

Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes del Agua, una Revisión

Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Contaminants from Water, A Review

Valeria Espinosa Armendáriz¹, Ana Cristina González Azuela², Felipe de Jesús Juárez Belman¹, Ana Sofía Ponce Acosta², Citlally Guadalupe Saavedra Dávalos³, Hambar Tapia Rodríguez¹, Dra. Esthela Ramos Ramírez^{4*}, Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega^{5*}.

¹[Licenciatura en Ingeniería Ambiental, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

²[Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

³[Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

⁴[Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

⁵[Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato]

^{*}ramosre@ugto.mx^{4*}; normagut@ugto.mx^{5*}

Resumen

La oxidación avanzada comprende la oxidación de una sustancia, cuyo objetivo es descomponerla para formar otras sustancias más simples. Esta tecnología se usa para la eliminación de sustancias refractarias, es decir sustancias casi imposibles de eliminar sin oxidación. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) o Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante para oxidar la materia orgánica disuelta en el agua hasta su mineralización. Este trabajo revisa de manera simple, pero significativa, los procesos avanzados de oxidación donde destaca su eficacia para eliminar contaminantes refractarios en el agua mediante la generación principalmente radicales hidroxilos altamente reactivos. Entre los métodos estudiados se incluyen la cavitación ultrasónica, que utiliza ondas sonoras de alta frecuencia para asistir la descomposición de compuestos orgánicos persistentes, así como la oxidación fotocatalítica que emplea la luz UV. Complementariamente se describen los materiales semiconductores que son empleados como catalizadores, por ejemplo, el óxido de titanio (TiO_2) como el fotocatalizador comercial por excelencia; así como los hidróxidos dobles laminares (HDL) que en los últimos años han tomado relevancia científica como potenciales catalizadores no solo foto inducidos, sino capaces de ser potenciados con otro tipo de irradiaciones. La revisión resalta como es que los PAOs son altamente eficientes en la eliminación de diversos contaminantes, incluidos compuestos orgánicos persistentes, productos farmacéuticos, metales pesados, microorganismos patógenos y colorantes.

Palabras clave: PAOs; semiconductores; catálisis.

Contaminantes refractarios del agua

Los cuerpos de agua con aguas residuales contaminadas y aguas subterráneas de mares, ríos y lagos preocupan especialmente a quienes trabajan en la purificación del agua y el medio ambiente. En este sentido, las normas de control de calidad del agua y las regulaciones contra contaminantes peligrosos se han vuelto más estrictas en muchos países. Con la creciente revolución en la ciencia y la tecnología, hubo una mayor demanda de optar por productos químicos más nuevos que pudieran usarse en varios procesos industriales.

Los contaminantes refractarios son sustancias presentes en el agua resistentes a la degradación natural y a los métodos convencionales de tratamiento. Estos contaminantes pueden persistir en el medio ambiente durante largos periodos y presentan un desafío significativo para la descontaminación del agua. Entre los contaminantes refractarios que se encuentran frecuentemente en los cuerpos de agua están los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs), estos incluyen pesticidas como lo es el DDT, bifenilos policlorados (PCBs), dioxinas y furanos, los cuales son altamente resistentes a la biodegradación y pueden bioacumularse en la cadena alimentaria. Estos son los principales causantes de efectos tóxicos a largo plazo en los ecosistemas acuáticos y en la salud humana. Otro grupo significativo de contaminantes refractarios son los Productos Farmacéuticos y de Cuidado Personal (PPCPs), que comprenden antibióticos, hormonas, analgésicos y productos como cremas y jabones. Los detergentes y surfactantes sintéticos son compuestos utilizados en productos de limpieza, los cuales también son resistentes a la biodegradación; muchos de estos compuestos

no son tan fáciles de eliminar en las plantas convencionales de tratamiento de agua por lo que es importante buscar otras alternativas de descontaminación ya que persisten en el medioambiente y afectan a los organismos acuáticos. Los Compuestos Perfluorados (PFCs), como el ácido perfluorooctánico (POFA) y el sulfonato de perfluorooctano (PFOs), son otros contaminantes refractarios que presentan un desafío pues son utilizados en productos repelentes al agua y el aceite, por lo que presentan una alta resistencia a la degradación y se han detectado en fuentes de agua potable, planteando riesgos para la salud. Además, los metales pesados como el mercurio, plomo, cadmio y el cromo son tóxicos y no se degradan, aunque su forma química pueda cambiar, lo cual afecta su movilidad y toxicidad, pueden contaminar las fuentes de agua a través de descargas industriales y actividades mineras. Los colorantes son otro grupo de compuestos que pueden presentar resistencia a la degradación ambiental.

Colorantes

Los colorantes son unos de los compuestos más sintetizados en todo el mundo. Estas sustancias son utilizadas de forma común en la industria de la alimentación, farmacéutica, del papel, aunque son los tintes utilizados en la industria textil los responsables de la mayor producción de efluentes contaminados debido a la gran demanda de agua que requieren sus procesos. La presencia de tintes va a afectar no solo a la actividad fotosintética de la vida acuática sino también al incremento de la demanda química de oxígeno. Las complejas estructuras aromáticas de los tintes son principalmente resistentes a la acción de la luz, la actividad biológica, el ozono y otras condiciones de degradación medioambientales. Dicha naturaleza química es responsable de su persistencia y peligrosidad en el medioambiente, surgiendo así una gran inquietud por la presencia de estos compuestos, ya que a menudo contienen en sus estructuras metales, cloruros y diversos compuestos aromáticos que desencadenan efectos mutagénicos, tóxicos y carcinogénicos en el ser humano y otras especies vivas. Álvarez, M. S. Á. (2015).

Hay una gran variedad de colorantes, los cuales se clasifican de manera general en:

- a) Colorantes naturales: Los colorantes naturales pueden clasificarse en dos grupos según su origen, los de origen animal y los de origen vegetal. Entre los colorantes de origen animal se encuentra el carmín, que se obtiene de la cochinilla del nopal. Por otro lado, los colorantes de origen vegetal incluyen la safranina, la orceína y la hematoxilina. Esta última se ha utilizado con más frecuencia que cualquier otro colorante sintético. La hematoxilina es relevante en la tinción de núcleos y diversas estructuras celulares, y en la identificación de parásitos, iones metálicos y elementos vegetales. Gracias a su capacidad para resaltar casi cualquier estructura en muestras de material biológico, se ha convertido en un colorante fundamental en el ámbito de la biología.
- b) Colorantes Sintéticos: Los colorantes sintéticos provienen de fuentes minerales y están compuestos por derivados orgánicos, tales como las anilinas y las cianinas. Este grupo es extremadamente diverso, ya que incluye casi todos los colores del espectro visible y se usa en muchas aplicaciones.
- c) Colorantes Híbridos: Los colorantes híbridos son el resultado de la combinación de un colorante catiónico con nanoarcillas, para mejorar su estabilidad y aumentar su resistencia a la degradación por la exposición a la radiación o a altas temperaturas.
- d) Colorantes por Afinidad Química: Los colorantes por afinidad química tienen la capacidad de unirse a ciertas estructuras mediante un proceso que comienza con la adsorción y culmina con la formación de puentes de hidrógeno. Un ejemplo de esto es el azul que se genera por epifluorescencia al utilizar DAPI (4',6-diamidino-2-fenilindol) para evidenciar el ADN.
- e) Colorantes dispersos: Los colorantes dispersos, también llamados de dispersión, son un tipo de colorantes directos con ausencia de grupos ionizantes y en suspensiones coloidales con partículas muy pequeñas. Generalmente, se aplican en suspensiones alcalinas y son especialmente eficaces para teñir fibras hidrófobas. Un ejemplo de esto son muchos de los colorantes utilizados para grasas, como los sudaneses.
- f) Colorantes metacromáticos: Los colorantes metacromáticos son compuestos que presentan la particularidad de cambiar de color en presencia de ciertos compuestos. El más utilizado en esta categoría es el azul de toluidina.
- g) Colorantes Reactivos: El término "colorantes reactivos" fue introducido en 1956. En términos generales, cuando estos colorantes son expuestos a cualquier fuente de luz, pueden experimentar un proceso de diasotipia, que implica una degradación química o "pérdida" de los puentes formados por el grupo auxóchromo. Sin embargo, los colorantes de grado reactivo tienden a formar puentes más estables, lo que les proporciona una mayor durabilidad y homogeneidad en las técnicas en las que se utilizan.

Los compuestos azoicos son sustancias químicas que contienen el grupo funcional azo ($-N=N-$), el cual se caracteriza por un enlace doble entre dos átomos de nitrógeno. En la industria, especialmente en la producción de colorantes, pigmentos y productos farmacéuticos.

Propiedades:

Estructura: La estructura de los compuestos azoicos puede variar considerablemente, dependiendo de los grupos funcionales que se conectan a los átomos de nitrógeno.

Color: Muchos de estos compuestos son coloridos, lo que los hace ideales para su uso como colorantes en textiles, plásticos y alimentos.

Estabilidad: En general, los compuestos azoicos son estables, aunque algunos pueden descomponerse bajo ciertas condiciones, como la exposición a la luz o al calor.

Aplicaciones:

Colorantes: Los colorantes azoicos son los más comunes en la industria textil y de impresión, gracias a su amplia gama de colores y su capacidad para adherirse a diferentes materiales.

Productos farmacéuticos: Algunos compuestos azoicos poseen propiedades biológicas y se utilizan en la síntesis de medicamentos.

Investigación: En el ámbito de la química orgánica, los compuestos azoicos son relevantes para estudios relacionados con reacciones de acilo y acilación.

Ejemplos comunes:

Anilina azoica: Se utiliza en la producción de colorantes y como intermediario en la síntesis de productos químicos.

Colorantes azoicos: Incluyen variedades como el amarillo de azo y el rojo de azo, que son ampliamente empleados en la industria de colorantes.

Consideraciones ambientales:

Los compuestos azoicos pueden tener un gran impacto ambiental, especialmente algunos de sus derivados tóxicos o carcinogénicos. Por lo tanto, es fundamental manejar su uso y eliminación con precaución para reducir los riesgos para la salud humana y el medio ambiente.

Los colorantes, como el Rojo Congo, son difíciles de degradar en el agua debido a varias características químicas y físicas que los hacen persistentes en el medio ambiente. El Rojo Congo también es un colorante azoico con una estructura química compleja que incluye múltiples enlaces azo ($N=N$) y grupos funcionales que dificultan su degradación. Esta dificultad estructural le atribuye una alta estabilidad, lo que significa que no se descompone fácilmente a través de procesos biológicos o químicos convencionales. Los colorantes sintéticos, como el Rojo Congo, son generalmente resistentes a la biodegradación. Las técnicas de tratamiento biológico tradicional, que son efectivas para muchos contaminantes, no son adecuadas para estos compuestos debido a su naturaleza en el organismo, se le conoce como xenobiótico. Esto significa que los microorganismos presentes en el agua no pueden descomponerse de manera efectiva. La dificultad para degradar los colorantes como el rojo Congo en el agua se debe a su estructura química compleja, alta solubilidad, resistencia a la biodegradación y la posibilidad de generar compuestos tóxicos durante su degradación.

Importancia de remoción de los colorantes del agua

Eliminar los colorantes del agua es crítico por varias razones que impactan la salud humana, el medio ambiente y la calidad del agua.

a) Impacto en la salud humana

Los colorantes presentes en el agua pueden ser tóxicos y, en algunos casos, cancerígenos. La exposición a estos contaminantes puede afectar la salud de las personas, alterando funciones biológicas y aumentando el riesgo de enfermedades. Además, algunos colorantes pueden tener efectos tóxicos para el ADN, lo que significa que pueden alterar la información genética de los organismos expuestos.

b) Efectos en el medio ambiente

El aumento de la población y la expansión de las actividades industriales generan más aguas residuales con diversos contaminantes. Esto incluye sustancias químicas, microorganismos patógenos, sedimentos,

nutrientes, plásticos y otros desechos que se vierten en ríos, lagos y océanos sin un tratamiento adecuado

La contaminación por colorantes afecta gravemente los ecosistemas acuáticos. Estos compuestos pueden bloquear la luz solar, lo que reduce la fotosíntesis en plantas acuáticas y altera el equilibrio ecológico. Esto puede llevar a la eutrofización, un proceso que provoca un crecimiento excesivo de algas y la posterior disminución del oxígeno en el agua, afectando a la fauna acuática.

c) Calidad del agua

La presencia de colorantes en fuentes de agua dulce compromete su calidad, haciéndola inadecuada para el consumo humano, la agricultura, entre otras actividades industriales. Esto es especialmente relevante en el contexto de la escasez de agua dulce, donde la calidad del agua es esencial para el desarrollo sostenible y la salud pública.

d) Necesidad de tratamientos eficientes

Dado que muchos colorantes son resistentes a la degradación, su eliminación se convierte en un desafío significativo. Se están investigando y desarrollando métodos avanzados de tratamiento, para mejorar la remoción de estos contaminantes del agua. La implementación de tecnologías efectivas es fundamental para moderar los efectos negativos de los colorantes en el agua y garantizar su disponibilidad para las generaciones futuras.

Métodos para descontaminar el agua

Los distintos métodos de descontaminación de agua son fundamentales por varias razones. Todas son relacionadas con la protección de la salud pública, la preservación del medio ambiente y el sostenimiento de las actividades económicas. El agua contaminada puede contener patógenos y sustancias tóxicas que representan riesgos significativos para la salud, por lo que el empleo de los métodos de descontaminación, como la desinfección y la eliminación de contaminantes químicos permiten que el agua sea segura para el consumo humano, evitando enfermedades y epidemias. Para evitar que los contaminantes en el agua puedan devastar los ecosistemas, diversos métodos como los procesos biológicos y fisicoquímicos ayudan a eliminar sustancias tóxicas y nutrientes en exceso que pueden causar fenómenos como la eutrofización, preservando la biodiversidad y el equilibrio ecológico. Así como garantizar que el agua utilizada en las actividades industriales y agrícolas no estén contaminada para la producción de alimentos, la manufactura y otras actividades económicas.

Los métodos para descontaminación del agua son técnicas y procesos diseñados para eliminar contaminantes del agua, para hacerla segura y adecuada para usos como el consumo humano, agrícola, industrial y la preservación ambiental. Estos métodos pueden clasificarse en varias categorías según el tipo de tecnología que emplean y los contaminantes que abordan. Los procesos se pueden clasificar en biológicos y fisicoquímicos. Cada uno de estos métodos se usará dependiendo de las características específicas del agua a tratar y del tipo de contaminantes presentes, así como lo de los requisitos específicos del proceso de descontaminación. La combinación adecuada de estos métodos puede ser necesaria para lograr una descontaminación eficiente y efectiva.

1. Métodos biológicos

Los métodos biológicos de descontaminación del agua utilizan organismos vivos, principalmente microorganismos, para eliminar o reducir contaminantes presentes en el agua. Estos métodos aprovechan las capacidades naturales de ciertos organismos para degradar, transformar o acumular sustancias tóxicas.

Los métodos biológicos de descontaminación del agua son cruciales por su sostenibilidad y respeto al medio ambiente, utilizando organismos naturales para limpiar el agua sin recurrir a productos químicos tóxicos. Son altamente eficaces para eliminar una amplia variedad de contaminantes, incluyendo materia orgánica, nutrientes y algunos metales pesados, y pueden adaptarse a diferentes tipos de contaminantes y condiciones ambientales. Además de generar menos residuos secundarios en comparación con los métodos físicos y suelen tener costos operativos más bajos a largo plazo. Estos métodos mejoran la calidad del agua tratada, promoviendo ecosistemas acuáticos saludables y ayudando a cumplir con las normativas de calidad del agua. A continuación, se mencionan algunos métodos biológicos:

- **Biorremediación.** Utiliza microorganismos como bacterias, hongos y algas para descomponer contaminantes orgánicos en el agua. Estos organismos metabolizan los contaminantes convirtiéndolos

en compuestos menos tóxicos inofensivos como dióxido de carbono y agua.

- Fitorremediación. Emplea plantas acuáticas para absorber, acumular y degradar contaminantes de agua. Algunas plantas pueden extraer metales pesados y otros contaminantes del agua a través de sus raíces.
- Biofiltros. Utilizan microorganismos adheridos a un medio filtrante, como la arena, grava o algún material sintético. Se utilizan para descomponer contaminantes a medida que el agua pasa a través del filtro.
- Lodos activados. Proceso de tratamiento de agua residual que utiliza una mezcla de microorganismos y aire para descomponer la materia orgánica presente en el agua, los lodos activados son luego separados del agua tratada y pueden ser reutilizados.
- Reactores biológicos de membrana. Combinan el tratamiento biológico con la filtración por membrana. Los microorganismos degradan los contaminantes y las membranas filtran los sólidos y los microorganismos del agua tratada. Dependiendo del tamaño de los poros de la membrana, estos procesos pueden filtrar partículas, iones y moléculas de diferentes tamaños.
- Lagunas de estabilización. Son estanques artificiales donde se promueve el crecimiento de microorganismos y algas que descomponen los contaminantes del agua a través de procesos naturales como la fotosíntesis y la descomposición aerobia y anaerobia.

Johnson y Sumpter mostraron que tratamientos como lodos activados y filtros de goteo biológico pueden convertir rápidamente compuestos orgánicos acuosos en biomasa que luego se puede separar de la fase acuosa por sedimentación. Johnson, A. C., & Sumpter, J. P. (2001)

2. Métodos fisicoquímicos

El tratamiento fisicoquímico de aguas residuales es crucial para la descontaminación y purificación del agua, empleando diversos procesos que permiten eliminar contaminantes de manera eficiente. Este enfoque puede lograr la eliminación de hasta un 80% de la materia suspendida y reducir la demanda química de oxígeno en un 40%. A continuación, se presentan las características generales de estos métodos.

Los principales procesos fisicoquímicos que se emplean son:

Coagulación-Floculación: Este proceso consiste en la adición de productos químicos (coagulantes) que desestabilizan las partículas en suspensión, facilitando su agrupación en flóculos más grandes que pueden ser eliminados con facilidad. La coagulación neutraliza las cargas de las partículas, mientras que la floculación fomenta la formación de masas que sedimentan.

Adsorción: Este método utiliza materiales como el carbón activado para eliminar contaminantes orgánicos y metales pesados del agua. En este proceso, las sustancias a eliminar se adhieren a la superficie del adsorbente, permitiendo su separación del agua.

Filtración y Sedimentación: Estos métodos físicos son fundamentales para separar los sólidos suspendidos del agua. La sedimentación permite que las partículas más pesadas se asienten en el fondo, mientras que la filtración utiliza medios porosos para retener los contaminantes.

Oxidación Química: Este enfoque implica el uso de agentes oxidantes para descomponer contaminantes, incluidos compuestos orgánicos y metales. Los procesos de oxidación avanzada, que generan radicales altamente reactivos, son especialmente eficaces para tratar sustancias que son difíciles de degradar.

Las principales ventajas de los métodos fisicoquímicos son:

Eficiencia: Estos métodos pueden procesar grandes volúmenes de agua de manera rápida, lo que resulta esencial en situaciones de emergencia y para abastecer a grandes poblaciones.

Versatilidad: Son capaces de tratar una amplia variedad de contaminantes, incluidos aquellos que no pueden ser degradados eficientemente por métodos biológicos.

Complementariedad: A menudo se combina con tratamientos biológicos, lo que mejora la biodegradabilidad de la materia orgánica presente en las aguas residuales.

Las consideraciones ambientales implican que, a pesar de su efectividad, es fundamental considerar el impacto ambiental de los tratamientos fisicoquímicos. La adición de productos químicos puede alterar la composición

del agua, y algunos subproductos generados pueden ser tóxicos. Por lo tanto, es vital gestionar estos procesos con cuidado para minimizar los riesgos para la salud y el medio ambiente. En conclusión, los tratamientos fisicoquímicos son herramientas esenciales en la gestión de aguas residuales, proporcionando soluciones efectivas para la eliminación de contaminantes y la mejora de la calidad del agua.

Procesos Avanzados de Oxidación

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han ganado una atención significativa desde la década de 1970, principalmente debido a su notable capacidad para tratar contaminantes refractarios. Estos contaminantes incluyen pesticidas, fármacos, colorantes y surfactantes, que a menudo son resistentes a los métodos de tratamiento convencionales. La resistencia de estos compuestos a la degradación biológica y química convencional representa un desafío considerable en el ámbito del tratamiento de aguas residuales y la purificación de agua potable. En este contexto, los PAOs se destacan como una solución efectiva, especialmente en situaciones donde los efluentes presentan alta estabilidad química o baja biodegradabilidad.

La creciente preocupación por la contaminación ambiental ha impulsado el desarrollo y la implementación de tecnologías que puedan abordar estos problemas de manera efectiva. Los PAOs se han convertido en una herramienta crucial en la lucha contra la contaminación, ya que ofrecen métodos que no solo eliminan los contaminantes, sino que también transforman su estructura química, convirtiéndolos en compuestos menos nocivos. Las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs) se basan en métodos fisicoquímicos que generan cambios significativos en la estructura química de los contaminantes. Este enfoque fue formulado inicialmente por Glaze y sus colegas, quienes fueron pioneros en la descripción de los PAOs. Estos procesos implican la creación y utilización de especies transitorias altamente reactivas, siendo el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) una de las más importantes. Este radical es fundamental en la química de oxidación, ya que su alta reactividad permite la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos.

Los Procesos de Oxidación Avanzados (PAOs) son tecnologías innovadoras que utilizan el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para oxidar y mineralizar compuestos orgánicos en aguas contaminadas. Estas técnicas son efectivas para el tratamiento de aguas residuales y potables, eliminando muchos contaminantes provenientes de desechos industriales y municipales, como compuestos fenólicos, medicamentos y colorantes. La capacidad de los PAOs para descomponer estos contaminantes en productos más simples, como dióxido de carbono y agua, los convierte en una herramienta valiosa para mejorar la calidad del agua y reducir el impacto ambiental de los efluentes. (Dhaka et al., 2019; Gogoi et al., 2018; Rodríguez-Narvaez et al., 2017).

Existen diversas formas de generar el radical $\cdot\text{OH}$, altamente reactivo y no selectivo, que actúa como una especie oxidante fuerte. El radical hidroxilo puede producirse mediante diversos procesos fotoquímicos, algunos de los métodos incluyen la utilización de luz solar, así como a través de otras fuentes de energía, como la radiación ultravioleta (UV), radiación ultrasónica (US), ondas de radio (OR), así como la combinación con procesos químicos como la reacción de Fenton, fotocatálisis, la combinación de luz UV con peróxidos, ozonización catalítica, electro-Fenton, entre otros. La capacidad del radical $\cdot\text{OH}$ para atacar y oxidar compuestos orgánicos lo convierte en un oxidante muy eficaz, capaz de descomponer incluso contaminantes difíciles de degradar por métodos tradicionales. Además, ciertas TAOs, como la fotocatálisis heterogénea y la radiólisis, incorporan reductores químicos que permiten transformar contaminantes tóxicos que son particularmente difíciles de oxidar, tales como iones metálicos o compuestos halogenados. Estos procesos no solo aumentan la eficiencia de la eliminación de contaminantes, sino que también amplían el rango de compuestos que pueden ser tratados. Por ejemplo, en la fotocatálisis, el uso de catalizadores como el dióxido de titanio (TiO_2) en combinación con luz UV genera radicales que pueden descomponer compuestos orgánicos complejos. Cada proceso utiliza fuentes de energía y reactivos para producir los radicales hidroxilos necesarios para oxidar los contaminantes. Por ejemplo, en la reacción de Fenton, la combinación de peróxido de hidrógeno y sales de hierro genera radicales $\cdot\text{OH}$ que pueden degradar una amplia gama de compuestos orgánicos. Por otro lado, la fotocatálisis emplea semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) activados por luz UV para producir los radicales oxidantes. (Braslavsky, 2007).

Para monitorear la degradación de los contaminantes durante el tratamiento con PAOs, se utilizan técnicas analíticas como la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y la espectrometría de masas. Estas técnicas permiten medir parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT), cuantificando así la eficacia del tratamiento y la mineralización de los compuestos orgánicos. Además, el análisis de los productos intermedios y finales de la oxidación ayuda a comprender los mecanismos de reacción y optimizar las condiciones del proceso. Los PAOs se han consolidado como una alternativa efectiva a los métodos tradicionales de tratamiento de aguas, siendo aplicados en diversas escalas, desde

laboratorios hasta plantas piloto y a escala industrial. Estas tecnologías han demostrado su eficacia en la eliminación de contaminantes emergentes, como los residuos farmacéuticos y los productos de cuidado personal, que son difíciles de eliminar por métodos convencionales. Además, los PAOs pueden ser utilizados en combinación con otros procesos, como la adsorción en carbón activado o la filtración por membrana, para mejorar aún más la calidad del agua tratada.

Sin embargo, a pesar de sus ventajas, la implementación de los PAOs en países en desarrollo, como los de América Latina, aún es limitada. Esto se debe en parte a los altos costos iniciales de instalación y operación, así como a la falta de conocimiento y experiencia en la aplicación de estas tecnologías. No obstante, existen industrias, especialmente en sectores como la minería y la petroquímica, que podrían beneficiarse significativamente de la implementación de PAOs para eliminar contaminantes difíciles de degradar por métodos convencionales.

Entre los métodos de oxidación avanzada, la fotocatálisis heterogénea es la más estudiada. Este proceso utiliza fotocatalizadores nanoestructurados para maximizar la absorción de fotones y reactivos. El proceso tiene ventajas como el bajo precio y la estabilidad química de los fotocatalizadores usados (TiO_2). Sin embargo, su aplicación al tratamiento de grandes volúmenes de agua es difícil, debido al costo de la radiación artificial a través de lámparas UV eléctricas. Prieto-Rodríguez (2012)

Catálisis asistida con radiación ultravioleta

La catálisis asistida con luz ultravioleta (UV) activa catalizadores y facilita reacciones químicas, especialmente en procesos de oxidación y degradación de contaminantes. Este método se ha vuelto cada vez más relevante en la investigación y aplicaciones industriales debido a su capacidad para mejorar la eficiencia de las reacciones y reducir la energía necesaria para llevarlas a cabo.

La fotocatálisis es un proceso químico que se activa mediante la radiación, como la luz solar, UV e infrarroja, en presencia de un fotocatalizador, típicamente un semiconductor. Según la IUPAC, este proceso implica la transformación de sustratos de reacción a través de la absorción de radiación por el fotocatalizador, lo que a su vez inicia o acelera la reacción química. Los óxidos metálicos, como el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), y otros, son comúnmente utilizados en estos procesos debido a su eficacia y estabilidad.

La fotocatálisis ha demostrado ser eficaz en el tratamiento de aguas residuales y en la purificación del aire, eliminando contaminantes difíciles de degradar, como colorantes azoicos y compuestos orgánicos volátiles (COVs). La combinación de fotocatálisis con otros procesos de oxidación avanzada ha mostrado resultados prometedores en la mejora de la eficiencia de eliminación de contaminantes.

Entre las ventajas de la fotocatálisis se encuentran su capacidad para operar a temperaturas moderadas y su potencial para aplicaciones en sistemas descentralizados. Sin embargo, también enfrenta desafíos, como la optimización de la eficiencia de los catalizadores y la gestión adecuada de la luz UV. Las actuales investigaciones se centran en el desarrollo de nuevos materiales foto catalíticos y en mejorar las fuentes de luz para maximizar la efectividad de estos procesos.

El interés en la fotocatálisis está en aumento, especialmente en el contexto de la sostenibilidad y la reducción de la contaminación. La integración de tecnologías avanzadas, como la nanotecnología, promete mejorar aún más la eficiencia y la aplicabilidad de los fotocatalizadores. A medida que la conciencia sobre la contaminación ambiental crece, la fotocatálisis se perfila como una solución viable para abordar estos problemas, contribuyendo a un entorno más limpio y sostenible.

Entre las ventajas de la catálisis asistida por UV se incluyen su capacidad para operar a temperaturas moderadas y su potencial para ser implementada en sistemas de tratamiento descentralizados. Sin embargo, también enfrenta desafíos, como la necesidad de optimizar la eficiencia de los catalizadores y la gestión de la luz UV para maximizar su efectividad. La investigación continúa enfocándose en el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos, así como en la mejora de los sistemas de iluminación para aplicaciones industriales. (Bessegato et al., 2015)

Catálisis asistida con radiación ultrasónica

La catálisis asistida por radiación ultrasónica, conocida como sonocatálisis, es una técnica que utiliza ondas ultrasónicas o ultrasonido (US) para mejorar la eficacia de las reacciones químicas. Este método se basa en la generación de cavitación acústica en líquidos, lo que crea condiciones extremas que favorecen la transferencia de masa y aceleran las reacciones químicas. La sonocatálisis incrementa la reactividad de los

catalizadores al aumentar la superficie disponible para los reactivos, lo que resulta en una mayor velocidad de reacción. Al aplicar ultrasonido, se producen colisiones moleculares que pueden generar temperaturas locales extremadamente altas, lo que ayuda a eliminar capas de óxido en los catalizadores y mejora su rendimiento. Estas condiciones permiten que los catalizadores sean más efectivos en la aceleración de reacciones y en la reducción de la energía de activación necesaria para que estas ocurran.

La catálisis asistida con ultrasonido es muy útil para descomponer sólidos y mezclar líquidos. Al reducir el tamaño de partículas y gotas, se aumenta la superficie de contacto, lo que acelera la reacción química. La cavitación ultrasónica puede crear partículas y gotas extremadamente pequeñas, a veces menores de 100 nanómetros. Si estas partículas o gotas se estabilizan, solo se necesita usar el ultrasonido al principio de la reacción. Los reactores ultrasónicos pueden mezclar los reactivos y catalizadores rápidamente y con eficacia, incluso en líquidos muy espesos.

A nivel laboratorio, los ultrasonidos se utilizan desde hace tiempo para mezclar líquidos y crear emulsiones finas gracias a su capacidad de homogenización. La emulsificación se logra mediante sondas ultrasónicas que generan cavitación acústica al introducir ultrasonidos de alta intensidad en los líquidos. Esta cavitación produce fuerzas de deslizamiento que rompen gotas grandes en partículas nanométricas, formando emulsiones uniformes. También son efectivos para dispersar y desaglomerar sólidos en líquidos. La cavitación ultrasónica crea fuerza de cizallamiento muy altas que se pagan a los aglomerados de partículas en partículas individuales generando así dispersiones de tamaños micrométricos y nanométricos aplicables en la fabricación de productos como pinturas, tintas cibernéticas y bebidas. La sonicación es especialmente eficiente en líquidos viscosos, superando las fuerzas de atracción entre partículas para lograr una dispersión homogénea.

El ultrasonido se define por su intensidad (Watt/cm^2) así como por su frecuencia (kHz). Una frecuencia más alta hace que la sonda de ultrasonido vibre más rápido. Los métodos empleados con el uso del ultrasonido son la irradiación mediante sonda o mediante baño de ultrasonido. En el primero, se acelera mucho más la reacción. Consiste en introducir una sonda generadora de ultrasonido en la mezcla de reacción. En el método de baño de ultrasonido, el reactor está sumergido en un baño al que se le aplican las ondas ultrasónicas, lo que hace que no se llegue a los niveles de aceleración de la sonda, pero se alcancen valores aceptables. Abreu, A. G. (2021)

La técnica ha demostrado ser útil en la síntesis de diversos compuestos, incluyendo nanopartículas y materiales activados por luz, que son difíciles de producir mediante métodos convencionales. Además, la sonocatálisis se puede aplicar en la recuperación de catalizadores gastados, facilitando su reciclaje y reutilización. Se han realizado estudios sobre la mejora de catalizadores Fischer-Tropsch mediante sonicación, así como la síntesis de perovskitas y otros materiales. Estas aplicaciones muestran cómo la sonocatálisis puede aumentar la eficiencia y velocidad de las reacciones químicas, haciéndolas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

Materiales empleados como catalizadores en procesos asistidos

a) Dióxido de titanio (TiO_2)

Los fotocatalizadores, como el dióxido de titanio (TiO_2), son compuestos que pueden activar reacciones químicas bajo la luz. Estos materiales pueden descomponer contaminantes orgánicos en presencia de luz solar, lo que los convierte en una opción efectiva para descontaminar el agua. El TiO_2 se ha establecido como el fotocatalizador más efectivo y ambientalmente amigable debido a su combinación única de bajo costo, estabilidad química, no toxicidad, alta reactividad y resistencia a la fotocorrosión. Estas características han permitido su amplia aplicación en campos, como el tratamiento de aguas residuales, la purificación de gases y la protección del medio ambiente.

Existen cuatro formas polimórficas naturales de TiO_2 : anatasa, rutilo, brookita y una fase monoclínica, siendo el rutilo la más estable termodinámicamente. Sin embargo, se ha confirmado que la anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica que el rutilo. Cuando se expone a luz ultravioleta, el TiO_2 muestra una fuerte capacidad de oxidación y reducción, generando portadores de carga, específicamente electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. No obstante, la recombinación de estos pares electrón-hueco puede reducir la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas.

Para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 , se han desarrollado numerosas estrategias de modificación, siendo el dopaje con iones metálicos uno de los métodos más efectivos. Se ha descubierto que los iones

dopantes contribuyen al desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda más largas, reduciendo la energía de la banda prohibida de las nanopartículas de TiO_2 . Además, promueven el crecimiento de la fase anatasa, lo que conduce a una mayor pureza de esta fase. Sin embargo, también se han reportado efectos adversos del dopaje con iones metálicos sobre la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

Estudios previos han demostrado que los catalizadores de TiO_2 dopados con rubidio y potasio pueden mejorar significativamente las actividades fotocatalíticas en comparación con los no dopados. En este contexto, se ha informado sobre el estudio de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Li^+ , preparadas mediante el método sol-gel, y sus actividades fotocatalíticas para la degradación de naranja de metilo bajo irradiación UV.

b) Óxido de Zinc (ZnO)

Los semiconductores nanoestructurados son de gran interés debido a sus propiedades mejoradas y aplicaciones tecnológicas prometedoras. El óxido de zinc a nano escala es un semiconductor de banda ancha con una energía de banda prohibida de aproximadamente 3.37 eV, lo que le permite absorber luz en el rango ultravioleta (UV). Laid, N., Bouanimba, N., Ben Ahmede, A., Toureche, A., & Sehili, T. (2020). Su estructura cristalina puede presentarse en forma de wurtzita o zincita, siendo la wurtzita la más comúnmente utilizada en aplicaciones fotocatalíticas. El ZnO es conocido por su alta estabilidad química, no toxicidad y bajo costo, lo que lo convierte en un material atractivo para aplicaciones en el tratamiento de aguas y la purificación del aire.

Cuando el ZnO es irradiado con luz UV, se generan electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Estos portadores de carga pueden reaccionar con el agua y el oxígeno presentes en el medio, formando especies reactivas como radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estas especies son altamente oxidantes y pueden descomponer una amplia gama de contaminantes orgánicos, incluyendo colorantes, pesticidas y productos farmacéuticos.

c) Hidróxidos Dobles Laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son estructuras sintéticas formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente que son estabilizadas con aniones interlaminares. La presencia de grupos hidroxilo en las superficies de sus láminas y los aniones intercambiables los hace compuestos ideales para preparar productos de funcionalización o hibridación con moléculas orgánicas permitiendo la obtención de nuevos materiales en escala nanométrica que cubren una gama amplia de aplicaciones, desde materiales biológicamente compatibles hasta catalizadores o materiales para remediación ambiental. Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (s/f).

Aunque la mayoría de la literatura sobre fotocátalisis en la degradación de compuestos orgánicos se centra en óxidos semiconductores como el TiO_2 , poco a poco han surgido estudios que utilizan materiales laminares como los hidróxidos dobles laminares HDL. Hace unos 11 años, estos materiales se reportaron como fotocatalizadores alternativos al TiO_2 ; lo interesante es que su superficie está cubierta por grupos OH, que son agentes cruciales en el inicio del proceso de degradación con radicales libres $\text{OH}^\cdot$.

En relación con la fotocátalisis se pueden distinguir que se han implementado 3 estrategias para el uso de los HDL como fotocatalizadores. La primera es llevar a cabo una calcinación hasta la formación de óxidos mixtos correspondientes ($T < 500^\circ\text{C}$). La segunda es calcinar sin destruir la estructura HDL y depositar sobre esta, nanopartículas de otros materiales o formar estructuras con estos sólidos. La tercera es empleando los materiales HDL preservando la estructura laminar y emplearlos en las reacciones fotocatalíticas. Por lo anterior estos materiales tienen un gran potencial por investigar para su aplicación como catalizadores en PAOs.

Conclusiones

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) son procesos eficientes con gran potencial para ser empleado para la eliminación de contaminantes refractarios presentes en sistemas acuosos, como son embalses de agua natural, o en sistemas de tratamiento de agua potable y residual. Lo anterior debido al amplio abanico de opciones de sistemas, así como a la gran variedad de materiales semiconductores capaces de generar radicales libres altamente reactivos que logran descomponer compuestos refractarios en moléculas más simples e incluso llevarlas hasta la mineralización, disminuyendo impacto en el ambiente. Sobre salen los procesos catalíticos asistidos en donde los métodos que emplean la cavitación ultrasónica, así como la

radiación ultravioleta, facilitan la descomposición de compuestos orgánicos persistentes, así como la oxidación fotocatalítica haciéndolos procesos eficientes en la eliminación de diversos contaminantes, incluidos compuestos orgánicos persistentes, como los pesticidas, productos farmacéuticos, microorganismos patógenos y colorantes principalmente.

Referencias

- La contaminación del agua: Todo lo que necesitas saber. (2023, 11 de enero). Nrdc.org. <https://www.nrdc.org/es/stories/contaminacion-agua-todo-lo-necesitas-saber>
- Pending. (s/f). Cambridge.org. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://dictionary.cambridge.org/dictionary/english-polish/pending>
- De filtrado menor a, •. La Zeolita Tiene Una Tasa Nominal. (s/f). *Beneficios adicionales de la zeolita como medio de filtración Desempeño de filtrado*. Carbotecnia.info. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://www.carbotecnia.info/PDF/medfiltrantes/Zeolita.pdf>
- Wu, G., Ma, J., Li, S., Li, J., Wang, X., Zhang, Z., & Chen, L. (2023). Functional metal–organic frameworks as adsorbents used for water decontamination: design strategies and applications. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 11(13), 6747–6771. <https://doi.org/10.1039/d3ta00279a>
- Zare, E. N., Mudhoo, A., Khan, M. A., Otero, M., Bundhoo, Z. M. A., Navarathna, C., Patel, M., Srivastava, A., Pittman, C. U., Mlsna, T., Mohan, D., Makvandi, P., & Sillanpää, M. (2021). Water decontamination using bio-based, chemically functionalized, doped, and ionic liquid-enhanced adsorbents: review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(4), 3075–3114. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01207-w>
- Tratamiento físico-químico de aguas residuales. (s/f). Condorchem Enviro Solutions. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://condorchem.com/es/depuradoras-fisico-quimicas/>
- US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004 (1998).
- Document display. (s/f). Epa.gov. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30004S7Z.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1995+Thru+1999&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C95thru99%5Ctxt%5C0000013%5C30004S7Z.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150q16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>
- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, 108(1), 1–35. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(97)00118-4)
- Alulema-Pullupaxi, P., Espinoza-Montero, P. J., SigchaPallo, C., Vargas, R., Fernández, L., Peralta-Hernández, J. M., & Paz, J. L. (2021). Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review. *Chemosphere*, 281, 130821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130821>
- Álvarez, M. S. Á. (2015). *Remediación de efluentes contaminados mediante métodos físicos y biológicos* [Universidad de Vigo]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=124531>
- (S/f). Hielscher.com. Recuperado el 28 de julio de 2024, de https://www.hielscher.com/es/sonocatalysis_catalysis.htm
- Torices, D. P. (s/f). *PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: AVANCES RECIENTES Y TENDENCIAS FUTURAS*. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/14217/409513.pdf?isAllowed=y&sequence=1>
- Abreu, A. G. (2021). Obtaining of biodiesel from *Jatropha curcas* and *Moringa oleifera* oils assisted by ultrasounds. *Revista Estudiantil Nacional de Ingeniería y Arquitectura. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”*, Vol 2 (1).

- Biblioteca del Congreso Nacional de Chile/BCN. (5 de Julio, 2018). *Técnicas y métodos de tratamiento para diferentes tipos de aguas residuales*.
https://obtienearchivo.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/25552/2/Informe_Tratamiento_Aguas_Residuales.pdf
- Prieto-Rodriguez, L., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Puma, G. L., & Malato, S. (2012). Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 131–137.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.008>
- Domènech, X., & Jardim y Marta I. Litter, W. F. (s/f). *PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES*. Psa.es. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://psa.es/en/units/stw/projects/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 151, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.02>
- Zou, F., Hu, J., Miao, W., Shen, Y., Ding, J., & Jing, X. (2020). Synthesis and characterization of enhanced photocatalytic activity with Li+-doping nanosized TiO₂ catalyst. *ACS Omega*, 5, 28510–28516. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03054>
- Johnson, A. C., & Sumpter, J. P. (2001). Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental science & technology*, 35(24), 4697–4703. <https://doi.org/10.1021/es010171j>
- Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes
<https://psa.es/en/units/stw/projects/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>
- TECNOLOGÍA DEL OZONO y de AOPs en el tratamiento de aguas. (s/f). Ozono21.com. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://www.ozono21.com/actualidad-interna/tecnologia-del-ozono-aops-tratamiento-aguas/399/>
- Yu, G., Wang, Y., Cao, H., Zhao, H. & Xie, Y. (2020). Reactive Oxygen Species and Catalytic Active Sites in Heterogeneous Catalytic Ozonation for Water Purification. *Environ. Sci. Technol.*, 54 (10) 5931-5946. DOI: 10.1021/acs.est.0c00575
- Rosario Elena Armijo Miranda – Nathalia Vanini Basegio Castellani – Brinidilda Dolores Cofrade Romero – Teresa Ramos Carreño. (s/f). *Contaminantes Químicos del Agua: Contaminación Antropogénica*. Upo.es. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://www.upo.es/cms1/export/sites/upo/molegla/documentos/Numero35/Destacado-3.pdf>
- Laid, N., Bouanimba, N., Ben Ahmede, A., Toureche, A., & Sehilli, T. (2020). Characterization of ZnO and TiO₂ nanopowders and their application for photocatalytic water treatment. *Acta physica Polonica: A*, 137(3), 305–312.
<https://doi.org/10.12693/aphyspola.137.305>
- Sharma, A., Bachheti, A., Sharma, P., Bachheti, R. K., & Husen, A. (2020). Phytochemistry, pharmacological activities, nanoparticle fabrication, commercial products and waste utilization of *Carica papaya* L.: A comprehensive review. *Current Research in Biotechnology*, 2, 145–160. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2020.11.001>
- Martínez, D. R., & Carbajal, G. G. (s/f). *Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología*. Unam.mx. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://biblat.unam.mx/hevila/Avancesenquimica/2012/vol7/no1/9.pdf>
- TiO₂, un innovador material foto-activo. (2019, mayo 3). Cesga - Centro de Supercomputación de Galicia; Centro de Supercomputación de Galicia - Cesga. <https://www.cesga.es/como-convertir-tio2-en-un-innovador-material-foto-activo-a-la-luz-visible/>
- (S/f). Byk-instruments.com. Recuperado el 29 de julio de 2024, de <https://www.byk-instruments.com/es/rawmaterial-titanium-dioxide>