

Procesos Químicos Avanzados y su Impacto Sobre la Salud

Prof Dr Orlando Alfano

Investigador Superior de CONICET en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (CONICET – Universidad Nacional del Litoral)

Colaborador de la Comisión de Ambiente y Salud de la Academia de Ciencias Médicas de la Provincia de Santa Fe

En el campo de la Ingeniería Química o Ambiental, se deben destacar ciertos procesos no convencionales: los Procesos Químicos Avanzados. Estos procesos tienen como uno de los principales objetivos la remoción de ciertos contaminantes del medio ambiente, tanto del agua como del aire. En los últimos años, estos procesos han alcanzado un buen grado de desarrollo y están en condiciones de generar un impacto importante sobre la salud humana.

En el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías para el tratamiento de la contaminación del agua, se pueden mencionar (i) las tecnologías de membranas, que incluyen los procesos de filtración por membranas y de ósmosis inversa, y (ii) los Procesos Avanzados de Oxidación. Específicamente, los procesos avanzados de oxidación son una familia de varios procesos diferentes, cuya característica común es la inclusión de reacciones químicas capaces de generar radicales libres hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Estos radicales libres son especies químicas de vida muy corta, altamente reactivas y no selectivas, que producen la oxidación y destrucción de las moléculas de los contaminantes orgánicos prioritarios. Una ventaja económica adicional es que la generación de radicales hidroxilos se puede lograr a temperatura ambiente y presión atmosférica. La Figura 1 muestra una fotografía con algunos reactores de laboratorio utilizados para investigar la degradación de contaminantes presentes en el agua o el aire, utilizando estos procesos avanzados.

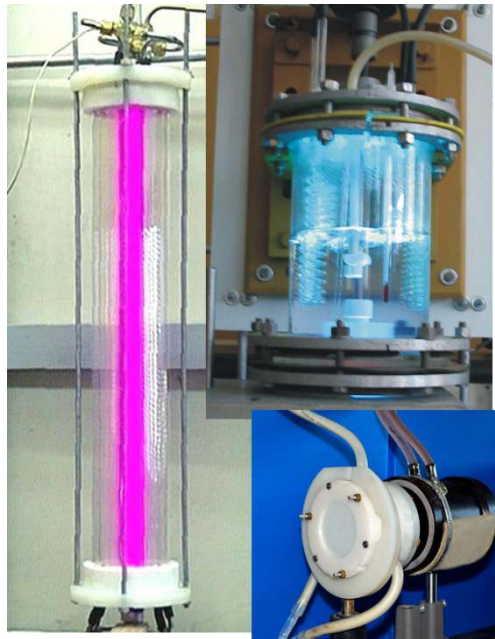


Figura 1. Reactores de Laboratorio empleados para Procesos Avanzados de Oxidación

Otra característica importante y común a casi todos estos procesos, es la posibilidad de destruir en forma completa la molécula de los contaminantes orgánicos. Es decir, las reacciones químicas involucradas generan compuestos químicos finales no tóxicos, tales como agua, dióxido de carbono y ácidos minerales simples; lo que se conoce como Mineralización completa del compuesto orgánico original. Esta última propiedad ha permitido clasificar estas tecnologías como “Tecnologías Destructivas”, a diferencia de las conocidas “Tecnologías No Destructivas”, como por ejemplo la Adsorción con Carbón Activado y el Arrastre con Aire (“air stripping”) de compuestos volátiles, entre otras. En consecuencia, estas tecnologías tradicionales solo transfieren el contaminante de una fase a la otra, pero no eliminan o destruyen las moléculas del compuesto tóxico, el que permanece en el medio ambiente vinculado a otra fase.

Impactos sobre el agua

Desde el punto de vista de la contaminación del agua y su potencial impacto sobre la salud, se pueden citar los procesos avanzados de oxidación basados en el uso de ozono, peróxido de hidrógeno (o agua oxigenada), mezclas de ozono y peróxido de hidrógeno, y diferentes combinaciones de radiación ultravioleta con: (i) ozono o peróxido de hidrógeno, (ii) mezclas de peróxido de hidrógeno y sales de hierro (foto-Fenton) y (iii) semiconductores como el dióxido de titanio (fotocatálisis) (Ballari et al., 2019; Muñoz-Batista et al., 2019).

En los procesos que combinan radiación ultravioleta con ozono o con peróxido de hidrógeno, se deben emplear lámparas especiales que emitan radiación en la región UVC del espectro. En cambio, los procesos de fotocátalisis y foto-Fenton presentan la importante ventaja de aprovechar la radiación solar para activar estas reacciones de descontaminación, principalmente en la región UVA y parte del espectro visible (Malato et al., 2009; Spaciano et al., 2015). La posibilidad de usar una fuente de energía renovable, abundante y limpia como la solar, representa un importante motivo ambiental y un atractivo desde el punto de vista económico.

La aplicación individual o conjunta de algunos de estos procesos de oxidación se ha utilizado para el tratamiento de aguas y aguas residuales contaminadas con pesticidas, herbicidas, disolventes, combustibles y, en general, compuestos orgánicos sintéticos. Además, algunos de estos procesos de oxidación se pueden utilizar para la degradación de los llamados contaminantes emergentes (“Emerging Contaminants”), una amplia gama de sustancias químicas que no están incluidas en el monitoreo usual de programas de tratamiento de aguas; por ejemplo, medicamentos para uso humano y veterinario, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes, aditivos industriales y otros compuestos que pueden afectar negativamente la salud (disruptores endócrinos).

La fotocátalisis es además una opción viable para la desinfección microbiológica de aguas debido a que los radicales libres hidroxilos actúan como un oxidante capaz de inactivar microorganismos, incluidos virus, bacterias, esporas y protozoos (Malato et al., 2009). Se puede señalar también que los procesos de descontaminación de aguas (físicos, químicos o biológicos) poseen ciertas limitaciones propias en cuanto a su aplicabilidad, eficiencia y costo. Es por ello que un tratamiento eficiente puede requerir la combinación de algunos de estos procesos, de tal forma de aprovechar sus ventajas individuales y lograr así agua tratada con las características preestablecidas y en las condiciones económicas más ventajosas. En esta dirección, se ha demostrado la conveniencia de utilizar sistemas de dos etapas, basados en una integración de los Procesos de Oxidación Química y Biológica para el tratamiento de aguas (Malato et al., 2009; Bhatia et al., 2018). La razón de esta integración para el caso de compuestos orgánicos recalcitrantes, reside en que las moléculas grandes y complejas de ciertos contaminantes pueden ser difícilmente biodegradables debido a su tamaño o carencia de sitios reactivos. Una oxidación química previa origina la ruptura de estos compuestos en fragmentos más pequeños y biodegradables. Ciertas aguas residuales suelen contener compuestos con un cierto grado de toxicidad o actividad inhibitoria a

la acción de los microorganismos. De allí que un tratamiento químico pre-oxidativo es capaz de degradar parcialmente estos compuestos orgánicos en moléculas menos tóxicas y más biodegradables, lo que posibilita un posterior tratamiento biológico sin efectos adversos.

El monitoreo del grado de degradación de un contaminante orgánico se puede realizar no solo evaluando la disminución de la concentración del contaminante específico, sino también mediante mediciones experimentales del Carbono Orgánico Total (TOC, "Total Organic Carbon") durante el progreso de la reacción. La evaluación del TOC permite verificar la destrucción total de los compuestos tóxicos para tiempos prolongados de tratamiento, pero se debe tener en cuenta que para tiempos reducidos de reacción se pueden generar compuestos intermediarios que son más tóxicos que el compuesto original. En estos casos se debe realizar una evaluación simultánea de la Toxicidad de la muestra en función del tiempo, empleando diferentes métodos de análisis. Entre los más conocidos comercialmente y aceptados como estándar, se encuentran los bioensayos de toxicidad con la bacteria *Vibrio Fischeri* (por ejemplo, Microtox® 500) y con el crustáceo *Daphnia Magna*.

Impactos sobre el aire

En relación con la descontaminación del aire y su potencial impacto sobre la salud, el proceso avanzado de oxidación que ha alcanzado mayor desarrollo y aplicación es la Fotocatálisis. La oxidación fotocatalítica es uno de los métodos apropiados para eliminar los contaminantes del aire de interiores o exteriores, siendo el dióxido de titanio anatasa (TiO_2) el semiconductor más investigado debido a su no toxicidad, alta estabilidad y buena relación costo/eficiencia.

La calidad del aire puede afectar la salud de las personas y el medio ambiente de diferentes formas: efectos a corto y largo plazo. Los efectos a corto plazo de exposición al aire contaminado incluyen irritación de ojos, nariz y garganta, dolores de cabeza, náuseas y reacciones alérgicas. Para los efectos a largo plazo se pueden mencionar síndromes respiratorios, enfermedades cardíacas y cáncer (Guillerm y Cesari, 2015).

Entre los principales contaminantes del aire se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, "Volatile Organic Compounds") y entre los inorgánicos los óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2) y monóxido de carbono (CO); el término óxidos de nitrógeno (NO_x) incluye óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2). Estos compuestos se forman principalmente en áreas urbanas a través de procesos

de combustión en vehículos, centrales eléctricas y otras fuentes industriales y, en espacios interiores (Missia et al., 2010), al ser emitidos constantemente por diferentes fuentes como por ejemplo materiales de construcción, maderas, pisos laminados, adhesivos, pinturas y barnices.

Para la purificación de aire en ambientes interiores, la radiación UV normalmente alcanza valores de 0,001 a 0,05 W/m². Por lo tanto, para el inicio de la reacción fotocatalítica es necesario extender la absorción de radiación del TiO₂ a longitudes de onda correspondientes al espectro visible (400-700 nm). Con este objetivo, se han propuesto diversos métodos de modificación de los catalizadores de TiO₂ para reducir la energía de banda prohibida ("band gap energy"); por ejemplo, la sensibilización con colorantes y el dopaje de este semiconductor con metales de transición o con aniones no metálicos (Khaki et al., 2017; Litter et al., 2018).

Otra de las aplicaciones interesantes de esta tecnología para ambientes exteriores, que permite aprovechar aproximadamente un 4% de la radiación solar ultravioleta, es la combinación de TiO₂ con materiales de construcción con el fin de obtener superficies autolimpiantes con capacidad purificadora del aire. Algunos ejemplos conocidos son: Iglesia de la Misericordia (Roma, Italia), edificio de Air France, Aeropuerto Charles de Gaulle (Francia) y George Harrison Memorial Garden (Chelsea, Reino Unido), entre otros.

También se han utilizado diferentes catalizadores fotoactivos de TiO₂ (anatasa o anatasa modificada) con el objetivo de formular pinturas fotocatalíticas para entornos interiores y exteriores, sustituyendo el pigmento de TiO₂ (rutilo) normalmente utilizado (Salvadores et al., 2020).

Referencias

Ballari M.M., Satuf M.L., Alfano O.M. (2019). Photocatalytic Reactor Modelling. Applications to Advanced Oxidation Processes for Chemical Pollution Abatement. Topics in Current Chemistry, 377: 22. doi: 10.1007/s41061-019-0247-2.

Bhatia V., Dhira A., Ray A.K. (2018). Integration of photocatalytic and biological processes for treatment of pharmaceutical effluent. J. Photochem. Photobiol. A, 364, 1, 322-327. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.027>.

Guillerm N., Cesari G. (2015). Fighting ambient air pollution and its impact on health: from human rights to the right to a clean environment. Int. J. Tuberc. Lung Dis. 19, 887–897. doi: 10.5588/ijtld.14.0660.

Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation – A review. *J. Environ. Manage.* 198, 78–94. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.04.099.

Litter M.I., San Román E., Grela M.A., Meichtry J.M., Rodríguez H.B. 2018. Sensitization of TiO₂ by dyes: a way to extend the range of photocatalytic activity of TiO₂ to the visible region. pp. 255–282. In: S. Ghosh (ed.). *Visible-light-active photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59. doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

Missia D.A., Demetriou E., Michael N., Tolis E.I., Bartzis J.G. (2010). Indoor exposure from building materials: a field study. *Atmos. Environ.* 44, 4388–4395. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.07.049.

Muñoz-Batista M.J., Ballari M.M., Kubacka A., Alfano O.M., Fernández-García M. (2019). Braiding Kinetics and Spectroscopy in Photo-Catalysis: the Spectro-Kinetic Approach. *Chemical Society Reviews*, *Chem. Soc. Rev.*, 48, 637-682. doi: 10.1039/c8cs00108a.

Salvadores F., Reli M., Alfano O.M., Kočí K., Ballari M.M. (2020). Efficiencies Evaluation of Photocatalytic Paints under Indoor and Outdoor Air Conditions. *Frontiers in Chemistry*, Volume 8, Article 551710. doi: 10.3389/fchem.2020.551710.

Spaciano D., Marotta R., Malato S., Fernández-Ibáñez, P., Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Appl. Catal. B Environ.*, 170-171, 90-123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>.

Glosario

Adsorción: fenómeno por el cual un sólido o un líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos.

Anatasa: es una de las cinco formas minerales del dióxido de titanio (TiO₂).

Carbono orgánico total (TOC): cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y que se usa como un indicador no específico del grado de contaminación del agua.

Contaminantes recalcitrantes: son aquellos compuestos que, por tener una estructura muy estable químicamente, se resisten al ataque de los microorganismos o de cualquier mecanismo de degradación, sea biológico o químico.

Disruptor endócrino: sustancia química ajena al cuerpo humano o a la especie animal, capaz de alterar el equilibrio hormonal de estos organismos.

Dopaje: agregado intencional de una impureza en un semiconductor con el fin de modificar sus propiedades.

Energía de banda prohibida: diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción de un semiconductor.

Fenton: nombre del descubridor (H.J.H. Fenton) de la reacción química con la cual se producen radicales hidroxilos mezclando peróxido de hidrógeno y una sal de hierro.

Filtración por membranas: método de separación que permite separar moléculas de diferentes tamaños y características por diferencia de presión entre los dos lados de una membrana especial.

Fotocatálisis: reacción catalítica que involucra una etapa de absorción de luz por parte de un catalizador.

Mineralización: proceso que convierte la materia orgánica en compuestos químicos finales no tóxicos, tales como agua, dióxido de carbono y ácidos minerales simples.

Ósmosis inversa: proceso de purificación que utiliza una membrana parcialmente permeable para separar iones y moléculas no deseadas disueltas en el agua.

Radiación UVA del espectro: radiación que abarca la zona del espectro comprendida entre longitudes de onda 280 nm y 400 nm.

Radiación UVC del espectro: radiación que abarca la zona del espectro comprendida entre longitudes de onda 200 nm y 280 nm.

Radical libre hidroxilo: especie química altamente reactiva formada por un átomo de hidrógeno y un átomo de oxígeno con un electrón libre (OH·).

Rutilo: es una de las cinco formas minerales del dióxido de titanio (TiO₂).

Semiconductor: elemento que se comporta como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores: el campo eléctrico o magnético, la radiación incidente, la presión o la temperatura del ambiente.

Toxicidad: capacidad inherente de una sustancia química de producir efectos adversos en los organismos vivos.