 2003; Darren *et al.*, 2003; Rincón y Pulgarin, 2007).

4.2.1 Caracterización de las muestras sintéticas de Ácidos Húmicos Comerciales.

Se realizaron ensayos con concentración de 1, 2, 4, 6, 8, 10 ml/L de muestras sintéticas de ácidos húmicos (AH) con pH alrededor de 7.

La tabla 4.1, resume los resultados de caracterización de las muestras sintéticas de ácidos húmicos empleadas. Tal y como se observa, las muestras difieren en el COT y en la turbidez que presentan. La figura 4.1, muestra la demanda de cloro (DC) de todas las muestras estudiadas.

Tabla 4.1 Caracterización de las concentraciones de muestra sintética de A.H de las concentraciones de 1^a a 10^a ml de MSAH

| Parámetros Globales | Rango |
|----------------------------|--------------|
| COT (mg/l) | 3 - 58.2 |
| pH | 7.93 - 8.28 |
| Conductividad (μS/cm) | 037 - 124 |
| Turbiedad (NTU) | 3.77 - 18.4 |

4.2.2 Demanda de cloro

Al seleccionar una concentración de COT en las muestras sintéticas de ácidos húmicos es importante conocer su comportamiento, sus requerimientos en cuanto a dosis de oxidante. La figura 4.1 muestra las demandas de cloro (CD) con concentraciones de 1, 2, 4, 6, 8, 10 ml/L de muestras sintéticas de ácidos húmicos aforados a un litro, y una recta de ajuste lineal para los cinco primeros valores (COT de 1 a 30).

Se puede afirmar que la demanda de cloro de la muestra incrementa cuanto mayor es el COT de la muestra. El comportamiento hasta un COT de 30 mg/L es lineal con un coeficiente de regresión de 0.917.

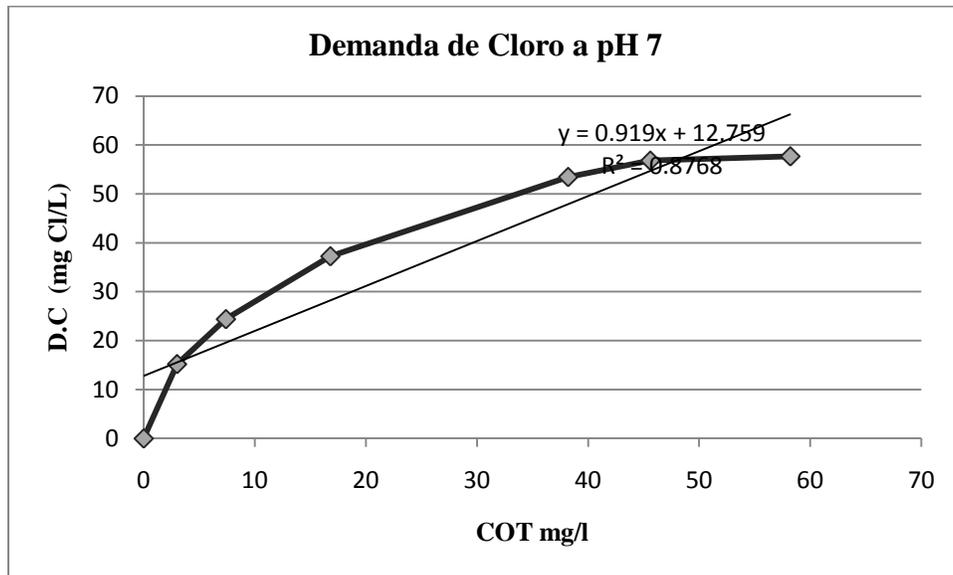


Figura 4.1 DC en función del COT en muestras sintéticas de AH.

Por otra parte el pH y el COT no sufren modificación alguna tras el tratamiento. Se observa en la figura 4.1 que la dependencia con el COT es lineal, a pequeñas concentraciones, lo cual está en relación con la ley de Beer-Lambert. Para concentraciones mayores, como es el caso de COT de 60 mg/L, se pierde la linealidad.

4.3 CATALIZADORES Y SOPORTES UTILIZADOS EN ENSAYOS CON POA

4.3.1 Elección de la cantidad del catalizador TiO₂ activado

En esta etapa se aplica el proceso fotocatalítico sobre una serie de muestras sintéticas de ácidos húmicos con concentración inicial aproximada de 22 mg/l de COT, variando la cantidad de TiO₂ en los diferentes experimentos con objeto de determinar la cantidad óptima del catalizador. Para saber la cantidad de TiO₂ necesario se tomaron las bases de los experimentos de Canche (2008)

Tabla 4.2 Ensayos de POA variando la cantidad del TiO₂.

| Tiempo (minutos) | TiO ₂ (g/L) | Cámara solar | H ₂ O ₂ (M) |
|------------------|------------------------|--------------|-----------------------------------|
| 30 | 0 | Si | 0.5 |
| 30 | 0.5 | Si | 0.5 |
| 30 | 1.0 | Si | 0.5 |
| 30 | 2.5 | Si | 0.5 |
| 30 | 5.0 | Si | 0.5 |

En la figura 4.2 se muestra la tendencia de eliminación total COT con respecto a la variación de la cantidad de catalizador TiO₂. Los resultados de estos experimentos indican una dosis óptima de 1.0 g/L de TiO₂, suficiente para obtener buenos rendimientos en la eliminación de COT. Este resultado coincide con algunos trabajos realizados por Gracia, (1988); Gómez et al., 2000; Rodríguez, (2003) de no trabajar por encima de 1.0 g/L de TiO₂.

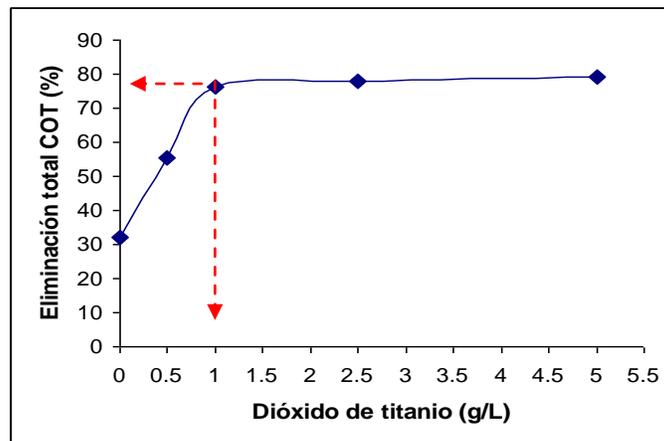


Figura 4.2 Ensayos de POA, variando el TiO₂ (g/L)

4.4 ENSAYOS DE PREOXIDACIÓN CON POA

4.4.1 Ensayos generales de POA en muestras sintéticas de AH

A pesar de que en un principio no se pensó como objetivo estudiar la influencia de los POAs, sin embargo después de obtener resultados nos pareció interesante e importante incluir el efecto e influencia de los POA en el tratamiento de aguas potables, por lo cual se optó por trabajar con muestras sintéticas de ácidos húmicos, ya que se puede manipular las concentraciones de materia orgánica. Los experimentos se extienden desde una simple aireación hasta el POA más completo, ya que involucra todas las variables que pueden influir en el proceso (tiempo, TiO_2 , UV y el H_2O_2).

En primer lugar se establece trabajar con una muestra sintética de AH de una concentración de 3 mg/L de COT, menor a las encontradas en el medio acuático natural (Canche U.J.A, Dic. 2007; Rodríguez, (2003)). Una vez determinada la concentración COT inicial, se clora de acuerdo con el ensayo de DC y se realizan las pruebas tal como se describe en el capítulo 3.

En la tabla 4.4 se observa que la mayor eficiencia de eliminación COT (3 mg/L COT) aparece cuando se aplica el POA bajo las siguientes condiciones: .5 g/L de TiO_2 , 0.5 molar de H_2O_2 y 90 minutos en la colector solar, partiendo de una concentración inicial de 4.3-61.4 mg/L de COT (1^a - 10^a). Como una primera deducción se tiene, que a mayor concentración de carbón orgánico total mayor demanda de cloro y en consecuencia una mayor formación de THMs.

La muestra sintéticas de ácidos húmicos (MSAH) de COT 1, 4 y 8 mg/L han sido las seleccionadas para realizar los tratamientos de preoxidación con cloro. Pero la que más se acerca a las muestras naturales (menor a 3) es de 4 mg/l de COT y que presenta una demanda de cloro en torno a 15.39 mg Cl/L, que es la más parecida a las demandas de cloro de las aguas tratadas en la potabilizadora como la de Casablanca en Zaragoza por ejemplo, y está dentro de los límites de concentración de MON que llevan las aguas naturales.

Tabla 4.3 Muestras de Sintéticas de Ácidos Húmicos (MSAH). No tratadas

| CONCENTRACIÓN DE AH (ml) | PARAMETROS | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------|------|------------------------|--------------------|----------------|--------------|--------------|-----|---------------|------------------|-----------------------|
| | pH | °C | Conductividad μS/cm | Turbiedad (NTU) | DC (mgCl/l) | CL (mg/l) | CT (mg/l) | OD | COT (mg/l) | Acidez (mg/l) | Alcalinidad (mg/l) |
| 1 ^a | 7.93 | 23 | 037 | 3.77 | 15.2 | 30 | 35 | 7.5 | 4.3 | 12 | 8 |
| 2 ^a | 8.07 | 22.6 | 041 | 5.26 | 24.4 | 20 | 28 | 7.6 | 10.2 | 12 | 12 |
| 4 ^a | 8.15 | 22.9 | 054 | 9.45 | 37.26 | 4 | 5 | 7 | 19.8 | 12 | 16 |
| 6 ^a | 8.27 | 22.7 | 076 | 12.8 | 53.46 | .2 | .4 | 8.7 | 40.5 | 12 | 20 |
| 8 ^a | 8.12 | 23.1 | 112 | 16.2 | 56.8 | .1 | .15 | 7.2 | 46.5 | 16 | 24 |
| 10 ^a | 8.28 | 23.2 | 124 | 18.4 | 57.68 | .05 | .1 | 7.4 | 61.4 | 16 | 28 |

Tabla 4.4 Muestras Sintéticas de Ácidos Húmicos (MSAH). Tratadas

| CONCENTRACIÓN DE AH (ml) | PARAMETROS | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------|------|------------------------|--------------------|----------------|--------------|--------------|-----|---------------|------------------|-----------------------|
| | pH | °C | Conductividad μS/cm | Turbiedad (NTU) | DC (mgCl/l) | CL (mg/l) | CT (mg/l) | OD | COT (mg/l) | Acidez (mg/l) | Alcalinidad (mg/l) |
| 1 ^b | 7.16 | 24.1 | 103 | 2.9 | 4.88 | 5 | 20 | 7.4 | 3 | 10 | 24 |
| 4 ^b | 7.0 | 24 | 205 | 3.7 | 15.39 | .5 | 17.5 | 9.5 | 16.8 | 120 | 24 |
| 8 ^b | 7.1 | 22.1 | 183 | 9.8 | 22.63 | .05 | 19 | 8.5 | 45.6 | 200 | 24 |

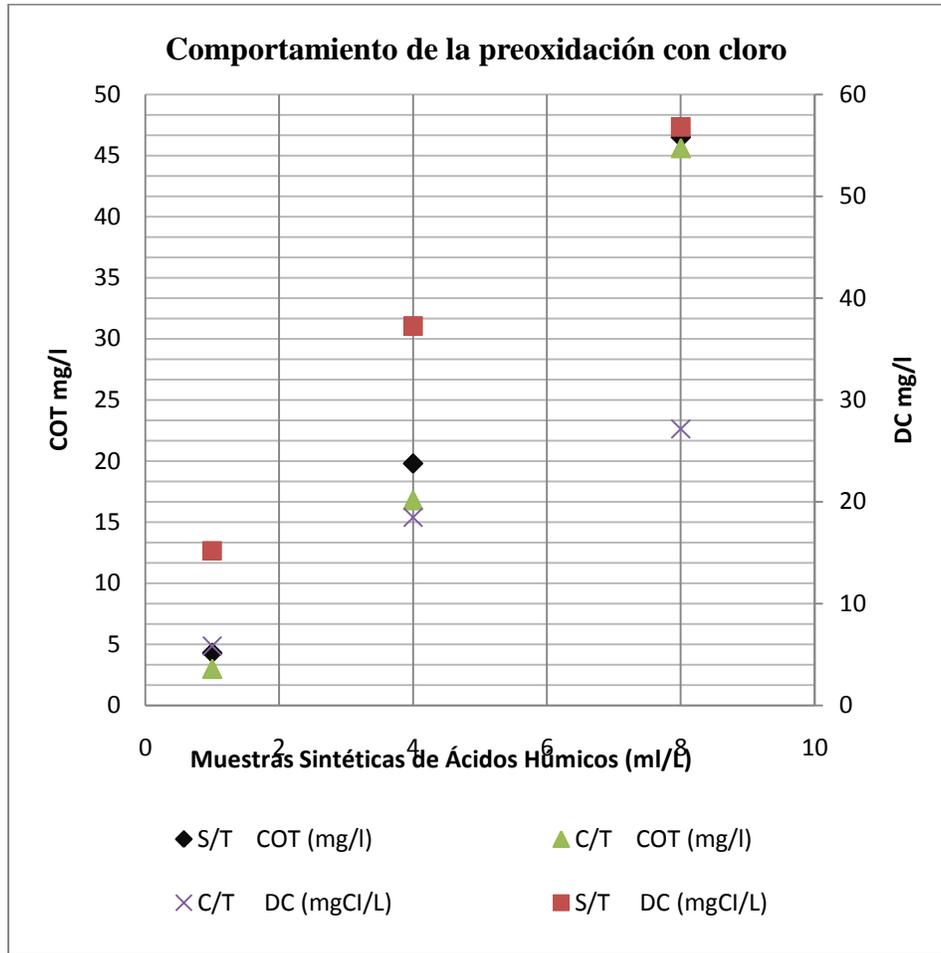


Figura 4.3 COT y DC en función del MSAH

En esta figura se presenta la interacción de la muestras sintéticas de ácidos húmicos y la demanda de cloro tomando en consideración muestras con tratamiento y sin tratamiento para muestras de de 1 a 8 ml de muestras sintéticas de ácidos húmicos aforados a 1 litro. En ella se observa que muestras sin tratamiento demanda mas cloro como consecuencia a la mayor concentración de materia orgánica expresada en COT encontrada en las muestras.

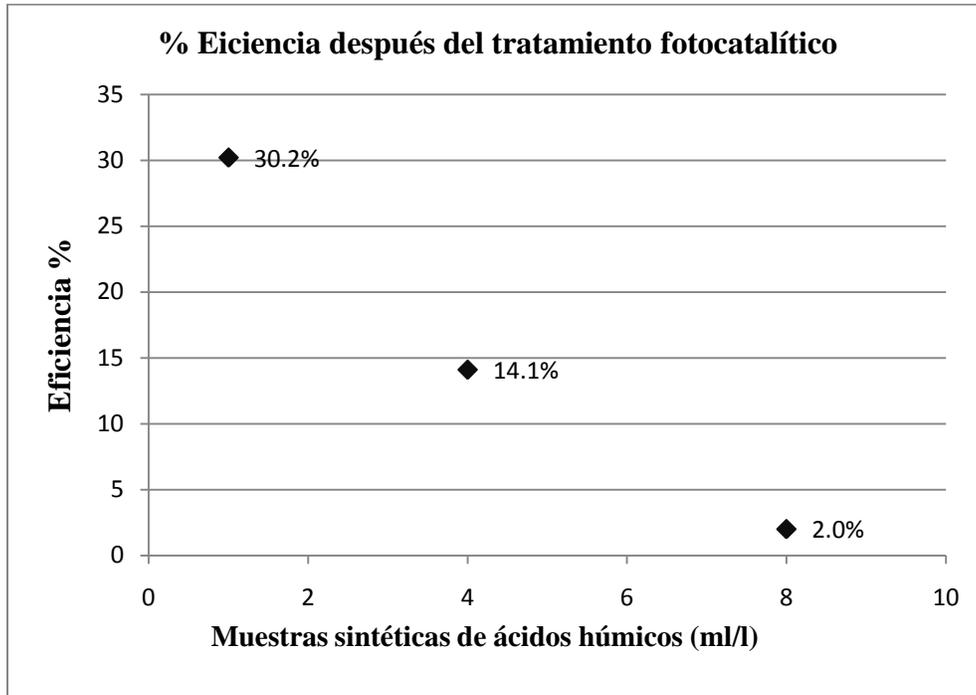


Figura 4.4. Eficiencia del Tratamiento Fotocatalíticos

En esta tabla se expresa en porcentajes la eficiencia del proceso fotocatalítico heterogéneo, de tal modo se obtuvo que para concentraciones de MSAH el reactor y el proceso son más eficientes a concentraciones menores de 4 ml/L y que a medida que aumenta la concentración de MSAH la eficiencia del proceso tiende a ser menor.

4.4.2 Seguimiento de Variables Respuesta

4.4.3 Carbón orgánico total (COT)

La figura 4.1, muestra el % de eliminación de $COT_{inicial}$ tras los tratamientos realizados. En la tabla 4.5 se presentan los resultados de COT tanto del blanco y las muestras tratadas. La combinación de las variables: 1.0 g/L de TiO_2 , 0.5 M de H_2O_2 y 90 minutos de exposición en colector solar en muestras sintéticas de ácidos húmicos se logra hasta un 37% de oxidación del COT, tal como se observa en la figura 4.4.

Munter, (2001) explica que la efectividad del proceso de oxidación de compuestos orgánicos se da principalmente por abstracción de átomo de hidrógeno para iniciar una reacción en cadena de oxidación.

Tabla 4.5 Concentraciones de COT en muestras

| MSAH ml/L | Blanco | Muestra Tratada |
|--------------|-------------|-----------------|
| | COT (mg/l) | |
| 1 | 4.3 | 3 |
| 2 | 10.2 | 7.4 |
| 4 | 19.8 | 16.8 |
| 6 | 40.5 | 38.2 |
| 8 | 46.5 | 45.6 |
| 10 | 61.4 | 58.2 |

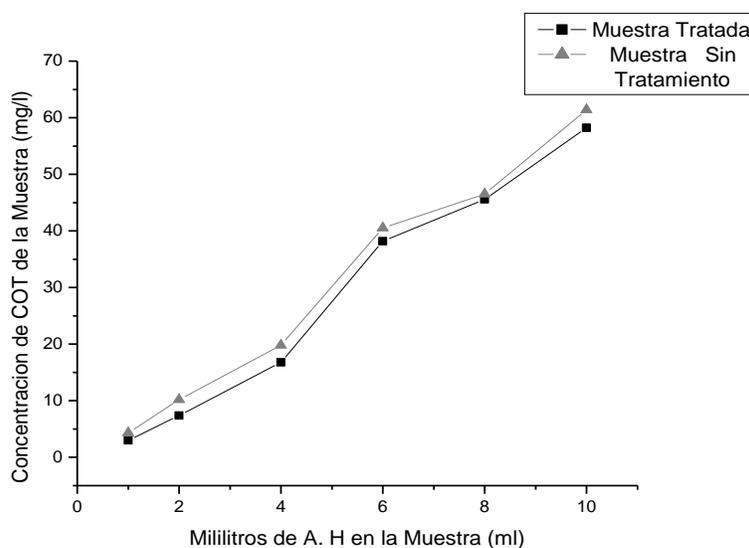


Figura 4.5 Concentración de COT respecto a Ácidos Húmicos

La figura 4.5 presenta los resultados completos del proceso del cual se tomaron los datos de de la figura 4.6 la cual muestra 3 valores de concentraciones de Ácidos Húmicos que se tomaron en cuenta en la realización de los parámetros ya establecidos, en ella se presenta la comparación de las muestras tratadas y no tratadas. En la figura se observa claramente que la concentración de COT aumenta con respecto a la concentración de Ácidos Húmicos y que además se nota una disminución de alrededor de 3 mg/l de COT con respecto a las muestras tratadas. De acuerdo a los resultados presentados se deduce que el proceso tiene un potencial para degradar la materia orgánica y que por lo tanto funciona al menos a una concentración de A.H de 4 ml/L.

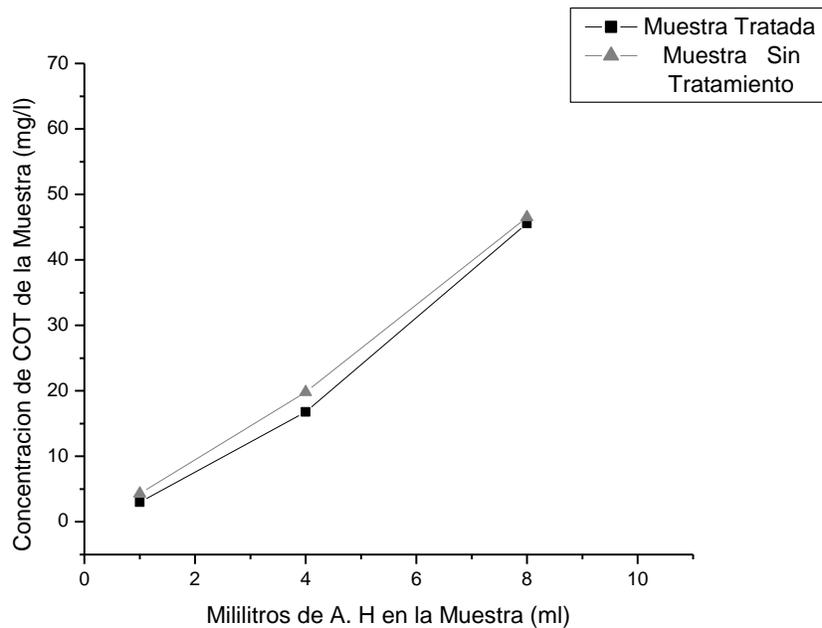


Figura 4.6 Concentración de COT con respecto a concentraciones de MSAH, 1, 4, 8 ml.

En la figura 4.7 se muestra la comparación de las muestras con y sin tratamientos con respecto a la demanda de cloro. En ella se observa que hay una disminución de Demanda de Cloro (D.C), la cual nos indica que en las muestras tratadas hay una disminución de 10 mg/l de materia orgánica aproximadamente. Por tanto a menos materia orgánica se necesita menos Demanda de cloro y que por tanto se deduce que el POA funciona adecuadamente.

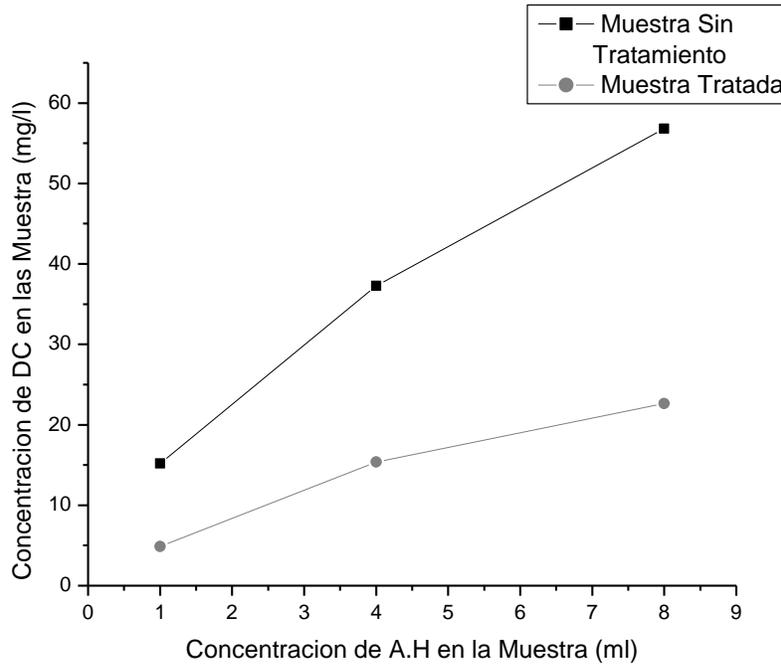


Figura 4.7 Concentración de D.C con respecto a las concentraciones de A.H

Tabla 4.6 Concentraciones de Demanda de Cloro

| Concentraciones de MSAH | Muestra Sin tratamiento | Muestra con tratamiento |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| (ml/L) | DC (mg/l) | |
| 1 | 15.2 | 4.88 |
| 4 | 37.26 | 15.39 |
| 8 | 56.8 | 22.63 |

En la figura 4.8 y tabla 4.7 muestran las concentraciones de Ácidos Húmicos (AH) con respecto a la turbiedad la cual se mide en NTU. Esto indica que hay una disminución de turbiedad con las muestras tratadas. Esta disminución es de alrededor de 7 NTU con el aumento de las concentraciones de AH. Por consiguiente se deduce que el POA elimina materia orgánica lo cual nos lleva a disminución de la turbidez en el agua.

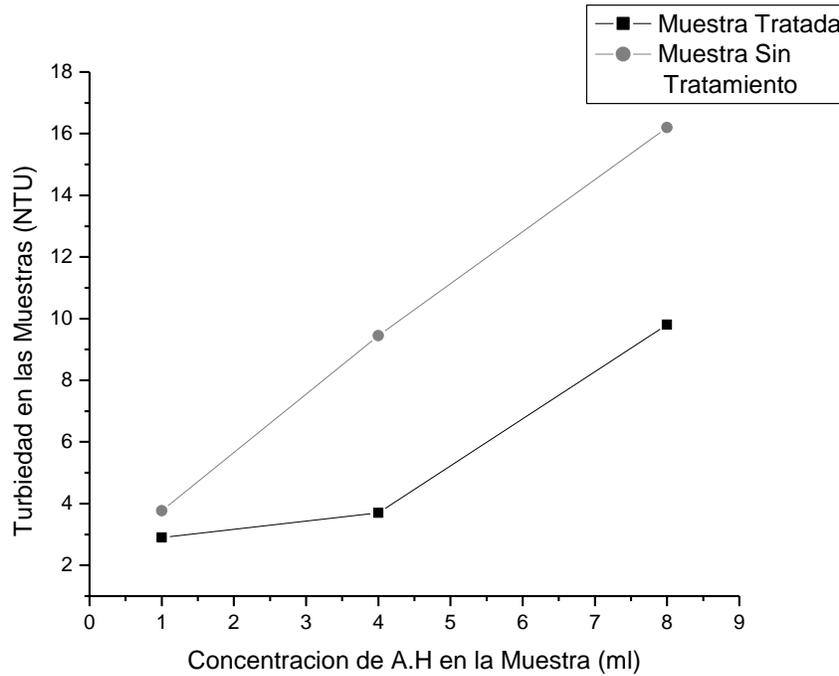


Figura 4.8 Turbiedad (NTU) con respecto a las concentraciones de AH (ml/L)

Tabla 4.7 Concentraciones de Turbiedad

| Concentración (ml/L) | Muestra sin tratamiento Turbiedad (NTU) | Muestra Tratada Turbiedad (NTU) |
|-------------------------|--|------------------------------------|
| 1 | 3.77 | 2.9 |
| 4 | 9.45 | 1.7 |
| 8 | 16.2 | 9.8 |

En la Figura 4.9 se muestra la comparación del proceso con y sin tratamiento de las muestras de Ácidos Húmicos. En ella se nota un aumento de oxígeno disuelto en las muestras tratadas por lo que indica que hay una disminución de materia orgánica en el agua. Por lo que al haber una concentración alta de materia orgánica implica una disminución de oxígeno disuelto (lo que ocurre en las muestras sin tratamiento). La figura nos indica claramente que las muestras con tratamiento tiene un aumento de oxígeno disuelto y en consecuencia una disminución de materia orgánica.

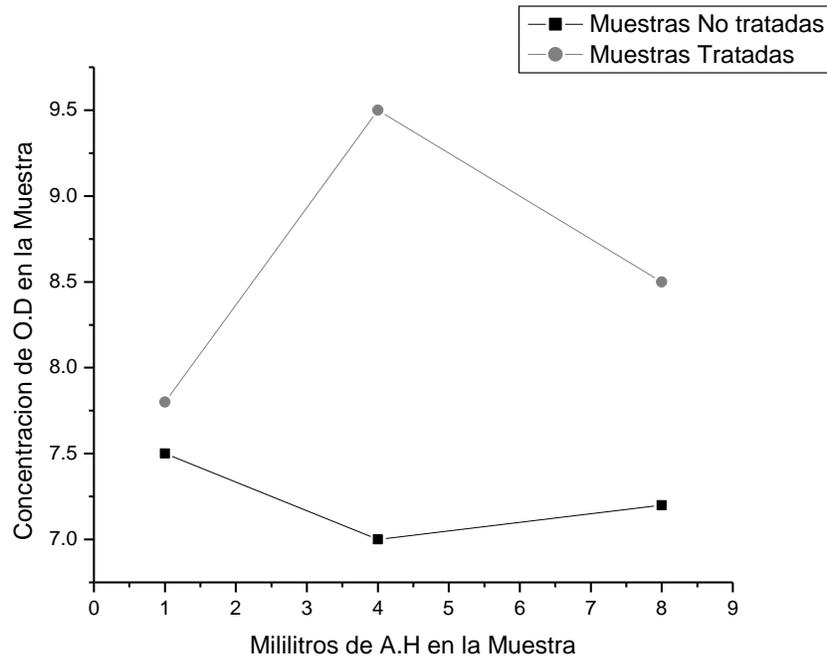


Figura 4.9 Concentración de OD con respecto a la concentración de AH (ml/L)

La tabla 4.8 refuerza la figura 4.9 presentando el comportamiento del OD en las diferentes concentraciones de MSAH en mililitro aforados a un litro antes y después del proceso POA

Tabla 4.8 Concentración de Oxígeno Disuelto

| Concentración de la Muestra (ml) | Muestra sin tratamiento | Muestra con Tratamiento |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Oxígeno disuelto (mg/l) | |
| 1 | 7.5 | 7.8 |
| 4 | 7 | 9.5 |
| 8 | 7.2 | 8.5 |

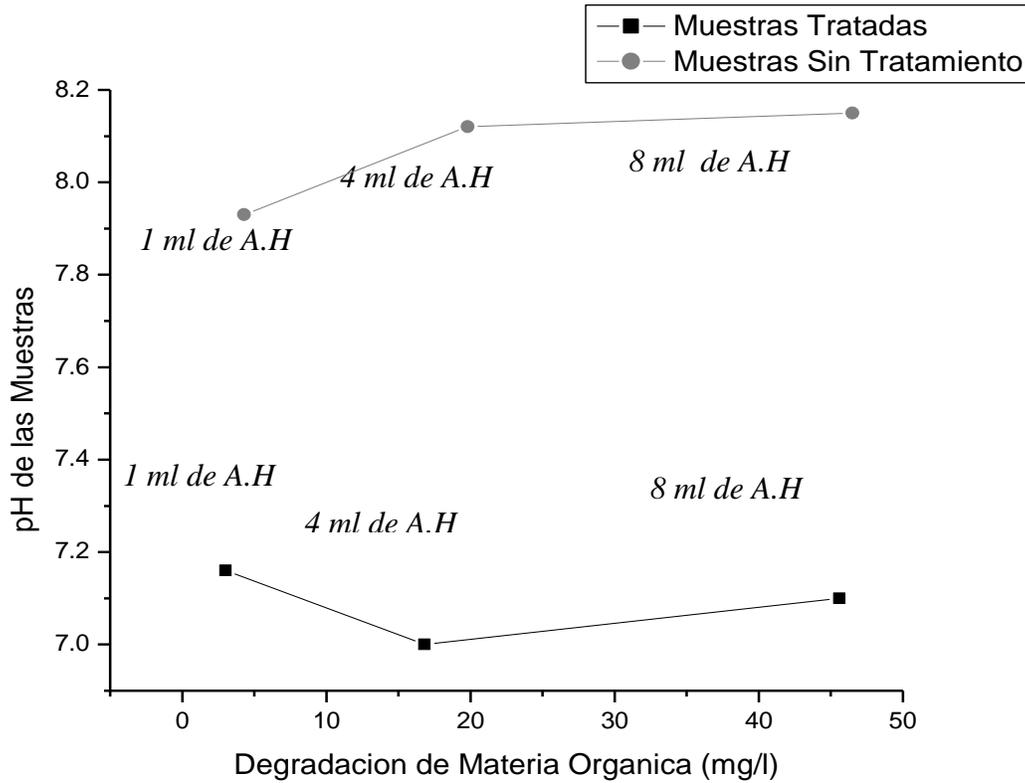


Figura 4.10 Degradación de Materia Orgánica con respecto a el pH

En la figura 4.10 Se muestra el comportamiento de la degradación de Materia orgánica conforme al pH de las muestras con y sin tratamiento. También se tiene que la figura 4.7 y 4.8 se relacionan con respecto a la alcalinidad y que a una alcalinidad constante el pH es contante y esto sucede con pH de alrededor de 7 (en las muestras tratadas). Los datos son de la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Concentración de Materia Orgánica con respecto al pH

| Muestras | pH | Muestras de Ácidos Húmicos (ml/L) | Materia Orgánica (mg/l) |
|--------------------------|------|-----------------------------------|-------------------------|
| Muestras Tratadas | 7.16 | 1 | 3 |
| | 7 | 4 | 16.8 |
| | 7.1 | 8 | 45.6 |
| Muestras Sin Tratamiento | 7.93 | 1 | 4.3 |
| | 8.12 | 4 | 19.8 |
| | 8.15 | 8 | 46.5 |

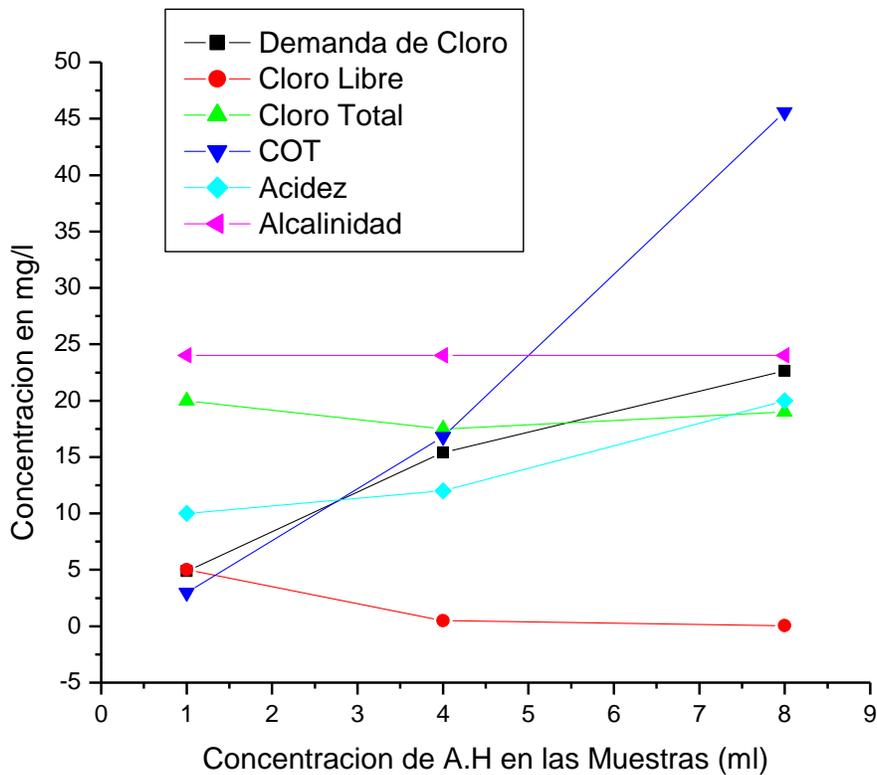


Figura 4.11 Diferentes parámetros con respecto a las concentraciones de A.H

En la figura 4.11, se muestran los diferentes valores los cuales son afines en unidades de medición, demuestra las concentraciones década uno de ellos.

Las mediciones de DBO, DQO y COT dan diferente información del estado del sistema y en cierta medida son complementarias. Las mediciones de DBO permiten seguir la

evolución de los compuestos biodegradables. Combinada con el COT permite conocer el cambio en la proporción de biodegradabilidad al avanzar la fotocatalisis. En tanto, el COT provee información sobre la disminución en concentración de la materia orgánica y por ende del grado de mineralización debida a la fotocatalisis. El COT es la manera más conveniente y directa de determinar la cantidad de materia orgánica. Por ello en este proceso se tomo como parámetro principal de análisis las concentraciones de COT en los diferentes experimentos.

4.4.4 Resultados de los Ensayos de la Eficiencia del CPC

Un análisis del funcionamiento del CPC permite dar como resultados que al aumentar la concentración de la radiación solar, se incrementa la cantidad de energía, lo cual produce un aumento de la velocidad de degradación fotocatalítica. Pero tomando en cuenta que el colector solar utilizado es de 1 sol, este tiene ventajas y desventajas con los de mayores soles. Una de las desventajas es que un CPC de 2 soles tiene una mayor abertura y una degradación fotocatalítica más rápida pero si el análisis comparativo es sobre la cantidad de energía UV acumulada disponible la conclusión es que el CPC de 1 sol presenta una ligera ventaja de eficiencia fotocatalítica sobre los demás concentradores solares.

La respuesta a la pregunta concreta de ¿Qué es más conveniente utilizar para aplicaciones de fotocatalisis solar, el CPC de 1 sol o el de 2?. La respuesta no es sencilla, y su argumentación empírica podría ser tema de nuevas tesis, para definir criterios sobre la disyuntiva más tiempo o más energía a utilizar, vamos a suponer que si se llevara a cabo la instalación de una planta piloto con CPCs de 2 soles para tratamientos del mismo volumen de agua que la que ocuparía una planta hecha por CPC de 1 sol se lograrían degradaciones fotocatalíticas más rápidas pero se desperdiciaría un poco mas de energía UV disponible. Si se tratara de un recurso finito como es el petróleo, la respuesta seria más complicada, pero para el caso del recurso solar, el cual hasta cierto punto es limitado, la respuesta es que conviene más utilizar concentradores CPC de 2 soles; la energía solar no aprovechada se desperdicia, se quiera o no.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De manera general se considera que al término de este trabajo de investigación se ha contribuido de manera relevante al desarrollo de una nueva técnica de tratamiento de aguas naturales para su potabilización, como lo es la fotocatalisis heterogénea, se ha comprobado la factibilidad de utilizar la radiación solar como fuente de excitación en procesos fotocatalíticos y que es imprescindible continuar con el estudio de nuevos dispositivos que utilicen este invaluable recurso renovable. A continuación se describe de manera específica cada uno de los logros obtenidos y por último se plasman las perspectivas de dicho trabajo.

- Se recomienda trabajar con pH óptimo 7 aproximadamente.
- Los pH básicos desfavorecen enormemente el proceso de degradación de materia orgánica.
- Se obtuvo una eficiencia de degradación de COT de alrededor de 57% mediante el POA.
- Se comprobó que a mayor concentración de COT mayor es la DC.
- Se logró la construcción del Concentrador Parabólico Compuesto, CPC, con una concentración solar (1 sol), donde fue posible evaluar de manera satisfactoria la degradación fotocatalítica de la Materia Orgánica en función de la concentración de la radiación solar. El CPC es un dispositivo económico y de fácil mantenimiento ya que es desmontable en un 100% para su compostura y limpieza. Para su puesta en operación se necesita de un mínimo de esfuerzo y tiempo. Además de que se dejó la experiencia y tecnología para la fabricación de nuevos y mejores CPC en la Universidad de Quintana Roo.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson, J.V; Link, H; Bohn, M. & Gupta, B. (1991). “Development of U.S. Solar Detoxification Technology: An Introduction”. *Solar Energy Mater.* Vol.24, pp. 538–549.
- Andrews S.A. & Huck P.M. (1996). “Using fractionated natural organic matter to study ozonation By-product formation. Disinfection By-product in water treatment: The chemistry of their formation and control”. Edit. Minear R.A. & Amy G.L. Editorial Lewis Publishers. pp.411-447.
- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y.(2001). “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides”. *Science* 13 July: Vol. 293. no. 5528, pp. 269 – 271.
- Bahnemann D., Bockelmann D. and R. (1991). “Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions”. *Goslich. Solar Energy Materials.* Vol. 24
- Baranov, V.K and Melnikov, & G.K,(1966). “Soviet Journal of Optical Technology”. Vol.33 no. 408.
- Christman, R. F.; Oglesby, R. T. In *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*; Sarkanen, K. V., Ludwig, C. H., Eds.; Wiley-Interscience: New York. (1971) pp.769-93.
- CJ Peters, RJ Young, & R Perry (1980).“Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination materials”. *Environ Sci.Technol.* Vol.14 pp.1391-95.
- Departamento de Sanidad del estado de Nueva York.2007. Manual de tratamiento de aguas. Limusa, 2007, México. Pág. 11,12,13
- DH Suh, MS Abdel-Rahman (1985). “Mechanism of chloroform formation by chlorine and its inhibition by chlorine dioxide”.*Fundam. Appl. Toxicol .* Vol. 5 pp.305-131.
- DL Norwood, RF Chrstman (1987). “Structural characterization of aquatic humic material. 2. Phenolic content and its relationship to chlorination mechanism in an isolated aquatic fulvic acid”. *Environ Sci.Technol.* Vol. 21 , pp.791-98.
- Dojlido J.R. y Gerald A.B. (1993). “Chemistry of water and water pollution. Ellis Horwood series in water and wastewater technology”. Editorial: Hall Inc. Englewood Cliffs, NJ, (ISBN 0-13-87819-3) Hardcover.
- Duffie, J. A. and Beckman W. A. (1978). “Solar Engineering of Thermal Processes”. Wiley, N. Y.
- EL Hall, AM Dietrich (2000). “A Brief History of Drinking Water”. *American Water Works Association. Opflow* Vol. 26 pp.46-49.

- EM Thurman (1981). "Preparative isolation of aquatic humic substances". Environ. Sci. Technol. Vo. 15. pp. 463-66.
- ER Dickenson, RS Summers, JP Croue, & H Gallard (2008). "Haloacetic acid and trihalomethane formation from the chlorination and bromination of aliphatic B-dicarbonyl acid model compounds". Environ. Sci. Technol. Vo. 42 num. 3226 pp.33.
- EV Ohanian, CS Mullin, J Orme (1989). "Health effects of disinfectants and disinfection by-products: a regulatory perspective, Water Chlorination: Chem. Environ". Impact Health Effects. Vol. 6.
- F Benoit, H Nicolidakis, K Cardinall, C Alleyne & B Mori (1997). "Characterization of chloroform levels in the breathing zone of showers by GC/MS". Proc. Am. Soc. Mass Spectrom. pp 212-18.
- Frank A. and Bard, J. (1977). "Journal of the American Chemistry Society". pp 99, 303
- Fujishima Akira & Honda Kenichi, (07 July 1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". Nature 238, 37 - 38
- G Abbt-Braun, FH Frimmel (2002). "In Refractory organic substances in the environment"; Frimmel, F. H., Abbt- Braun, G., Heumann, K.G., Hock, B., Ludemann, H.-D-, Spitteller, M., Eds.; Wiley- VCH: Weinheim. 1-38.
- GA Boorman, V Dellarco, JK Dunnick, RE Chapin, S Hunter, F Hauchman, H Gardner, M Cox, RC Sills (1999) "Drinking water disinfection byproducts: review and approach to toxicity evaluation". Environ. Health Perspect. Vol.107 pp207-17.
- GA Cowman, PC Singer (1996). "Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances". Environ Sci. Technol. Vol.30 pp 16-24.
- Gil Pavas, Edison *et al*, 2003. "Foto-oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol". En: Revista Universidad EAFIT. Medellín. Vol. 39, No. 131; (jul. – sep. 2003); p 60-74.
- Gómez, L. *et al*. (2000). "Fotooxidación de vertidos químicos". Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.
- Gordon JM. Rabl A.(1983). "Truncation of CPC solar collectors and its effect on energy collection". Solar Energy .Vol. 35 No. 5.
- GR Aiken, DM McKnight, KA Thorn, EM Thurman (1982). "Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins". Org. Geochem. Vol. 18 num.567 pp 73.
- Gracia R., Cortés S., Sarasa J., Ormad P. y Ovelleiro, J.L (2000a). "TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro River Water". Water Research. Vol. 34, N° 5, pp. 1525 – 1532.

- H Gallard, Uv Gunten (2002). “Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform”. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 36 num 884 pp 90.
- H Pourmoghaddas, RC Dressman (1993). “Determination of nine haloacetic acids in finished drinking water”. In: *Proceedings of the American Water Works Association Water Quality Technology Conference*. Toronto, Canada, pp 15–19
- H Weinberg (1999). “Disinfection By-Products in Drinking Water”. *Anal. Chem.* 71 801 08.
- HC Hong, MH Wong, L Y. (2009). “Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination”. *Arch Environ Contam Toxicol* Vol.56, num 638, pp 45.
- Health Canada (2006) “Haloacetic Acids in Drinking Water”. Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water, Ottawa, Canada. 80 pp.
- Hincapié Pérez, Margarita y Sepúlveda Marín, Juan M.(2002). “La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas”. En: *Revista Ingeniería*. Universidad de Medellín. Medellín. No 602; (dic. 2002); p. 83–91.
- Hinterberger, H. and Winston, (1966).”R. Review of Scientific”. Vol. 37, num 663.
- IARC, (2004). “Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Some drinking-water disinfectants and contaminants, including arsenic”, vol. 84, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- J Kaal, KGJ Nierop, JM Verstraten (2007). “Interactions between tannins and goethite- or ferrihydrite-coated quartz sand: Influence of pH and evaporation”. *Geoderma* Vol.139
- JC Loper. (1980) “Mutagenic effects of organic compounds in drinking water”., *Mutat. Res.* 76 241-68.
- JFE Scully, GD Howell, R Kravitz, JT Jewell, V Hahn, M eeD (1988). “Proteins in natural waters and their relation to the formation of chlorinated organics during water disinfection”. *Environ. Health Perspect.* Vol.22 num 537-42.
- Jiménez A. Gelover S, and Mondragón P. (2004). “Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J. Photochem. Photobiol*”. A: Chem. 165 pp241-246.
- JJ Rook: (1974). “Formation of haloforms during chlorination of natural waters”. *Water Treat. Examin.* 23 num 234 pp 43.
- JJ Rook: (1980). “Possible pathways for the formation of chlorinated degradation products during chlorination of humic acids and resorcinol”, in: Jolley, R.L., Brungs, W.A., Cumming, R.B. (Eds.), *Water Chlorination: Environmental Impact Health Effects*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, Vol 3, , pp. 85-98.
- Kemmer F.N. y McCallion J. (1993). “Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicación”. Nalco Chemical Company. Editorial McGraw Hill/Interamericana México.

- Khonkar and AAM Sayigh. (1995). "Optimization of the tubular absorber using a compound parabolic concentrator". Renewable Energy Vol.6 17
- Kopfler, F.C., Melton, R.G., Lingg, R.D., Coleman, W.E (1976). "GC/MS determination of volatiles for the national organics reconnaissance survey (NORS) of drinking water", in: L.H. Keith (Ed.), Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, , pp. 87–104.
- L Hureiki, JP CrouE, B Legube: (1994). "Chlorination studies of free and combined amino acids". Water Res. 28, pp 31.
- Laguna C. W.A. (2004). "Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. Tesis. Facultad de Minas, Escuela de Proceso y Energía". Universidad Nacional de Colombia.
- Langlais B., Reckhow A. y Brink D. (1991). Ozone in water treatment: Application and engineering. AWWA (American Waters Works Association) Research Foundation & Compagnie des Eaux. Editorial Lewis Publisher.
- LC Backer, DL Ashley, MA Bonin, FL Cardinali, SM Kieszak, JV Wooten (2000) "Household exposures to drinkingwater disinfection by-products: whole blood trihalomethane levels". J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol. 10321-26.
- LIU, G., *et al.* (2000); "Photooxidation pathway of sulforhodamine-B.dependence on the adsorption mode on TiO₂ exposed to visible light radiation". En: Environmental Science & Technology. Vol. 34 p. 3982-3990.
- MA Huizhong, EA Herberte, Y Y.: (2001). "Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent". Water Research Vol. 35 num 985 pp 96.
- Malato Rodríguez, Sixto *et al.* 2001. "Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatalisis solar". Madrid: Ciemat,; 189p
- Marin S., Juan M. 2002. "Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe 3+ de los pesticidas malation y metomil en aguas". Medellín, 96 p. Trabajo de grado. (Maestría en ingeniería ambiental).Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
- ME Essington: (2004). "Soil and water chemistry: An integrative approach" . CRC Press LLC, Boca Raton, Florida.
- Minero,C.: Pelizzetti E. (1991) "Solar Utilization for Industrial Waste Treatment". Dept. of Analytical Chemistry. University of Torino. Italy, (1991)
- Muhlia, A. y A. Leyva. (1999). "Notas para el Curso de Actualización en Energía Solar". Centro de Investigación en Energía y Posgrado en Energía Solar, UNAM.
- National Cancer Institute, Report on the carcinogenesis bioassay of chloroform (CAS no. 67-66-3), National Cancer Institute, TR-000 NTIS Rpt No. PB264018, Bethesda, MD, 1976.

- Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H. and A. Itaja, Bull. Chem. Soc. Jpn 58 (1985).
- Ollis. D.F (1991).- “Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions”. Photo chemical Conversion and Storage of Solar Energy, pp.593-622. Kluwer Academic Publishers.
- Oppenlander T. (2003). “Photochemical purification of water and air. Advanced oxidation processes (AOPs): principals reaction mechanisms, reactor concepts”. Editorial WILEY-VCH, Alemania.
- Orozco Barrenetxea, C.; A. Pérez Serrano; M. González Delgado; F. Rodríguez Vidal y J. Alfayate Blanco. 2004. “Contaminación Ambiental”. Ed. Thomson. España.
- Poch E.M. (1999). “Las calidades del agua”. Editorial Rubes S.L., España.
- RA Larson, AL Rockwell: (1979). “Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination2. Environ. Sci. Technol. Vol.13 num 325 pp 29.
- RA Larson, JW Weber: (1994). “Reaction mechanisms in environmental organic chemistry”. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, USA.
- RA Minear, GL Amy: (1996). “Water disinfection and natural organic matter. Characterization and control”. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Rabl Ari. (1985). “Active Solar Collectors and Their Applications” Oxford University Press
- Rabl Ari. “Optical and thermal propeties of compound parabolic concentrator” Solar Energy vol 18 (1976).
- RL Jolley, WA Brungs, RB Cumming, VA Jacobs: (1980). “Water chlorination: environmental impact and health effects”, vol. 3. Ann Arbor Science Publishers, Michigan.
- Rodríguez V.F.J. (2003). Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización. Editorial Díaz de Santos S. A., Madrid, España.
- Román Rodríguez, A. (2001). “Estudios de fotocatalisis en los compuestos organicos toxicos DBSNA y carbarilo en solucion acuosa” Tesis DEPI-UNAM. Morelos.
- Rodríguez Vidal F.J., Serrano P.A., Orozco B.C. González D.N. y García V.M. (1999).Caracterización de la materia orgánica natural del agua superficial. Tecnología del Agua. Año XIX, Nº 191, pp. 20-26.
- S Batterman, L Zhang, S Wang: (2000). “Quenching of chlorination disinfection by-product formation in drinking water by hydrogen peroxide”. Water Res. 34 1652-58.
- S Monarca, SD Richardson, D Feretti, M Grottole, AD Thruston Jr., C Zani, G Navazio, P Ragazzo, I Zerbini, A Alberti (2002) “Mutagenicity and disinfection by-

- products in surface drinking water disinfected with peracetic acid”. Environ. Toxicol. Chem. 21 309-18.
- Schnitzer M. y Khan S.U. (1972). Humic substances in the environment. Editorial Marcel Dekker, Inc. Nueva York.
 - SD Boyce, FJ Hornig: (1983). “Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid”. Environ. Sci. Technol. 17
 - SD Killops, VJ Killops: (1993). “An Introduction to organic geochemistry”; John Wiley & Sons: New York,.
 - SD Richardson, AD Thruston Jr., TW Collette, KS Patterson, BW Lykins Jr., JC Ireland: (1996) “Identification of TiO₂/UV disinfection byproducts in drinking water”. Environ. Sci. Technol. 30 num 3327 pp 34.
 - SD Richardson, JE Simmons, G Rice: (2002) “Disinfection byproducts: the next generation. Environ”. Sci. Technol. 36 198A-205A.
 - SD Richardson, MJ Plewa, ED Wagner, R Schoeny, DM DeMarini: (2007) “Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water”. A review and roadmap for research. Mutat. Res. 636
 - SD Richardson: (2003) “Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water”. Trends Anal. Chem. 22 pp 84.
 - SD Richardson: (1998) “Drinking water disinfection by-products”. Encyclopedia Environ. Anal. Remed. 3 pp 421.
 - Sim S.F. y Murtedza M. (2007). “Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak”, Malaysia. Organic Geochemistry. Vol. 38, N° 6, pp. 967-976.
 - SM Serkiz, EM Perdue: (1990) “Isolation of dissolved organic matter from the suwannee river using reverse osmosis”. Water Res. 24 pp 16.
 - Snoeyink L.V. y Jenkis D. (2003). “Química del agua”. Editorial Limusa, grupo Noriega, México.
 - Swift, R. (1989). “In Humic Substances II: In Search of Structure”. Hayes MHB, McCarthy P, Malcolm RL, Swift RS (eds). John Wiley: Chichester.449.
 - TA Bellar, JJ Lichtenberg, RC Kroner: (1974). “Occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters”. J. Am. Water Works Assoc. 66.
 - Thurman E.M. (1985). “Organic geochemistry of natural waters”. Editorial Martinus Nijhoff/Dr. W Junk Pub. Dordrecht (Holanda).
 - TR Filley, GD Cody, B Goodell, J Jellison, C Noser, A Ostrofsky (2002). “Lignin demethylation and polysaccharide decomposition in spruce sapwood degraded by brown rot fungi”. Org. Geochem. 33
 - U Munster: (1999) “Amino acid profiling in natural organic matter isolated by

- reverse osmosis from eight different boreal freshwaters”. *Environ Int* 25 num 209 pp 24.
- Ullmann’s (1996). “Encyclopedia of Industrial Chemistry Editorial Advisory Board, Printed in Germany”.
 - Villafán Vidal H. (2005). “Estudio de degradacion fotocatalítica de un colorante textil en un colector solar tipo CPC ” Tesis CIE-UNAM
 - Winston R. Solar energy: (2001). “The state of the art”. Editado por Jeffrey Gordon. Capítulo 7. P 358-390, ISES
 - Xu Y; Zheng W; Liu W (1999). “Enhanced photocatalytic activity of supported TiO₂: dispersing effect of SiO₂”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 122, Number 1, 10 March, pp. 57-60,
 - YF Xie: (2005). “Disinfection by-products in drinking water. Formation, analysis and control”. Taylor & Francis Group.
 - Y-T Woo, D Lai, JL McLain, MK Manibusan, V Dellarco: (2002). “Use of mechanism-based structure-activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products”. *Environ. Health Perspect.* 110 (Supp.1) 75.
 - Zhou H. y Smith D. W. (2002). Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal Environmental Engineering Science*. Vol. 1, N° 4, pp. 247-264.

PAGINAS WEB CONSULTADAS

<http://www.ar.wroc.pl>. Página oficial de la Universidad de Wroclaw, Polonia.

<http://www.ar.wroc.pl/~weber/kwasy2.htm>. Properties of humic substances. Última visita: octubre de 2007.

Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M. A. Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001. Disponible en: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm>.