

TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES MEDIANTE DETOXIFICACIÓN SOLAR

BLANCO GÁLVEZ, J. Y MALATO RODRÍGUEZ, S.*;

CARMONA FLORES, F. Y MARTÍNEZ SOLA, F.**

* Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)

Plataforma Solar de Almería (PSA), Tabernas, Almería

** Derivados del Etilo S.A. Villaricos, 04610 Cuevas del Almanzora, Almería

RESUMEN

La producción y emisión de agentes químicos contaminantes es un problema que está siendo cada vez más importante debido a la gran cantidad de residuos que se generan y que están empezando a afectar gravemente tanto al medio ambiente como a la calidad de vida de los habitantes del entorno. Gran parte de estos residuos aparecen diluidos en agua dando lugar a una contaminación que está afectando cada vez más a los sistemas de suministro de agua potable.

La mineralización de contaminantes disueltos en agua mediante el proceso denominado Detoxificación Solar se basa en el uso de la interacción entre la radiación solar ultravioleta y las partículas del semiconductor dióxido de titanio (TiO_2), mediante una reacción de fotocatalisis que tiene un elevado potencial de aplicación en la destrucción industrial de compuestos orgánicos tóxicos presentes en agua.

La Plataforma Solar de Almería, centro de investigación dedicado a la tecnología solar perteneciente a la institución española CIEMAT, está desarrollando en la actualidad un programa de Investigación y Desarrollo en Detoxificación Solar de Aguas, con la ayuda económica de la Unión Europea y en estrecha colaboración con diferentes Instituciones y Universidades Europeas.

Palabras clave: *Detoxificación solar, radiación solar ultravioleta, fotocatalisis, tratamiento de aguas, dióxido de titanio, efluentes industriales, tecnologías de oxidación avanzada, persulfato sódico.*

ABSTRACT

The production and emission of hazardous chemicals wastes is a problem that is becoming more and more important all over the world. Most of these wastes are toxic organic compounds appearing diluted in water causing environmental contamination and affecting more and more drinking water supply systems. The rising interest in environmental matters, together with the ability to destroy water-borne, chemicals has led to a strong development in the last years for a new application of solar energy: Solar detoxification. This process consist in a solar photocatalytic water mineralization using the interaction between ultraviolet radiation and TiO_2 semiconductor catalyst and it is able to destroy the

great majority of organic contaminants commonly found in water, so therefore has a strong potential in the industrial destruction of toxic organics in water. The PSA, a research center on solar technology belonging to the Spanish Research Establishment CIEMAT, is carrying out a research and Development program on Solar Water Detoxification, sponsored by the European Union, in collaboration with different European Institutions and Universities.

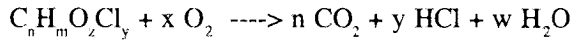
Keywords: Solar detoxification, ultraviolet solar radiation, photocatalysis, water treatment, titanium dioxide, industrial effluents, advances oxidation technologic, sodium persulphate.

PROCESO DE DEGRADACIÓN MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR

En los últimos años, la investigación en nuevos métodos para descontaminación y purificación de aguas ha ido evolucionando desde procesos que implicaban un cambio del medio contaminante (como por ejemplo, de líquido a sólido en carbón activo, de líquido a gas en el caso de contaminantes volátiles o de sólido a gas mediante combustión y pirólisis), hacia procesos que destruyen químicamente los contaminantes (MINERO, PELIZZETI, 1991). El proceso de Detoxificación Solar mediante Fotocatálisis 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) para producir una reacción de oxidación muy enérgica. Esta reacción tiene lugar cuando dicha radiación UV activa un catalizador semiconductor en presencia de oxígeno. En estas circunstancias se generan radicales hidroxilo (OH^\bullet) que atacan cualquier sustancia orgánica (tóxica o no) que se encuentre en el mismo medio, dando lugar a un enérgico proceso 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, 1991; ANDERSON, et al., 1990). El catalizador normalmente suele ser el semiconductor dióxido de titanio (TiO_2), producto no tóxico, abundante y barato que se utiliza como pigmento en la fabricación de pinturas. El hecho fotoquímico primario es por tanto la absorción de la radiación por las partículas del catalizador, siendo el proceso igualmente válido para el caso de gases y con el TiO_2 tanto en suspensión como soportado (OLLIS, 1991).

El dióxido de titanio es muy selectivo en su espectro de absorción de la radiación pues prácticamente solo absorbe en la zonas del espectro solar cercanas al ultravioleta cuya longitud de onda es menor de 400 nanómetros. Un sistema fotocatalítico solar podemos decir entonces que consiste en partículas de semiconductor que, suspendidas en un disolvente, se encuentran iluminadas por radiación solar. Normalmente este disolvente es agua, aunque existen en la literatura numerosos ejemplos de reacciones de fotocatalisis en fase gaseosa. Dado que el proceso posee un potencial de oxidación positivo extremadamente alto, es capaz de oxidar en principio casi cualquier compuesto químico (MINERO, PELIZZETI, 1991). Investigadores en fotocatalisis han destruido completamente compuestos disueltos en agua, en principio en baja concentración, y recientemente se ha comenzado con éxito a ensayar la degradación de aguas residuales industriales con alto contenido en carbono orgánico (MEHOS, et al., 1992; BLANCO

et al., 1994) En el caso de compuestos halogenados simples y complejos derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas en general la estequiometría de degradación es la siguiente:



SISTEMA INSTALADO EN LA PLATAFORMA SOLAR Y MÉTODO DE ENSAYO

El Lazo de Destoxificación diseñado y construido en la PSA está compuesto por 12 colectores solares del tipo cilindro-parabólico con seguimiento solar en dos ejes, inicialmente diseñados y contruidos para concentrar y transformar la radiación solar en energía térmica calentando progresivamente un aceite térmico hasta los 290°C.

El factor de concentración que se alcanza en dicho absorbedor es de 10,5 soles mientras que la eficiencia energética en la franja ultravioleta del espectro solar obtenida es del 58%, porcentaje este que representa la relación entre la radiación fotónica ultravioleta existente sobre el plano de apertura del colector y la disponible en el interior del tubo absorbedor, que es el medio en el cual se produce la reacción.

El colector solar utilizado, denominado Helioman (fig. 1), consiste en una torreta sobre la cual se encuentra una estructura que soporta un total de 32 espejos en 4 parábolas paralelas totalizando un área de 32 m². Esta estructura tiene dos motores contro-

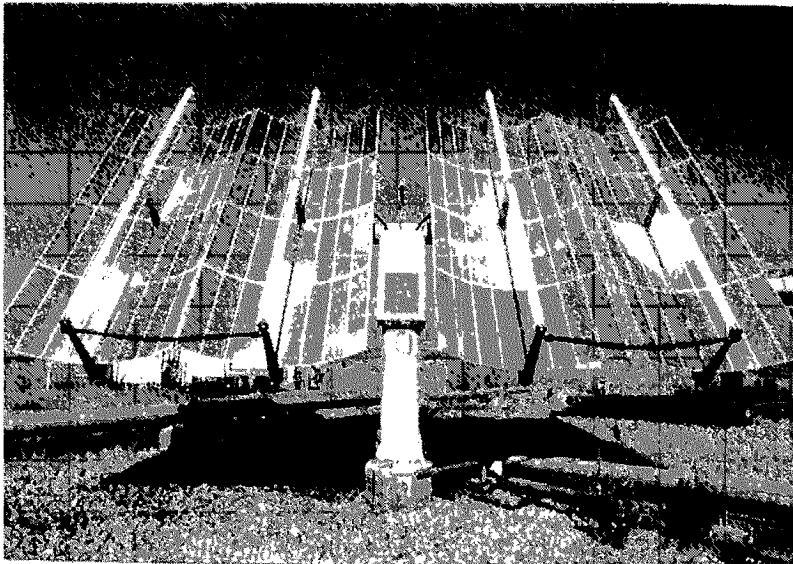


FIG. 1.- Colector solar Helioman

lados por un sistema de seguimiento solar en dos ejes (acimut y elevación) que se encarga de que el plano de apertura del colector sea siempre perpendicular a los rayos solares. En esta situación toda la radiación solar disponible sobre el anterior plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor de vidrio por el interior del cual circula el agua que se quiere tratar. La sustancia o compuesto cuya descomposición se quiere ensayar se añade al agua anterior a la concentración deseada y posteriormente se añade el catalizador. Unas turbinas agitadoras se encargan de homogeneizar perfectamente la mezcla antes de su entrada al lazo. Esta mezcla final se hace circular a través del reactor (conjunto de tubos absorbedores) con los colectores en seguimiento solar. El caudal de trabajo se puede variar desde 500 hasta 3000 l/h con objeto de conseguir mayor o menor tiempo de exposición a la radiación. Todas las tuberías, depósitos y accesorios son de HDPE (polietileno), material de gran resistencia a la mayoría de agentes químicos. El tubo absorbedor (vidrio borosilicatado de 56 mm de diámetro y 2 mm de espesor) tiene una longitud de 16 m. por módulo, lo que totaliza 196 m para todo el lazo con un volumen total de reactor de 484 litros. La fig. 2 muestra el diagrama de la instalación existente en la PSA en el que aparece también un segundo campo de colectores tipo CPC (cilindro-parabólico compuesto), recientemente instalado.

Dado que la reacción necesita la presencia de oxígeno, se ha dispuesto un sistema de inyección automática del mismo gobernado por el ordenador que controla todo el

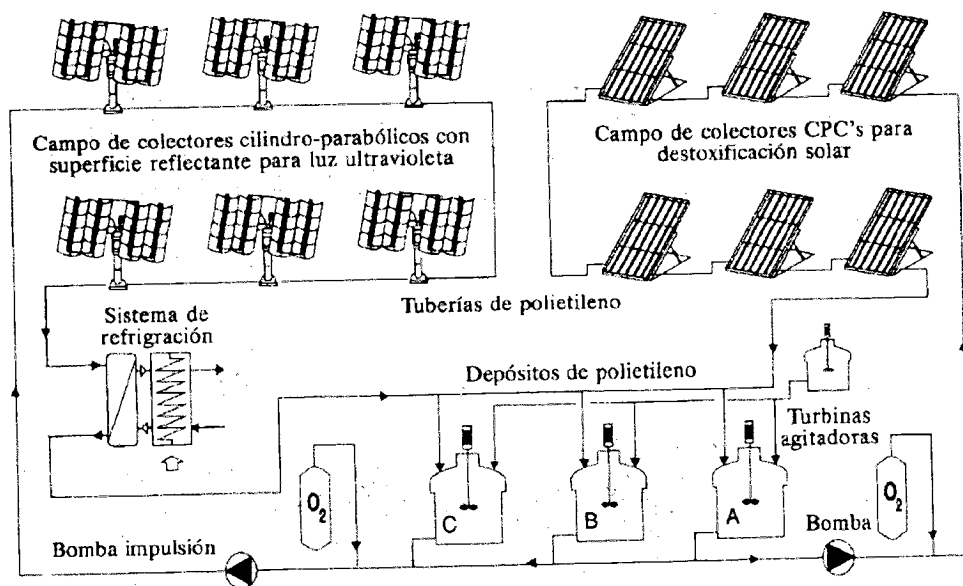


FIG. 2.- Diagrama del sistema pre-industrial de detoxificación solar instalado en la Plataforma Solar de Almería (PSA)

proceso; este sistema permite igualmente la adición y/o inyección de cualquier otra sustancia. Este ordenador se encarga asimismo de recibir y almacenar los valores de los distintos parámetros transmitidos constantemente por los distintos sensores físicos (temperaturas a lo largo del lazo y ambiente, presiones en el circuito, caudales, etc), químicos (pH en distintos puntos del lazo y concentración de oxígeno al final del mismo) y meteorológicos (radiación ultravioleta global y directa) situados en línea a lo largo del lazo y que son transmitidos al ordenador a través de un Sistema de Adquisición de Datos. Para el resto de variables químicas se toman muestras periódicamente a lo largo del circuito en los puntos habilitados al efecto, que posteriormente son analizadas en el laboratorio donde se cuantifica la degradación obtenida. Un aspecto destacado ha sido el desarrollo de todo el software necesario, posible gracias a la amplia experiencia que la PSA posee en el control de campos solares.

CARACTERÍSTICAS DE FUNCIONAMIENTO DE UN SISTEMA SOLAR DE DETOXIFICACIÓN

En el estado actual de la tecnología (BECHTEL CORPORATION, 1991), un esquema típico de lo que sería un sistema de detoxificación solar es el que aparece en la fig. 3. Dado que en el proceso de descontaminación de aguas el objetivo es la completa mineralización de los distintos compuestos orgánicos que se encuentren presentes, se ha dedicado una especial atención en todos los ensayos realizados en la PSA no solo a seguir el proceso de desaparición de dichos compuestos orgánicos, sino también a la cinética de la aparición de dióxido de carbono. La evolución del CO_2 y la medida del Carbono Orgánico Total (TOC: *Total Organic Carbon*) que permite seguir el proceso de degradación mediante el balance total de masa que interviene en el mismo. Muchos y muy diversos han sido los ensayos realizados hasta la fecha en la instalación existente en la PSA. El objetivo de estos ensayos ha sido doble; por una parte el demostrar la viabilidad del proceso de fotocátalisis solar, y por otra, la obtención de los parámetros determinantes en el cambio de escala a un nivel pre-industrial así como las principales características de este tipo de instalaciones. Otro objetivo no menos importante era la obtención de una valiosa experiencia en el manejo de este tipo de plantas, que puede ser de gran utilidad a la hora del diseño de aplicaciones concretas de esta tecnología. De las muchas sustancias y compuestos ensayados se ha elegido el pentaclorofenol (PCP) para la obtención de las características del sistema, al tratarse de un típico y problemático contaminante de aguas altamente resistente a la degradación (MINERO, et al., 1993)

Para dicho estudio del proceso de fotocátalisis solar a partir de la degradación de un compuesto determinado, es necesario seguir igualmente la evolución de sus subproductos en función de su dependencia con los distintos parámetros que influyen en la reacción. Para poder seguir con exactitud esta degradación, se ha analizado tanto la concentración existente de la sustancia específica que se ensaya como la concentración de carbono orgánico total (TOC); con este último se va siguiendo la formación y degradación simultánea de los distintos subproductos orgánicos hasta llegar, en el caso

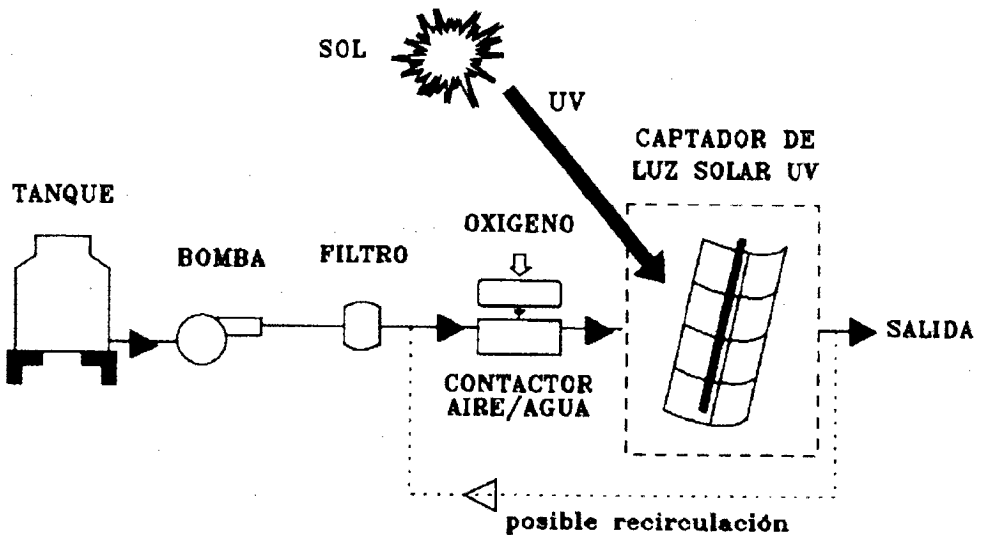


FIG. 3.- Esquema de una planta solar típica de detoxificación

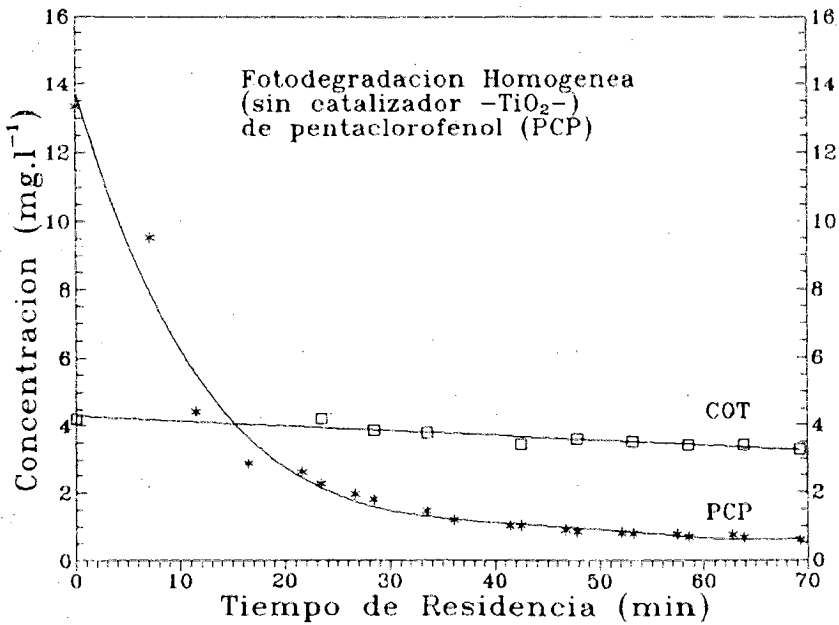


FIG. 4.- Degradación de Pentaclorofenol -PCP- sin catalizador, (fotodegradación homogénea)

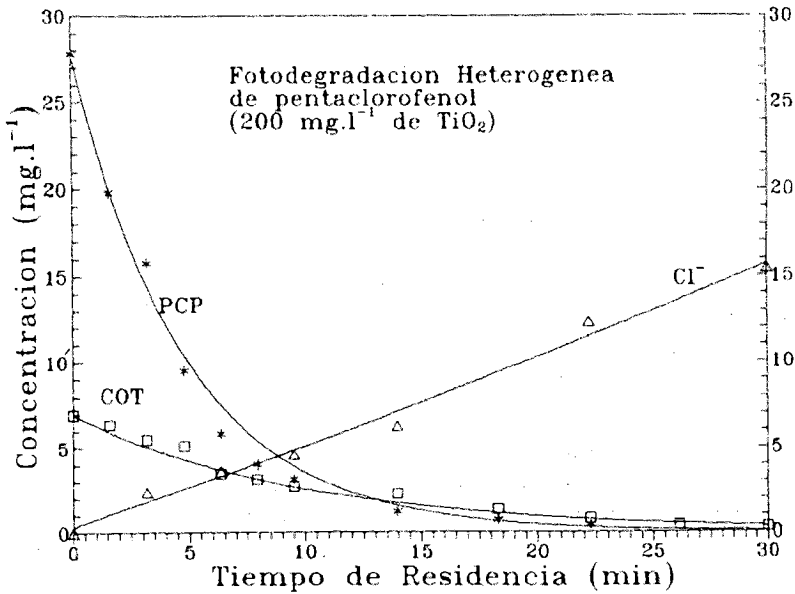


FIG. 5.- Degradación de PCP con catalizador, (fotodegradación heterogénea)

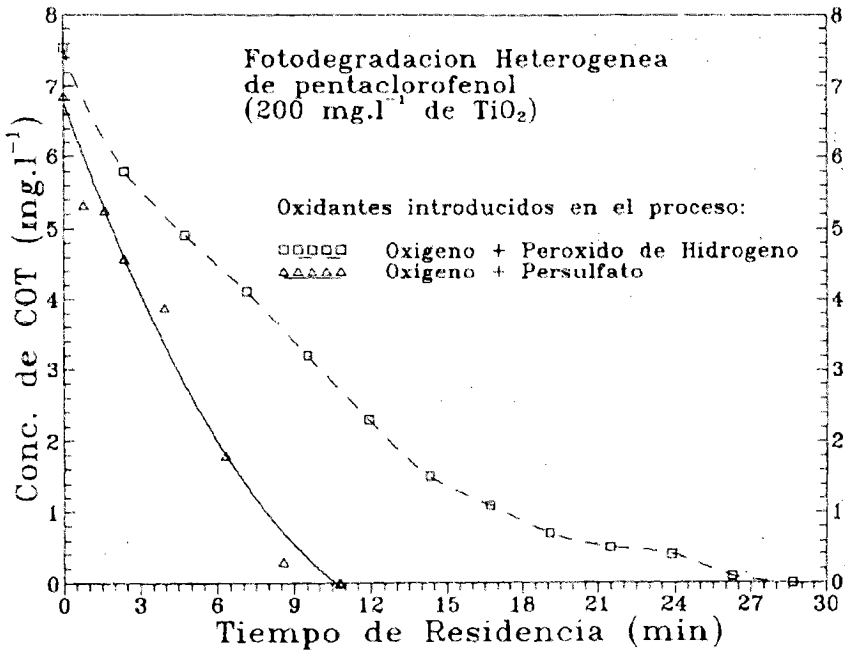


FIG. 6.- Influencia de la adición de distintos agentes oxidantes en el proceso de degradación

del PCP, a CO_2 , H_2O y HCl . En dichos ensayos se ha podido constatar, en primer lugar, la dependencia absoluta entre degradación y radiación UV. Para ello se realizaron ensayos sin luz alguna con y sin catalizador observándose que las concentraciones permanecían siempre inalterables al cabo de varias horas. Cuando se realizan ensayos con radiación solar ultravioleta pero sin catalizador (fig. 4), se observa una cierta actividad de la reacción, apreciándose una desaparición lenta del compuesto pero muy escasa en el TOC; se tiene aquí un proceso de fotodegradación homogénea que demuestra que la reacción que tiene lugar es una fotólisis mediante la cual el PCP es transformado a otros productos orgánicos, pero sin apenas degradación orgánica al no observarse variación alguna en el TOC. En cambio en los ensayos realizados con luz solar ultravioleta concentrada más el catalizador (TiO_2), se comprueba la existencia de una caída muy rápida en las concentraciones de PCP y del TOC simultáneamente (fig. 5, en la que se muestra también la generación de Cl^-), lo que demuestra la degradación total del compuesto original y la de todos sus subproductos (fotodegradación heterogénea al encontrarse el catalizador añadido en estado sólido en suspensión); además se comprobó que era necesaria la inyección de O_2 en el sistema, ya que en caso contrario el O_2 normalmente disuelto desaparece rápidamente e inmediatamente la reacción se detiene.

El oxígeno también tiene una influencia importante en el proceso de degradación; mientras hay O_2 presente en el medio dicha degradación va teniendo lugar, pero una vez consumido éste hay una paralización en la misma hasta tanto no se vuelve a inyectar más oxígeno en el sistema. La necesidad del O_2 viene del hecho de que, al tratarse de un proceso de oxidación, lógicamente es necesaria la presencia de un compuesto oxidante. Este elemento oxidante no tiene porqué ser necesariamente oxígeno, sino que puede ser sustituido por aire o H_2O_2 . Este último oxidante mejora la eficacia del proceso pero a costa de encarecerlo bastante. Sin embargo, la adición de otros agentes oxidantes puede tener el efecto de incrementar significativamente la velocidad del proceso mediante la generación bien de un mayor número de radicales OH^\bullet , o bien mediante la generación de otros radicales también oxidantes. Los resultados más espectaculares obtenidos en la planta piloto de la PSA lo han sido ensayando la influencia del persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), que al producir radicales SO_4^\bullet es un oxidante muy activo. El persulfato en ausencia de luz se ha comprobado que no produce prácticamente degradación alguna, pero al ser mezclado con el TiO_2 e iluminado con radiación UV, aumenta de una manera considerable la velocidad de la reacción (hasta 15 veces la velocidad original en algunos casos), lo que permite la aplicación del proceso a efluentes industriales con alto contenido en carbono orgánico (Blanco et al., 1993). En la figura 6 se muestra la influencia relativa de distintos tipos de oxidantes en la fotodegradación heterogénea. En cuanto a la influencia del catalizador, esta puede ser apreciada en la fig. 7. Teóricamente a mayor concentración del catalizador se tendrá una probabilidad más alta de que se adsorba sobre la superficie del mismo una molécula de contaminante y por la misma razón se produzca la interacción con un fotón de luz ultravioleta. Este proceso, sin embargo, es obvio que no va a ser lineal ya que a bajas concentraciones de catalizador un aumento en dicha concentración debe incrementar notablemente la eficiencia del proceso, pero a altas concentraciones este incremento es mucho más reducido hasta al-

canzar un punto en el que se tendrá una saturación. Efectivamente, en los ensayos realizados con concentraciones bajas de TiO_2 se constató que el proceso de degradación era más lento y en el caso de concentraciones muy altas no se obtiene una mejora sensible. En este punto si se sigue aumentando la concentración, la velocidad de la reacción tenderá incluso a decrecer debido a que las partículas externas de TiO_2 son incapaces de absorber más radiación y bloquean la iluminación de las internas. Otro parámetro importante a analizar es la influencia que tiene la concentración inicial de contaminante en el proceso de degradación heterogénea; este factor es además clave de cara a posibles aplicaciones prácticas en las que es de preveer el tratamiento de cargas elevadas de compuestos orgánicos, al permitir extrapolar resultados obtenidos a bajas concentraciones normalmente mucho más manejables.

Finalmente, un último factor importante a tener en cuenta para caracterizar el funcionamiento de un sistema solar de detoxificación es la influencia de la intensidad de la radiación solar sobre el proceso de fotodegradación heterogénea (Magrini et al., 1990). Es el factor representado en la fig. 8, al igual que en los casos anteriores para ensayos efectuados con pentaclorofenol manteniendo constantes el resto de los parámetros influyentes. Como puede apreciarse la degradación lógicamente es más rápida a mayor irradiancia solar UV, como lógicamente cabría esperarse; lo que ya resulta más notable es que la degradación obtenida resulta ser lineal tanto en el caso de la degradación del

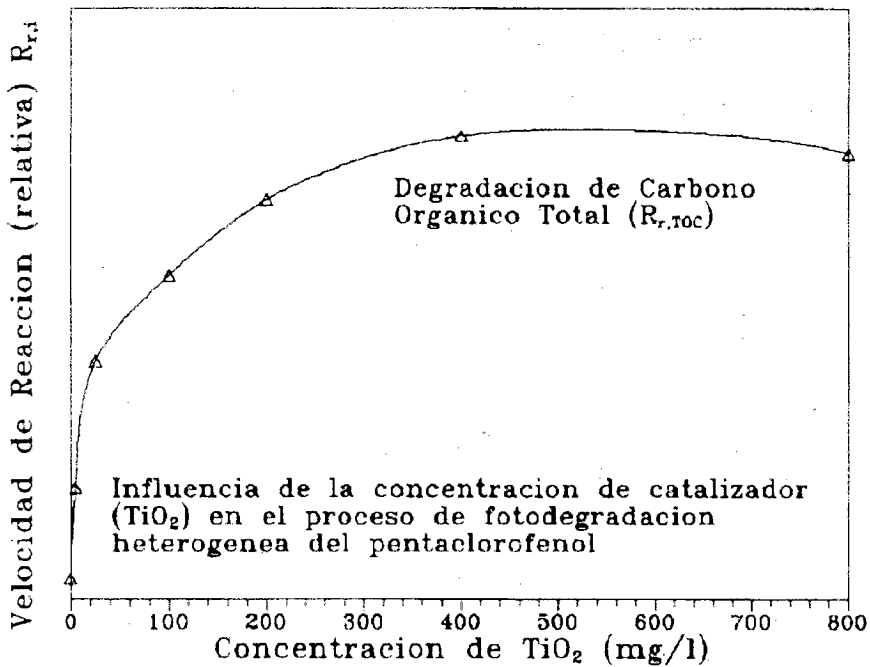


FIG. 7.- Influencia de la concentración de catalizador

compuesto específico como en la degradación del TOC, con respecto a la concentración fotónica (fig. 8), representada en el número de fotones UV (eje X inferior) y en la concentración solar equivalente (eje X superior).

Todos los factores enumerados son intrínsecos al proceso y a la instalación en la que este tiene lugar y por lo tanto no van a depender de la sustancia o compuesto en sí que se esté degradando. Existen también otros factores secundarios, aunque no por ello menos importantes, que sí dependen directamente del compuesto que es sometido a degradación; tal es el caso del pH, la existencia de otros compuestos en la fase líquida, la reducción de metales simultánea a la oxidación de compuestos orgánicos, etc.

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CON TECNOLOGÍA SOLAR

En colaboración con la compañía farmacéutica Derivados del Etilo S.A. (Deretil S.A.), ensayos preliminares se han realizado en el lazo de detoxificación de la PSA utilizando para ello aguas residuales de dicha empresa, procedentes de la destilación en el proceso de racemización de aminoácidos para la fabricación de diastereoisómeros y sales de diastereoisómeros. El objetivo de dichos ensayos era comprobar la viabilidad del proceso de degradación a nivel de planta piloto y con tecnología solar convencio-

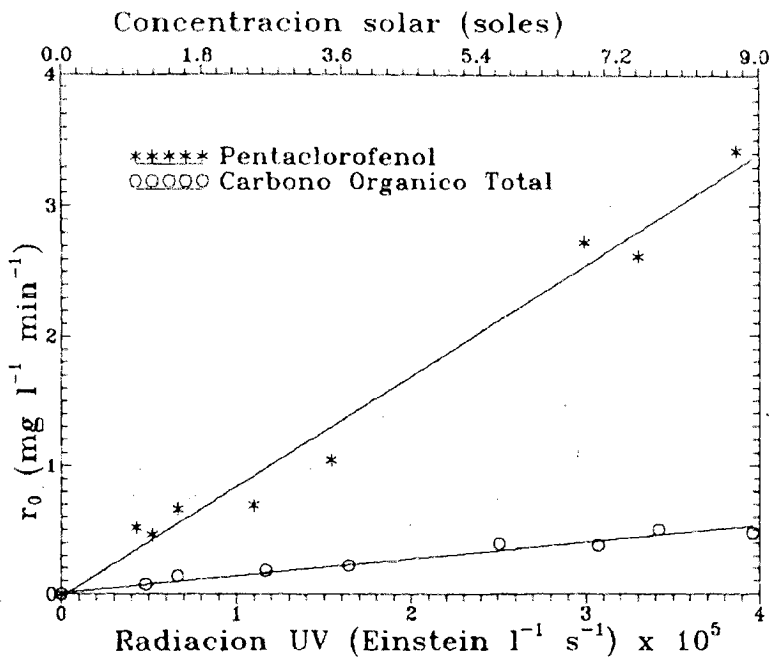


FIG. 8.- Influencia de la intensidad de la radiaci3n solar ultravioleta directa

nal. Los contaminantes orgánicos consistían principalmente en aminoácidos, alcoholes y fenoles, apareciendo en concentraciones entre 3,000 y 6,000 mg/l de carbono orgánico; el agua presentaba un aspecto grisáceo con densidad y viscosidad normales y pH en torno a 6. Los ensayos se realizaron colocando el efluente original en un tanque pequeño (630 litros) y diluyendo con agua pura; se añadió el catalizador a la solución y, al no existir mezclador en este tanque, la mezcla se bombeó a través del sistema de colectores de dos ejes sin radiación durante 45 minutos circulando a máximo caudal para alcanzar una mezcla óptima.

Simultáneamente se comparó la eficiencia de dos catalizadores diferentes de dióxido de titanio: el convencional Degussa P-25 (entre 35 y 65 m² de área superficial por gr, 20 nm de diámetro medio de partícula y 80% anatasa) y el Sachtleben Hombikat UV 100 (250 m² de área por gr, 10 nm de diámetro de partícula y 100% anatasa). La concentración usada para ambos catalizadores fué de 200 mg l⁻¹. Como receptor de electrones se utilizó persulfato de sodio (Na₂S₂O₈) a una concentración fija de 10 mM durante los ensayos, añadiéndolo a intervalos regulares. Se eludió el peróxido de hidrógeno porque su elevado coste podría ser un gran inconveniente a la hora de utilizarlo en hipotéticas plantas de tratamiento comercial; el persulfato de sodio se ha mostrado siempre mejor o al menos con igual eficiencia que el peróxido de hidrógeno, siendo además mucho más económico, en los ensayos realizados en la PSA con distintas sustancias y aguas residuales. Las figuras 9 y 10 muestran la evolución del proceso de degradación fotoasistida y radiación UV directa (hasta 400 nm) respectivamente durante el experimento. Se utilizaron 10 Heliomanes (colectores cilindro-parabólicos de dos ejes), lo que significa un campo solar de 320 m². El TOC inicial de 341 ppm se degradó a 41 ppm después de 170 minutos de exposición a radiación ultravioleta concentrada (tiempo de residencia efectivo), lo que significa un 88% de degradación orgánica en menos de 3 horas. Un hecho a destacar es que el proceso de degradación parece constante independientemente de los valores de radiación solar, que lógicamente varían de forma considerable desde las primeras horas de la mañana al mediodía. En este ensayo se utilizó el catalizador Hombikat UV a 200 mg l⁻¹ de concentración, este valor se eligió de otros ensayos anteriores realizados en la PSA con diferentes sustancias que muestran que la concentración óptima del catalizador parece estar entre 100 y 400 mg l⁻¹ para la geometría del lazo de detoxificación. Normalmente a mayor concentración de TiO₂ habrá una mayor probabilidad de adsorber una molécula contaminante en la superficie del catalizador y producir una interacción con un fotón UV, sin embargo, es obvio que este proceso no es lineal, en baja concentración de catalizador un aumento en la concentración aumenta la eficiencia del proceso, pero para concentraciones altas este aumento es mucho más pequeño hasta alcanzar el punto de saturación.

Otro experimento realizado en las mismas condiciones pero con catalizador Degussa P-25, muestra un comportamiento similar en el proceso de degradación, siempre con agua residual de la empresa Deretil. La figura 11 muestra la comparación entre los dos ensayos, en los cuales la concentración del catalizador era la misma: 200 mg/l, la media de radiación UV era prácticamente idéntica: 29.6 w m⁻² para el experimento P25

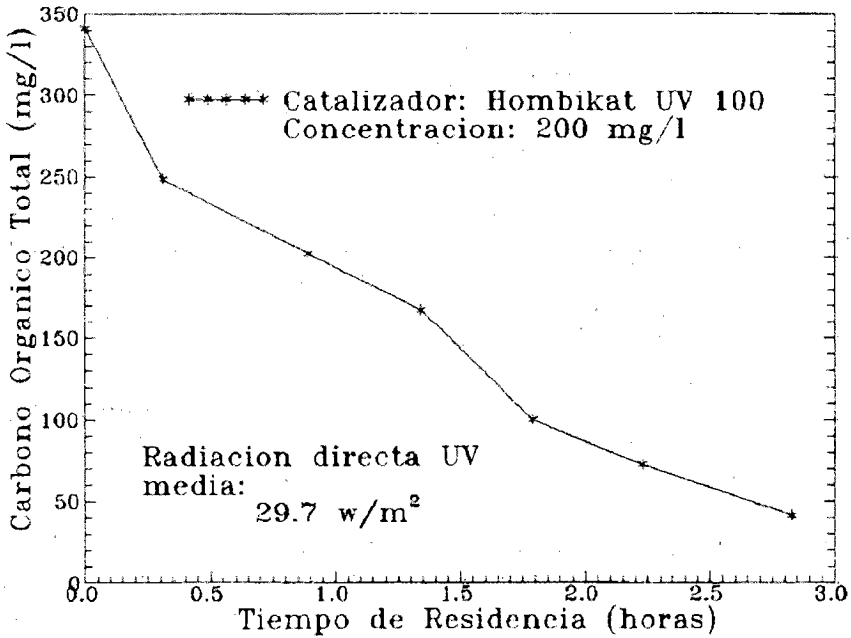
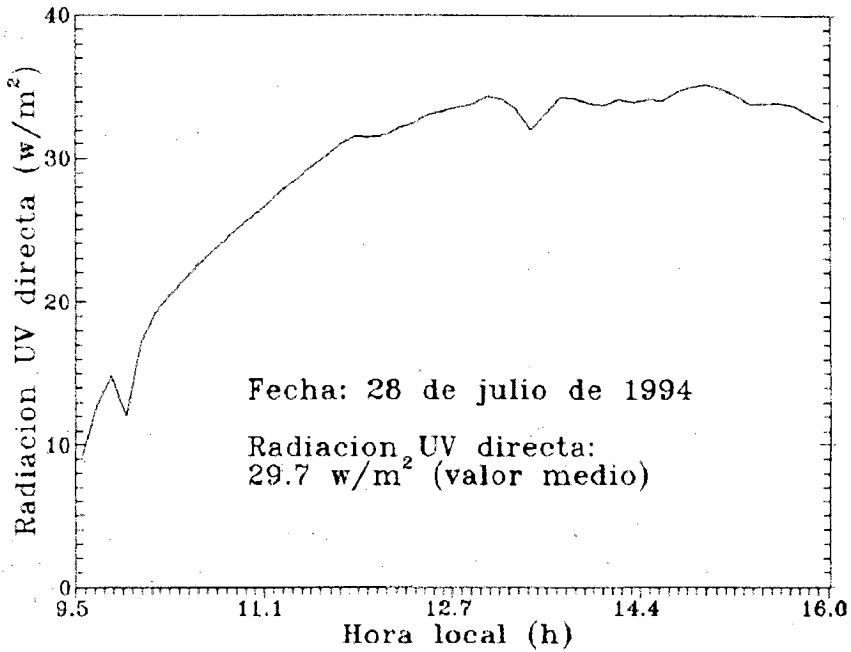


FIG. 9 y 10.- Degradación de agua residual industrial procedente de Deretil. Campo solar utilizado: 320 m²

contra 29.7 w m^{-2} del Hombikat; la concentración del persulfato también fue la misma durante los ensayos: 10 mM . La dimensión del campo de colectores de dos ejes y el volumen de agua tratada eran idénticos también. El valor de degradación obtenido, como se puede apreciar, era también idéntico con una degradación media de TOC alrededor de $18 \text{ mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$, para ambos catalizadores. Este hecho es bastante sorprendente ya que el catalizador Hombikat tiene una superficie entre 4 a 8 veces mayor que el P25 para mover la reacción fotocatalítica.

En el ensayo realizado con el catalizador P25, el TOC inicial era 332 ppm y la degradación estaba casi completa después de 263 minutos de tiempo de residencia, disminuyendo el TOC hasta 15.9 ppm en el período de tiempo mencionado. Esto significa que podemos prácticamente mineralizar todos los compuestos orgánicos presentes en aguas residuales, aunque la aplicación solar comercial no tiene, necesariamente, que alcanzar el 100% de mineralización de un efluente contaminado. Un buen indicador del valor de este porcentaje podría ser la evolución de la toxicidad del efluente durante el proceso de mineralización y el punto de partida desde el cual los métodos de tratamientos biológicos pueden ser introducidos como complemento.

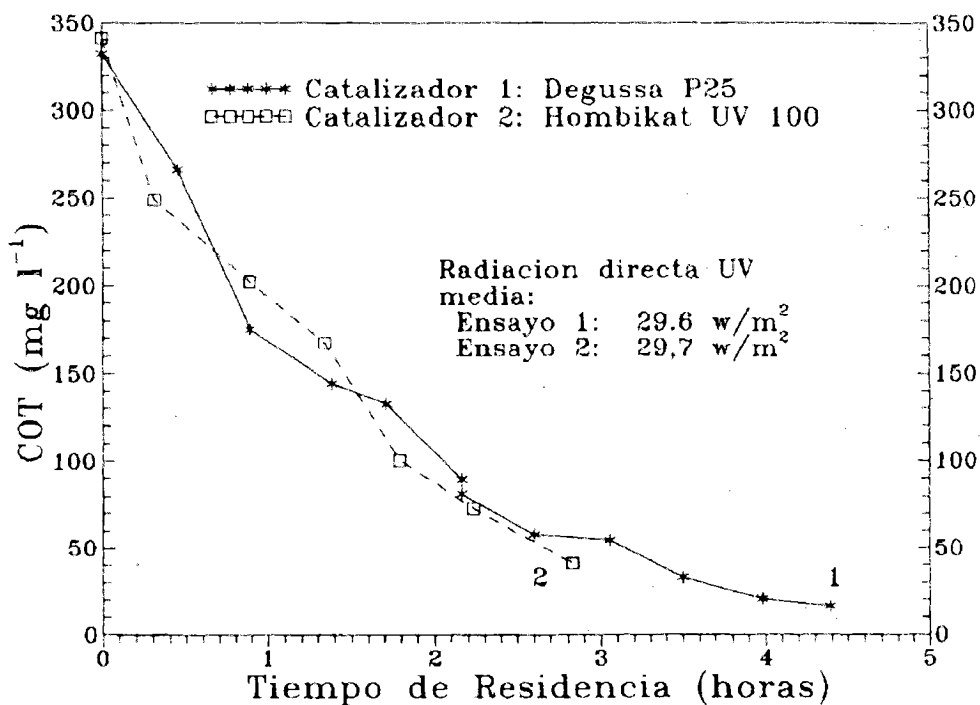


FIG. 11.- Degradación de efluente industrial comparando dos tipos diferentes de catalizadores

DIMENSIONADO DE UNA PLANTA SOLAR DE TRATAMIENTO

Dado que los colectores solares no concentradores parecen la forma probable para el uso de la tecnología solar para aplicaciones comerciales en el futuro (Link et al., 1991; Bockelmann, et al., 1993) se está instalando en la PSA un segundo lazo de detoxificación empleando concentradores parabólicos (CPC's) con un valor de concentración de 1.15 soles, lo que significa prácticamente un sistema de un sol. Estos colectores estáticos se benefician de ambas radiaciones UV directa y difusa, siendo también más comercial. Como no era posible experimentar con CPC's porque el sistema no estaba listo, se realizó un ensayo adicional con el sistema de colectores de dos ejes simulando los colectores de un sol CPC, para hacer posible una estimación de la dimensión de una planta solar de tratamiento hipotética, siempre con respecto a los efluentes de Deretil.

Para hacer esta simulación, se desconectó el mecanismo de seguimiento y el área de apertura del Helioman se colocó en posición horizontal estática hacia arriba durante el experimento. Con este procedimiento, los tubos colectores no recibían radiación concentrada midiendo solo los fotones de radiación directa y difusa UV interceptados por los tubos mismos, las mismas condiciones de operación que el futuro sistema de colectores CPC de la PSA. Las condiciones de ensayo eran también las mismas que en los experimentos mostrados en las figuras 10 y 11, utilizando el catalizador Degussa P25 a 200 mg l⁻¹ de concentración. Para conseguir un tiempo de residencia equivalente, el ensayo se realizó durante varios días.

La figura 12 muestra el resultado comparativo de la degradación de efluentes de Deretil utilizando radiación UV concentrada (colector parabólico con seguimiento solar) contra radiación global UV (colector parabólico sin seguimiento, simulando colectores estáticos CPC), las cifras principales se muestran en la Tabla 1. El hecho más destacable de estos experimentos no concentradores es el beneficio de radiación difusa, que es significativamente alta para los datos de la PSA de radiación UV directa y global adquiridos y registrados desde 1991. La consecuencia de este punto particular es la obtención de un factor de tratamiento mayor (volumen que puede ser tratado por un sistema por hora y metro cuadrado) cuando se simulan los colectores CPC. La gran diferencia de pendiente entre las dos curvas de la figura 12 se deben a que se está utilizando un campo de 320 m² en el caso de los Heliomanes (curva 2), frente a apenas 3 m² para la simulación de los CPC's (curva 1).

Las cifras de la Tabla 1 permiten llevar a cabo una primera estimación del tamaño que podría necesitarse si se instalara una planta de tratamiento hipotética, considerando las dos tecnologías presentes en la figura 12 (colectores parabólicos y colectores CPC) y de los resultados de los experimentos mencionados. De los datos recogidos en la PSA el valor medio anual de 12.2 W/m² se ha obtenido para radiación UV directa (media de 3 años datos de orto-ocaso con un sensor *Fotodiode International Light SED 400*) y 18.5 W/m² radiación UV global horizontal (media de dos años de orto-ocaso con un sensor *Eppley TUVR*). Los mismos valores medios anuales, pero para días soleados son 21.6 (directa) y 23.0 (global) W_{UV} m⁻² respectivamente.

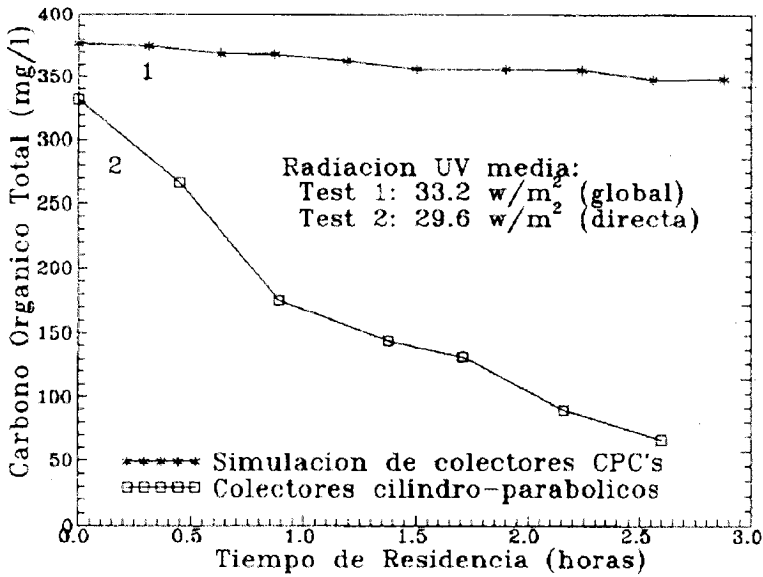


FIG. 12. Comparación entre sistema de concentración y sistema sin concentración para detoxificación

Resultados de ensayos	Colectores cilindro-parabólicos	Simulación colectores CPC
Reducción de TOC (ppm)	250	27,7
Tiempo de Residencia-TR-necesario (horas)	2	2,88
TR estimado para degradar 250 ppm (horas)	2	26
Volumen tratado (litros)	927	260
Campo de colectores utilizado (m ²)	320	2,95
Radiación UV media (w m ²)	29,6 (directa)	33,2 (global)
Factor de Tratamiento (h⁻¹ m²)	1,45	3,39

Tabla 1.- Resultados comparativos: colectores parabólicos contra sistemas simulados CPC

De la base de datos meteorológicos de la PSA y utilizando un pironómetro y piroheliómetro Eppley de espectro completo, se han obtenido también el valor medio del factor de nubes (% de radiación que se pierde debido a las nubes) de 7 años para la irradiancia solar tanto directa como global: 0.565 y 0.802 respectivamente. Estos valores nos permiten estimar las horas anuales de operación multiplicando las horas solares teóricas por el factor de nubes respectivo.

La tabla 2 muestra el campo solar requerido por cada 1.000 m³ de agua procedente del efluente de Deretil que se quiera tratar por año y bajo las condiciones de la tabla 1. Se ha asumido una linealidad en el proceso de degradación contra la irradiancia solar (lo que es razonable a partir de las experiencias de la PSA), para obtener el factor de tratamiento efectivo anual, referido a los ya mencionados valores medios de radiación UV directa y global (días soleados) (Blanco et al., 1994).

Debido a la impredecible naturaleza de las condiciones atmosféricas, el sistema debería diseñarse para operación discontinua; el área final se obtiene dividiendo el volumen entre las horas de operación totales y el factor de tratamiento efectivo.

<i>Dimensionado de planta de tratamiento</i>	Colectores cilindro-parabólicos	Simulación colectores CPC
Días anuales de trabajo	365	365
Factor de nubes de luz solar (media anual)	56.5%(directa)	80.2% (global)
Promedio de horas de operación anuales	2,475 h	3,513 h
Radiación media anual -365 días- (W_{sp} m ⁻²)	12.2 (directa)	18.5 (global)
Rad. media anual -días soleados- (W_{sv} m ⁻²)	21.6 (directa)	23.0 (global)
Factor de Tratamiento Efectivo	1.04 l h ⁻¹ m ⁻²	2.35 l h ⁻¹ m ⁻²
Capacidad anual de Tratamiento	1,000 m ³ año ⁻¹	1,000 m ³ año ⁻¹
Área requerida de campo solar	387 m²	121 m²

Tabla 2.- Estimación del tamaño de una planta de tratamiento de aguas residuales

CONCLUSIONES

La viabilidad de detoxificación solar fotocatalítica de aguas residuales industriales a nivel de planta piloto ha sido demostrado con el tratamiento de los efluentes de la compañía farmacéutica DERETIL S.A. Los ensayos se han realizado diluyendo los efluentes originales demostrando, como hecho más destacable, que se puede alcanzar una mineralización completa. Los principales resultados se han obtenido pueden resumirse en:

-La simulación de CPC aporta el mejor factor efectivo de tratamiento y señala la necesidad de estudios más profundos que se harán en el futuro. Los colectores parabólicos de dos ejes son, desde luego, muy caros y complicados para cualquier aplicación real pero dan mucha flexibilidad a instalaciones de ensayos.

-El catalizador en el lazo de detoxificación siempre se ha utilizado en fango, ninguna matriz o soporte han sido ensayados hasta ahora ya que parece posible recuperar el TiO₂ después de una operación normal de planta. En este sentido, alrededor del 90% del catalizador reposa en un embalse durante toda la noche para filtrarse o secarse en otro embalse más pequeño el próximo día. Como TiO₂ es un producto no tóxico, esto parece un método simple y barato para solucionar el problema de manejo y recuperación de catalizador.

-Se han ensayado con éxito la utilización del persulfato de sodio (Na₂S₂O₈) como receptor de electrones y activador del proceso. El persulfato se ha utilizado a una concentración constante de 10 mM, lo que proporciona alrededor de 1.9 gr l⁻¹ (SO₄⁼) al agua; esta cantidad es solamente alta para agua potable (0.25 gr l⁻¹ max. conforme a la regulación Europea), pero no para efluentes industriales ya que no implica ningún problema medioambiental.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que existe claramente un campo de aplicación potencial importante para los procesos de degradación solar fotocatalizada

mediante TiO_2 . Los mercados potenciales para la aplicación del proceso de detoxificación de aguas son el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas, la purificación de agua potable y el tratamiento de aguas residuales industriales (Bahnemann, 1992).

Una de las características más destacables de este proceso, como es el hecho de que tenga lugar en presencia de casi cualquier sustancia orgánica o con mezclas complejas de ellas, se traduce en que el número de aplicaciones potenciales del mismo sea elevadísimo. Entre los ejemplos de aplicación estarían la disminución del Carbono Orgánico Total en aguas residuales procedentes de actividades industriales, aplicaciones farmacéuticas, microelectrónica, etc. y la casi completa mineralización en las aguas para consumo humano. Un hecho que es preciso remarcar es que no se conoce exactamente cuáles son los límites máximos de concentraciones tratables mediante este sistema, en términos de una aplicación práctica del mismo. Inicialmente se pensaba que el proceso de detoxificación sería válido únicamente con concentraciones bajas de contaminantes (tratamiento de aguas contaminadas y purificación de agua potable), hecho que ha ido cambiando rápidamente al comprobarse que la adición de agentes oxidantes y la mejora del catalizador posibilita el tratamiento de concentraciones cada vez más altas.

Esto ha dado lugar a que hoy se vea que uno de los campos más naturales de aplicación sea el tratamiento de aguas residuales procedentes de procesos industriales, dadas sus elevadas posibilidades de comercialización de la tecnología (Ceroera et al., 1991). Dentro de este mercado las prospecciones realizadas han mostrado que las primeras plantas solares comerciales han de estar caracterizadas por tratar un tipo de contaminante idóneo (por ejemplo, difícil tratamiento mediante métodos clásicos, pero fácilmente oxidable), baja concentración del contaminante, pequeña capacidad de tratamiento y localización en sitio de alta insolación. Posteriormente al ir madurando la tecnología con costos cada vez menores, los sistemas solares irán siendo cada vez más competitivos sobre un abanico de aplicaciones también progresivamente más amplio (Tributsch, 1989).

En cualquier caso y con la ayuda de agentes oxidantes como el persulfato, se está ya en condiciones de abordar el tratamiento de efluentes residuales industriales con concentraciones de orgánicos entre 200 y 500 ppm, valores normales de vertidos que muchas veces están por encima de los máximos permitidos. La utilización del persulfato, por otro lado, no presenta ningún problema con respecto a la regulación existente de vertidos desde el punto de vista de la generación de sulfatos (limitados a un máximo de 250 mg/l únicamente para el caso de aguas potables).

Este proceso de tratamiento, a la hora de su posible implementación «in situ», ha de estar concebido como una etapa más complementaria dentro de la cadena de procesos normales de tratamiento de una industria. Existen muchas aplicaciones y procesos industriales que generan residuos de muy difícil o muy costoso tratamiento posterior y es en estos casos donde el proceso de fotocátalisis podría ayudar a resolver el problema. Otras veces la presencia de determinados compuestos impide procesos de tratamiento biológico; en estos casos podría ser posible que un tratamiento fotocatalítico previo eliminase aquellas sustancias permitiendo abordar biológicamente el efluente resultante. Combinaciones como esta pueden existir muchísimas y será necesario realizar el estu-

dio caso por caso, con objeto de conseguir la máxima efectividad tanto técnica como económica del proceso. Es necesario matizar, no obstante, que el proceso se halla actualmente en pleno desarrollo en cuanto a la tecnología necesaria para su aplicación óptima, quedando todavía importantes puntos por resolver.

La cinética de la reacción determina la velocidad de descomposición y conocida esta se puede dimensionar y calcular el reactor necesario para garantizar un determinado grado de degradación de un compuesto (o mezcla) en función de la concentración inicial del mismo, la radiación disponible y el caudal a tratar.

Esta es la labor que se está llevando a cabo actualmente en la Plataforma Solar de Almería en estrecha colaboración con los laboratorios existentes en el Instituto de Energías Renovables - entidades ambas pertenecientes al Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) - en Madrid. También es destacable como hecho altamente positivo la experiencia que se está obteniendo en el desarrollo y manejo de una tecnología que, siendo totalmente nueva, creemos firmemente que verá su luz comercial en un muy próximo futuro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean manifestar su agradecimiento a nuestros colegas del Instituto de Energías Renovables-CIEMAT (Madrid), Dr. Manuel Romero, Alfonso Vidal, Benigno Sánchez y Marcelino Sánchez, por su inestimable colaboración. Igualmente con el Dr. Jaime Giménez de la Universidad de Barcelona (España), los Doctores R. Goslich y D. Bahnemann del Instituto ISFH de Hannover (Alemania) y los Doctores Claudio Minero y Ezio Pelizzetti de la Universidad de Torino (Italia), sin cuya colaboración este trabajo no habría sido posible.

BIBLIOGRAFÍA

- MINERO, C.; PELIZZETTI, E. (1991); «Solar Utilization for Industrial Waste Treatment». *Dept. of Analytical Chemistry. University of Torino. Italy, (1991)*.
- OLLIS, D.F. (1991).- «Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions». *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, pp. 593-622. Kluwer Academic Publishers.*
- ANDERSON, J.V.; LINK, H.; BOHN, M.; GUPTA, B. (1991).- «Development of U.S. Solar Detoxification Technology: An Introduction».
- TYNER, C.E. (1991).- «Application of Solar Thermal Technology to the Destruction of Hazardous Wastes». *Solar Energy Materials, 21, pp. 113-129. Elsevier Science Publishers.*
- MEHOS, M.; TURCHI, C. (1992).- «The Solar Detoxification Field Experiment: a pilot-scale investigation of the Solar Detoxification Technology». *6th Int. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech. Mojacar, Spain.*
- BLANCO, J.; MALATO, S. (1994).- «Solar photocatalytic mineralization of real hazardous waste water at pre-industrial level». *1994 ASME Int. Solar Energy Conf. pp. 103-109. USA.*

- BECHTEL CORPORATION. (1991).- «Conceptual Design of a Photocatalytic Wastewater Treatment Plant». *Report SAND 91-7005. Sandia National Laboratories.*
- MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. (1993).- «Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: degradation of PCP». *Chemosphere, Vol.26, No.12, pp 2103-2119. Pergamon Press.*
- BLANCO, J.; MALATO, S. (1993).- «Influence of solar irradiation over photocatalytic solar PCP decomposition». *Proceedings 1st Int. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, pp. 639-644.*
- MAGRINI, K.A.; WEBB, J.D. (1990).- «Photocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Compounds as a function of Solar Irradiation Intensity». *1990 ASME Int. Solar Energy Conference. Miami, Florida.*
- LINK, H.; TURCHI, C.S. (1991).- «Cost and Performance Projections for Solar Water Detoxification Systems». *Proceedings for ASME International Solar Energy Meeting. Reno, Nevada.*
- BOCKELMANN, D.; GOSLICH, R.; WEICHGREBE, D.; BAHNEMANN, D. (1993).- «Solar detoxification of polluted water: Comparing the efficiencies of a parabolic trough reactor and a novel thin-film-fixed-bed-reactor»; *1st Int. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam; pp. 771-776.*
- BLANCO, J.; MALATO, S. (1994).- «Photocatalytic treatment of Hazardous Waste Water: Cost Comparison between Solar and Electrical Technologies». *Int. Conference on Comparative Assesments of Solar Power Technologies. Jerusalem, Israel.*
- BAHNEMANN, D.W.; ET AL. (1992).- «Photocatalytic Detoxification of Polluted Aquifers: Novel Catalyst and Solar Applications». *Submitted to Environm. Aspects of Surface and Aquatic Photochem.; American Chem. Society; Washington, USA.*
- CERVERA, S.; GIMÉNEZ, J.; et al. (1991).- «Technical Viability of Photocatalytic Decontamination Processes by means of Concentrated Solar Radiation». *Barcelona Univ. Report to PSA.*
- TRIBUTSCH, H. (1989).- «Feasibility of Toxic Chemical Waste Processing in Large Scale Solar Installations». *Solar Energy. Vol. 43. No. 3, pp. 139-143.*