

DEGRADACIÓN FOTO-FENTON DE PRECURSORES DE DBPS, EN AGUAS NATURALES UTILIZADAS EN LA OBTENCIÓN DE AGUA POTABLE, EMPLEANDO UN REACTOR SOLAR CPC

D. Aristizabal¹, A. Moncayo¹, A-G. Rincón², N. Renítez¹, C. Pulgarín²

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Valle, A.A. 25360 Cali, Colombia

² SB-ISIC-GGEC, Institute of Chemical Engineering, Swiss Federal Institute of Technology (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland

Recibido Nov-2006, revisado Mar-2007, aceptado Jun-2007 Publicado Dic-2007

Resumen. Se desarrollaron experiencias fotocatalíticas ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{luz}$) en un colector solar compuesto (CPC) utilizando fuentes naturales de agua (ríos Pance y río Meléndez) en las que se disolvieron isómeros dihidroxibencénicos ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), un grupo representativo de la materia orgánica natural. Las experiencias se trabajaron a un pH de 5.0 y 3.0 con una concentración de Fe^{2+} de 1 mg/l y se aseguró la presencia de H_2O_2 durante el proceso. Los resultados mostraron que se alcanza la eliminación de los $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ y una mineralización mayor del 80%. Sin embargo, estos resultados pueden variar dependiendo de las características fisicoquímicas del agua. Este trabajo permite obtener información sobre la fotodegradación de la materia orgánica en fuentes naturales de agua. Se demostró que los constituyentes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua natural pueden influir en la efectividad del proceso fotocatalítico por lo tanto, cada clase de fuente de agua debe ser considerada como un caso de estudio.

Abstract. Degradation of the organic matter in natural water from Pance and Meléndez river by Fenton and photo-Fenton were carried out using a compound parabolic collector (CPC). The water samples were spiked with dihydroxybenzene isomers ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) which are a representative group of natural organic matter. The experiences were carried out at pH 5.0 and 3.0 with 1 mg/l of Fe^{2+} and the presence of H_2O_2 . The results showed that the organic compounds ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) were transformed up to 80% of mineralization. However, these results depend of physicochemical characteristics of the water. This work allows obtaining information about photodegradation of organic matter in water taking into account other natural components. This work demonstrated that the organic and inorganic components, present in the natural water, can influence on the effectiveness of the photocatalytic process. In consequence each natural water source must be considered as a study case.

1. Introducción.

La cloración es un método ampliamente usado como etapa de desinfección en la producción de agua potable, sin embargo, la presencia de los compuestos orgánicos conlleva a la formación de subproductos (DBPs) que son perjudiciales a la salud⁽¹⁾, por lo cual la normatividad de calidad de agua potable, exige niveles inferiores a 100 mg/l de estos productos. Las técnicas convencionales de tratamiento de agua, previas a la cloración, no garantizan la remoción total de la materia orgánica lo que hace probable la

formación de DBPs^[2]. En países en desarrollo la producción de agua potable en pequeñas comunidades consiste a menudo en una simple cloración sin un tratamiento previo de la fuente o después de pasarla por sistemas de filtración, como por ejemplo filtros lentos en arena (FLA). En ambos casos es probable la formación de DBPs por la presencia de materia orgánica. Dentro de las metodologías en desarrollo para la degradación de sustancias orgánicas se incluyen los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs) los cuales involucran la generación de agentes oxidantes fuertes, como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$)^[3]. en el caso de la reacción foto-Fenton se hace uso del peróxido de hidrógeno el cual se descompone para producir radicales OH y cuya reacción es catalizada por diferentes metales como el Fe^{3+} . Es bien conocido que éste proceso se ve favorecido en presencia de luz, la cual lo acelera (foto-Fenton) ^[4].

Muchos estudios acerca de la degradación de contaminantes han sido realizados usando los procesos Fenton y foto-Fenton, sin embargo en la mayoría de los casos estos estudios han sido realizados en agua milli-Q con la adición de diferentes sales de hierro (FeCl_3 , FeSO_4 , ferrioxalatos) ^[5,6,7], encontrándose generalmente una alta eficiencia en la degradación de las sustancias. En consecuencia es necesario conocer la eficiencia de estos procesos utilizando la matriz de agua natural.

En este trabajo se investigó la degradación de compuestos dihidroxibencénicos ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), los cuales son ampliamente usados como modelo de materia orgánica presente naturalmente en el agua ya que son productos de la degradación de los ácidos húmicos, usando un proceso heliofotocatalítico (Fenton y foto-Fenton) en muestras de agua tomadas de los ríos Pance y Meléndez de la ciudad de Santiago de Cali (Colombia), los cuales son utilizados como fuentes para la obtención de agua potable. La degradación Fenton y foto-Fenton fue estudiada con y sin la adición hierro. Se cree que este proceso heliofotocatalítico podría representar un complemento o una alternativa a los procesos convencionales de remoción de material orgánico y que además la utilización de la radiación solar podría incidir favorablemente en el costo de este tipo de sistemas en países con alta disponibilidad de este recurso.

2. Parte experimental

2.1. Métodos analíticos. Se prepararon mezclas acuosas de catecol, resorcinol e hidroquinona (Fluka > 99 %) a una concentración de 10 mg/L cada uno. Se adicionó H_2O_2 (Riedel-de Haën 35 %) para obtener la relación

1:2 compuesto: H_2O_2 y 1 mg/L de Fe^{3+} ($FeCl_3$, Merck), usando agua milli Q y agua natural como solventes. El seguimiento de la concentración de los compuestos dihidroxibencénicos se realizó simultáneamente mediante un equipo de HPLC (HEWLETT-PACKARD serie 1100), acoplado con un detector de UV longitud de onda variable ($\lambda_{max} = 216$ nm). Se utilizó una columna C_{18} Nova-Pak con tamaño de partícula de 4 μm , 3.9 mm de diámetro y 150 mm de longitud. La fase móvil fue Metanol-Agua (20:80 v/v) con un flujo de 1.0 mL/min. El carbono orgánico disuelto fue medido en un analizador TOC SHIMATZU 5050. Se hizo el seguimiento de la intensidad de la radiación solar UV en el rango de 300-400 nm con un radiómetro ACADUS S2004 con un controlador LS-3300.

2.2. Experimentos fotocatalíticos. Los ensayos se hicieron utilizando un colector solar CPC el cual consta de 6 tubos de vidrio Pyrex con dimensiones de 1.5 m de largo, 3.2 cm de diámetro interno y 3.6 de diámetro externo colocados sobre una superficie reflectora de aluminio anodizado (Figura 1). El sistema funciona haciendo recircular el agua desde un tanque de almacenamiento de 20 L. El CPC tiene una inclinación de 3 grados que corresponden a la latitud del sitio de ubicación (Universidad del Valle - Ciudad de Cali). Se evaluó la velocidad de recirculación óptima y se hicieron mediciones de la intensidad de radiación ultravioleta que llega a la superficie

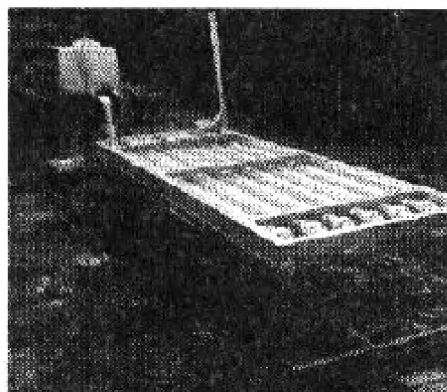


Fig 1. Colector solar compuesto (CPC)

Se aplicó el sistema foto-Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2 /luz) a muestras de agua milli-Q y provenientes de los ríos Pance y Meléndez, las cuales fueron dopadas con 10 mg/L de compuestos dihidroxibencénicos ($C_6H_4(OH)_2$), un grupo representativo de la materia orgánica natural. La concentración de Fe^{3+} fue de 1 mg/l y de H_2O_2 60 mg/L. Las experiencias se llevaron a cabo a pH 5.0 y 3.0, en muestras dopadas y sin dopar con Fe^{3+} . Paralelamente se hizo el

seguimiento del contenido de carbono orgánico total.

2.3. Intensidad de la radiación UV solar. En la figura 2 se puede apreciar la variación en la intensidad luminosa en el rango UV (300-400 nm) durante el tiempo de exposición del CPC. En un día soleado, se puede alcanzar una intensidad máxima de 30 W/m² al medio día la cual disminuye a medida que transcurre el día.

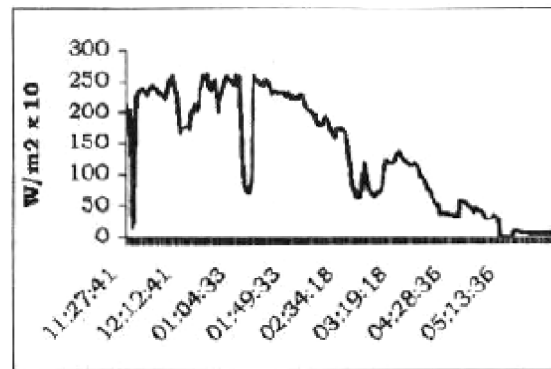


Fig 2. Monitoreo de la intensidad de la radiación UV (W/m² x 10) en el transcurso de un día soleado de experiencia

Con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en diferentes días, es necesario utilizar la cantidad de energía colectada por el reactor por unidad de volumen en los intervalos de tiempo de cada muestreo, según la ecuación 1:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n UV_{Gn} [A_{CPC} V_{TOT}] \quad (1)$$

Donde $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$; t_n es el tiempo experimental para cada muestra, A_{CPC} es la superficie de recolección de radiación del fotoreactor (0.905 m²), V_{TOT} es el volumen total del reactor (20 L), UV_{Gn} es el promedio de la radiación UV_G (radiación ultravioleta global) durante Δt_n ; y $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada por unidad de volumen, kJ/L [8].

3. Resultados y Discusión

3.1. Velocidad de recirculación óptima para ensayos en CPC. Las condiciones, concentración de metal y de peróxido de hidrógeno, utilizadas en este trabajo fueron encontradas previamente a nivel de laboratorio utilizando lámpara de luz negra TL-08 Phillips cuyo rango de emisión es 300-410 nm [9].

Bajo estas condiciones y pH 3.0, se realizaron ensayos en el CPC variando la velocidad de recirculación del agua a tratar (soluciones en agua milli Q) y una intensidad promedio de la radiación UV (300-400 nm) de 18 W/m². La velocidad máxima (9.1 L/min) fue adecuada para la degradación de catecol, resorcinol e hidroquinona, lográndose una disminución mayor al 95% de la concentración de cada sustancia en un tiempo cercano a 30 minutos. Sin embargo, los resultados mostraron que con velocidades de recirculación entre 9.1 L/min y 2 L/min se alcanza en 30 minutos una disminución en la concentración del compuesto del 70%. Paralelamente cada experiencia se llevó a cabo en la oscuridad (proceso Fenton), lográndose una degradación de la sustancia del 20% en un tiempo de cuatro horas.

3.2. Efecto de la matriz en la fotodegradación de compuestos orgánicos. En trabajos precedentes en el grupo, se encontró a nivel de laboratorio, que la fotodegradación, mediante el proceso foto-Fenton, del catecol, resorcinol e hidroquinona, es afectada por la matriz compleja presente en las fuentes de agua natural [9]. La figura 3 muestra el seguimiento de la fotodegradación del catecol, resorcinol e hidroquinona disueltos en agua natural y agua milli-Q, dopadas con Fe³⁺ a 1 mg/L. Se observa que el proceso foto-Fenton, utilizando agua natural (figura 2a) posee similar porcentaje de remoción de los compuestos dihidroxibencénicos (> 90%) al obtenido con agua milli-Q (figura 2b) cuando se expone a una energía acumulada (Q_{UV}) comparable. Sin embargo, la mineralización de estos compuestos en agua natural es menor a la que se logra en agua milli-Q.

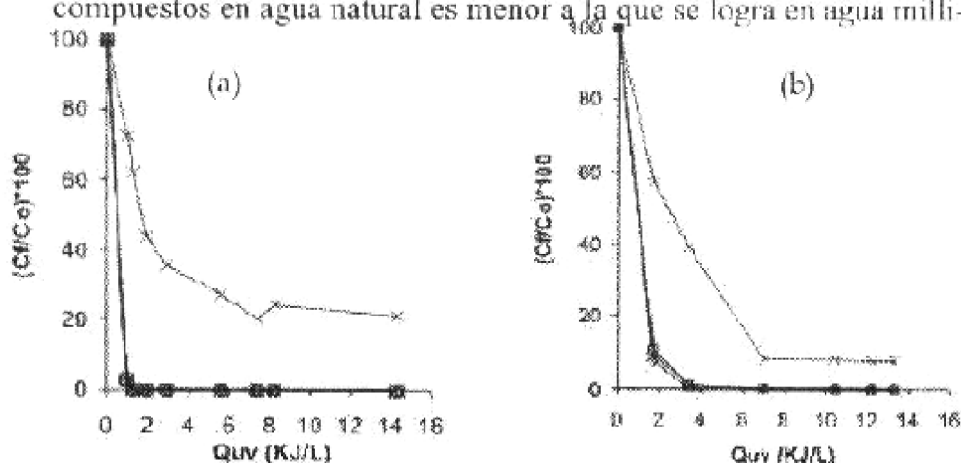


Fig 3. Fotodegradación de los (C₆H₄(OH)₂ en un reactor CPC. Velocidad de recirculación 9.1L/min; pH 3.0; [Fe³⁺]: 1 mg/l; [H₂O₂] inicial 60 mg/l. Mediciones de COT (x) y concentración

mediante HPLC: hidroquinona (\diamond), resorcinol (\bullet) y catecol (Δ). Soluciones preparadas en agua del río Pance (a) y agua milli-Q (b)

Esto podría indicar que la presencia de sustancias propias del agua natural tales como ácidos húmicos, microorganismos y algunos iones (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}), presentan un efecto negativo en el proceso de degradación, confirmandose lo obtenido a nivel de laboratorio. La inhibición se debe posiblemente a:

- 1) la competencia de la materia orgánica por los radicales $\cdot\text{OH}$
- 2) al efecto filtro de la radiación por parte de estos componentes
- 3) la competencia de los microorganismos por los radicales $\cdot\text{OH}$
- 4) la competencia de los iones inorgánicos por el radical $\cdot\text{OH}$

Adicionalmente a los resultados anteriores, obtenidos a pH 3.0, se hicieron experiencias a pH 5.0 con la finalidad de tener condiciones menos drásticas. Como puede observarse en la figura 4, bajo estas condiciones la degradación de los compuestos dihidroxibencénicos es similar a la de pH 3.0, aunque se observó que la velocidad de degradación de los compuestos tiende a ser más lenta. Sin embargo el pH menos ácido favorece su potencial aplicación, ya que facilita la implementación disminuyendo problemas de corrosión de los sistemas de transporte de agua y facilitando su neutralización. En efecto, otros autores han demostrado que el proceso foto-Fenton es eficiente en un rango de pH entre 4 y 6 ^[10,11].

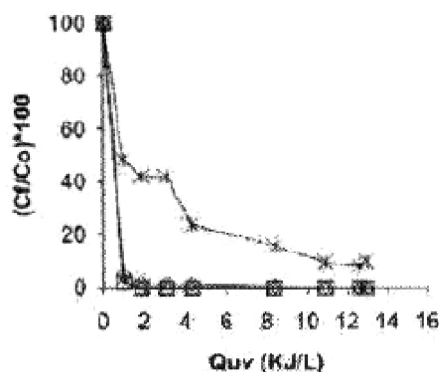


Fig 4. Fotodegradación de los $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$ en un reactor CPC usando agua del río Pance. Velocidad de recirculación 9.1L/min; pH 5.0; $[\text{Fe}^{3+}]$: 1 mg/l; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial 60 mg/l. Mediciones de COT (λ) y concentración mediante HPLC: hidroquinona (a), resorcinol (b) y catecol (c).

3.3. Efecto de la presencia natural de Fe^{3+} en la fotodegradación de compuestos dihidroxibencénicos.

Se hicieron ensayos de fotodegradación de compuestos dihidroxibencénicos en agua natural en presencia y ausencia de hierro, para evaluar si la cantidad de hierro naturalmente presente es suficiente para generar un proceso foto-Fenton. Se hicieron experiencias con muestras tomadas antes y después de un filtro lento en arena (FLA).

Cuando se hace incidir radiación solar a aguas provenientes de fuentes superficiales sin dopar con Fe^{3+} se obtiene un porcentaje de remoción de los compuestos dihidroxibencénicos alrededor de 80% y una mineralización del 50% y del 70% en muestras tomadas antes y después del filtro respectivamente (figuras 4a y 4c), estos resultados demuestran que la concentración de hierro presente naturalmente en el agua (0.1-0.4 mg/l) permite que el proceso foto-Fenton se lleve a cabo.

Sin embargo, el tiempo necesario para una transformación total de los compuestos es mayor que cuando el Fe^{3+} es llevado a una concentración de 1 mg/l, (figura 4b y 4d) donde se logra una mayor mineralización, alcanzando una disminución del TOC hasta del 90 %.

Comparando los resultados, obtenidos con agua tomada antes y después del filtro, ilustrados en las figuras 4a y 4c, se puede deducir que la velocidad de transformación de los compuestos estudiados es parecida. Sin embargo, la mineralización fue mayor cuando el agua ha sido pasada por el filtro. Este hecho podría atribuirse a:

Como se aprecia en los valores de TOC (ver tabla 1), el contenido de materia orgánica en las muestras sin filtrar es mayor, por lo tanto el proceso foto-Fenton requiera de mas tiempo para mineralizarla.

- a) El agua después de la filtración posee menor turbidez lo que garantiza un mayor penetración de la radiación en el sistema
- b) La mayor concentración de otros componentes, en el agua sin filtrar, inhibe el proceso foto-Fenton, como fue explicado en la sección 3.2 y ha sido manifestado por otros autores ^[2, 12].

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los efluentes estudiados antes de pasar por el tratamiento del filtro lento en arena (valores promedio)

Parametro	RÍO PANCE		RÍO MELÉNDEZ	
	AF	DF	AF	DF
pH	6.72	6.80	7.30	7.12
Turbiedad (UNT)	7.12	0.31	1.21	0.15
Color (UPC)	9.5	3.7	5.9	2.7
TOC (mg/l)	7.44	4.31	2.12	0.67
Fe (mg/l)	0.25	0.07	0.64	0.34

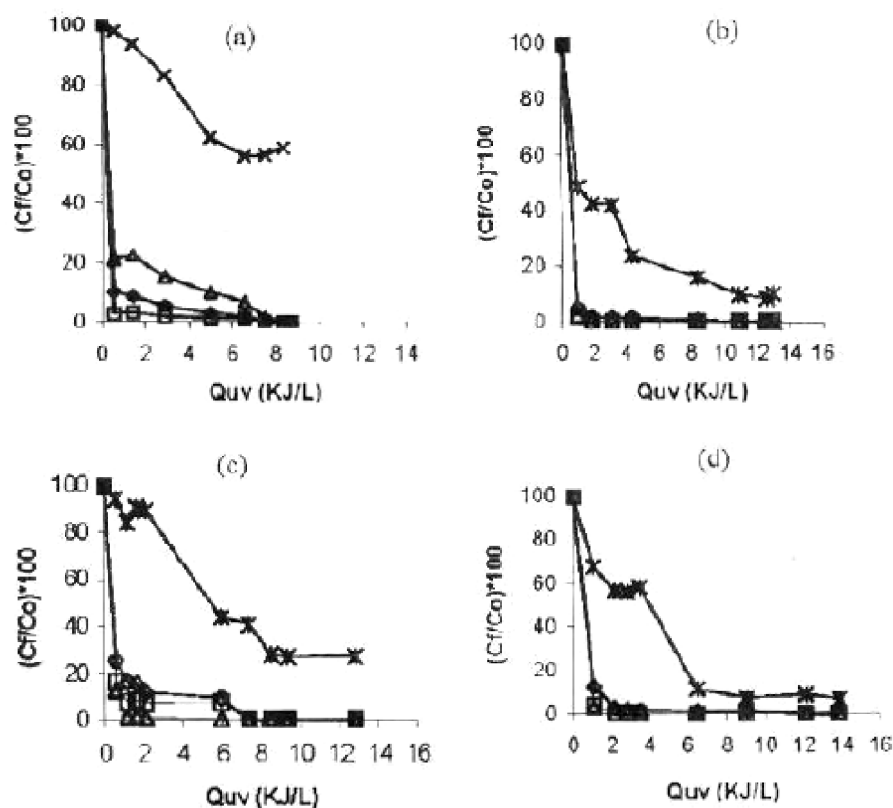


Fig 5. Fotodegradación de los $C_6H_4(OH)_2$ en un reactor CPC en aguas tomadas del río Pance (*a*) antes de un filtro lento en arena sin agregar Fe; (*b*) antes de un FLA agregando Fe; (*c*) después de un FLA sin agregar Fe; (*d*) después de un FLA agregando Fe. Velocidad de recirculación 9.11./min; pH 5.0; $[Fe^{3+}]$: 1 mg/l; $[H_2O_2]$ inicial 60 mg/l. Mediciones de COT (x) y concentración mediante HPLC: hidroquinona (◊), resorcinol (◌) y catecol (Δ).

Comparando los resultados ilustrados en las figuras 5a y 5c con los de las figuras 5b y 5d, permite concluir que la mayor concentración de Fe^{3+} en los sistemas conlleva al incremento en la velocidad de degradación de los compuestos, alcanzando una disminución del TOC hasta del 90 %.

3.4. Evaluación de la fotodegradación en dos fuentes de agua potable.

Las figuras 4 y 5 muestran los resultados obtenidos en la degradación de catecol, resorcinol e hidroquinona disueltos en aguas provenientes de los ríos Pance y Meléndez. La velocidad de degradación de los compuestos es similar en todos los casos logrando la desaparición de la molécula original en un 100 %. Sin embargo, se puede apreciar, en la curva de seguimiento de TOC, de las figuras 5 b , 5d, 6a y 6b que su mineralización no es total. Se puede observar que la mineralización es más rápida en las aguas del río Meléndez, que en las del río Pance, debido probablemente a que las aguas del río Meléndez poseen menor turbiedad y contenido de materia orgánica, como se muestra en la tabla 1, obteniéndose condiciones de tratamiento que desfavorecen la reacción foto-Fenton, como fue discutido en las secciones 3.2 y 3.3.

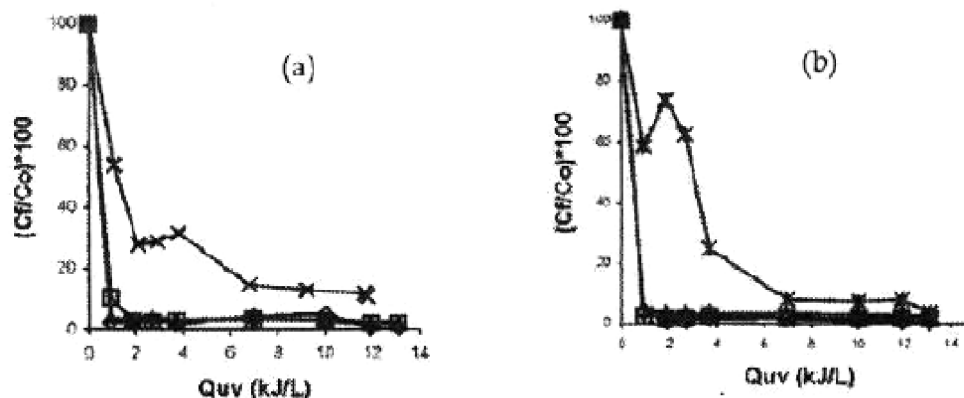


Fig 6. Fotodegradación de los $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)$ en un reactor CPC en aguas tomadas del río Meléndez (a) antes de un filtro lento en arena; (b) después de un FLA. Velocidad de recirculación 9.1L/min; pH 5.0; $[\text{Fe}^{3+}]$: 1 mg/l; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial 60 mg/l. Mediciones de COT (x) y concentración mediante HPLC: hidroquinona (◇), resorcinol (○) y catecol (Δ).

Como en el caso del río Pance, para las aguas del río Meléndez, se compararon las degradaciones de catecol, resorcinol e hidroquinona disueltos en aguas tomadas antes y después de un proceso de filtración. Los resultados muestran una mayor mineralización y velocidad eliminación de estos compuestos cuando se utiliza aguas tomadas después del filtro.

Este hecho es explicable por las razones expuestas previamente, respecto al efecto de la composición de la matriz en el proceso fotocatalítico. Similarmente si se comparan estas propiedades del agua proveniente del río Pance con las del río Meléndez (después del filtro), explica porque en las aguas del río Meléndez se alcanza una mineralización de las sustancias estudiadas del 80% con una menor energía acumulada ($Q_{uv} \gg 1 \text{ kJ/L}$), figuras 4d y 5b, mientras que con las aguas del río Pance se logra el 50%. En conclusión los parámetros fisicoquímicos influyen en el proceso fotocatalítico, cuya tendencia es que a valores mas altos de material orgánico, color y turbiedad, el proceso foto-Fenton es menos eficiente. A pesar de que las diferencias en las características fisicoquímicas de las fuentes evaluadas no son muy marcadas, se pudo observar dicha tendencia.

4 Conclusiones

El agua natural de los ríos Meléndez y Pance de la ciudad de Cali poseen concentraciones de hierro menor de 1 mg/l suficiente para la degradación de mas del 80% para los compuestos dihidroxibencénicos y para alcanzar una mineralización de aproximadamente 50% sin la adición de sales metálicas al sistema.

Es necesario obtener información sobre la fotodegradación de materia orgánica en fuentes naturales de agua ya que no es posible hacer una extrapolación a partir de resultados obtenidos con agua milli-Q. Los datos obtenidos demostraron que los constituyentes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua natural pueden influir en la efectividad del proceso fotocatalítico y consecuentemente cada clase de fuente de agua tiene que ser considerada como un caso de estudio.

Gracias al proceso foto-Fenton se logra una alta degradación de catecol, resorcinol e hidroquinona con la exposición a la luz solar de soluciones acuosas en un tiempo entre 15 y 30 minutos. Además se alcanza una apreciable mineralización (mayor al 80%) utilizando condiciones no extremas (pH 5.0, concentración de Fe^{3+} y H_2O_2 bajas). Este proceso fotocatalítico es promisorio para su aplicación como alternativa o complemento en procesos de potabilización mejorando su calidad y permitiendo ofrecer al usuario agua potable segura.

5 Referencias

- [1] Rincón, A.; Pulgarín, C.; Adler, N.; Peringer, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 139, 233-241 (2001).
- [2] Parsons, S.; Murray, Ch. *Chemosphere*. 54,1017-1023. (2004).
- [3] Fukushima, M.; Tatsumi, K.; Nagao, S. *Environmental Science and Technology*. 35, 3683-3690 (2001).
- [4] Rodríguez, M.; Malato, S.; Pulgarín, C.; Contreras, S.; Curcó, D.; Giménez, Jaime.; Esplugas, S. Article in press. *Solar Energy* (2005).
- [5] Faust, B.; Hoigne, J. *Atmos. Environ.* 24, 79-89 (1990).
- [6] Lipczynska-Kochany, E. *Chemosphere*. 22, 529-536 (1991).
- [7] Pignatello, J. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951 (1992).
- [8] Gernjak, W.; Krutzler, T.; Glaser, A.; Malato, S.; Caceres, J.; Bauer, R.; Fernández-Alba, A. *Chemosphere*. 50, 71-78 (2003).
- [9] Londoño, J. A., "Remoción de hierro, cobre y aluminio en procesos de potabilización de aguas utilizando filtración lenta en arena y su efecto en la fotodegradación de sustancias precursoras de trihalometanos. Trabajo de grado para optar al título de químico". Universidad del Valle. 107, (2003).
- [10] IJepaar, G.; Groenendijk, M.; Hopman, R.; Kruithof, J. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2, 129-138. (2002).
- [11] Katsumata, H.; Kawabe, Sh.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 162, 297-305 (2004)
- [12] Angela-Guiovana Rincón; César Pulgarín, *Applied Catálisis B: Environmental*, 51, 283-302 (2004)