

**Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias**

Sección Departamental de Ingeniería Química



**Modelización cinética y simulación de
procesos de oxidación húmeda con
peróxido de hidrógeno catalizada por
negros de humo dopados**

Tesis doctoral

Jose Luis Díaz de Tuesta Triviño

Madrid, 2016

**Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias**

Sección Departamental de Ingeniería Química



**Modelización cinética y simulación de
procesos de oxidación húmeda con
peróxido de hidrógeno catalizada por
negros de humo dopados**

MEMORIA

que para optar al grado de

DOCTOR

Presenta:

Jose Luis Díaz de Tuesta Triviño

Madrid, 2016

D. José Antonio Casas de Pedro, Profesor Titular de Universidad y Dña. Asunción Quintanilla Gómez, Profesora Contratada Doctor, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados”, presentado por D. Jose Luis Díaz de Tuesta Triviño, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección Departamental de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

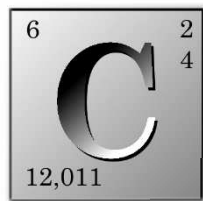
Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 8 de Febrero de 2016.

José Antonio Casas de Pedro

Asunción Quintanilla Gómez.

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico a través de los proyectos S2009/AMB-1588, S2013/MAE-2716, CTQ2010/14807 y CTQ2013-41963-R, y gracias a la concesión de una beca de Formación del Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (Referencia AP2010-0733).

A mi familia, mi pareja y mis amigos



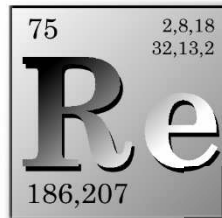
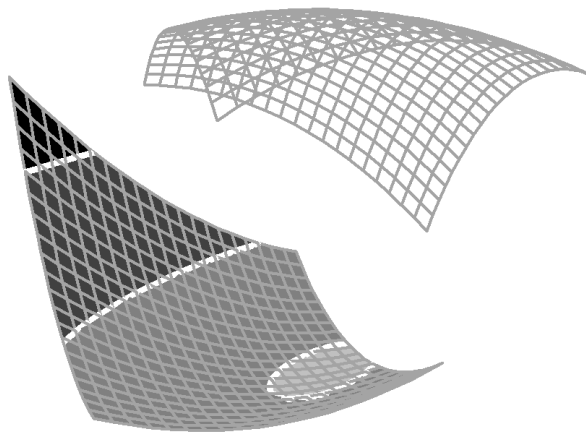
CONTENIDO

CONTENIDO

RESUMEN	VII
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1-1
1.1 EL AGUA, RECURSO INDISPENSABLE	1-1
1.1.1 <i>Consumo de agua</i>	1-4
1.1.2 <i>Marco legal</i>	1-7
1.2 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	1-10
1.3 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	1-12
1.4 OXIDACIÓN HÚMEDA CATALÍTICA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (CWPO)	1-17
1.4.1 <i>Tipo de aguas tratadas</i>	1-19
1.4.2 <i>Catalizadores empleados</i>	1-22
1.4.3 <i>Catalizadores basados en materiales carbonosos</i>	1-29
1.5 RUTAS Y MODELOS CINÉTICOS DE OXIDACIÓN DE FENOL CON H ₂ O ₂	1-38
1.6 HACIA LA IMPLANTACIÓN INDUSTRIAL DEL PROCESO CWPO	1-45
1.6.1 <i>Simulación del proceso</i>	1-50
1.6.2 <i>Diseño estadístico de experimentos aplicado a simulación de procesos</i>	1-51
1.7 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO	1-56
CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	2-61
2.1 REACTIVOS EMPLEADOS.....	2-61

2.2	CATALIZADORES	2-63
2.3	PROCEDIMIENTO E INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	2-64
2.3.1	<i>Dopaje del negro de humo</i>	2-64
2.3.2	<i>Sistema de reacción</i>	2-67
2.4	MÉTODOS DE ANÁLISIS	2-70
2.4.1	<i>Caracterización de los catalizadores</i>	2-70
2.4.2	<i>Caracterización de la fase líquida</i>	2-76
2.5	MÉTODOS DE CÁLCULO.....	2-79
2.5.1	<i>Discriminación de ecuaciones cinéticas mediante análisis de varianza</i>	2-79
2.5.2	<i>Calculo de COT y DTeO</i>	2-81
2.5.3	<i>Diseño estadístico de Experimentos (DoE)</i>	2-82
2.6	SIMULACIÓN DEL PROCESO CWPO	2-83
2.6.1	<i>Desarrollo del modelo termodinámico</i>	2-83
2.6.2	<i>Descripción de la simulación</i>	2-88
CAPITULO 3. CWPO CON NEGRO DE HUMO		3-93
3.1	ESTUDIOS PREVIOS.....	3-93
3.1.1	<i>Caracterización del negro de humo</i>	3-94
3.1.2	<i>Análisis de limitaciones difusionales</i>	3-99
3.1.3	<i>Selección del pH inicial</i>	3-100
3.2	INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR.....	3-102
3.3	INTERMEDIOS DE OXIDACIÓN DE FENOL	3-105
3.3.1	<i>Balance de carbono</i>	3-107
3.4	MODELO CINÉTICO.....	3-109
3.4.1	<i>Consumo del peróxido de hidrógeno</i>	3-109
3.4.2	<i>Desaparición de fenol</i>	3-111
3.4.3	<i>Intermedios cíclicos</i>	3-113
3.4.4	<i>Producción de ácidos orgánicos</i>	3-121
3.4.5	<i>Generación del producto de condensación (COT no identificado)</i>	3-126
3.4.6	<i>Evolución del carbono orgánico total (COT)</i>	3-127
3.4.7	<i>Producción de CO₂</i>	3-131
3.4.8	<i>Resumen del modelo cinético</i>	3-135
3.4.9	<i>Propuesta del mecanismo de reacción</i>	3-139
3.4.10	<i>Simulación de variables a partir del modelo cinético</i>	3-142
CAPITULO 4. ESTUDIO SOBRE EL EMPLEO DE NEGROS DE HUMO DOPADOS EN CWPO		4-153
4.1	NEGROS DE HUMO DOPADOS	4-154
4.1.1	<i>Selección del método de dopaje</i>	4-154
4.1.2	<i>Caracterización de los catalizadores antes de su uso</i>	4-157

4.2	ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DOPADOS EN <i>CWPO</i> DE FENOLES.....	4-173
4.2.1	<i>CWPO de fenol</i>	4-174
4.2.2	<i>CWPO de 4-nitrofenol</i>	4-181
4.3	ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	4-187
4.3.1	<i>Reutilización de catalizadores dopados</i>	4-192
4.4	MODELO CINÉTICO	4-194
4.4.1	<i>CWPO de fenol</i>	4-195
4.4.2	<i>CWPO de 4-nitrofenol</i>	4-206
CAPITULO 5. ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO <i>CWPO</i> MEDIANTE		
DISEÑOS ESTADÍSTICOS APLICADOS EN SIMULACIÓN..... 5-215		
5.1	ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO <i>CWPO</i>	5-216
5.1.1	<i>Evolución del sistema hacia la mínima energía libre de Gibbs</i>	5-216
5.1.2	<i>Equilibrio líquido-vapor en un reactor <i>CWPO</i> de fenol</i>	5-218
5.2	SELECCIÓN DEL <i>DoE</i> PARA SU APLICACIÓN EN SIMULACIÓN	5-222
5.3	SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO <i>CWPO</i> DE FENOL.....	5-236
5.3.1	<i>Implementación del modelo cinético</i>	5-236
5.3.2	<i>Descripción del plan experimental</i>	5-241
5.3.3	<i>Simulación del proceso gobernado por la energía libre de Gibbs</i>	5-246
5.3.4	<i>Simulación del proceso con reactores cinéticos</i>	5-248
5.3.5	<i>Optimización del proceso</i>	5-257
CONCLUSIONES		269
 LISTA DE REFERENCIAS		277
 LISTA DE TABLAS		300
 LISTA DE FIGURAS.....		305
 ANEXO I: NOMENCLATURA		315
 ANEXO II: DIFUSIÓN DE RESULTADOS.....		320
AII.1	CONTRIBUCIONES A CONGRESOS.....	320
AII.2	PUBLICACIONES EN REVISTAS	326



SUMEN

RESUMEN

El agua es un recurso natural necesario para la vida y el desarrollo económico. El crecimiento demográfico y el aumento del nivel de vida han dado lugar a un fuerte aumento en el uso del agua, que puede ser insostenible, si la gestión está mal administrada o regulada. La Directiva 2000/60/CE del parlamento europeo, establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas; de forma que persigue mejorar la protección de las aguas, fomentar su uso sostenible y proteger los ecosistemas acuáticos. De esta forma, los estados miembros de la comunidad europea han transpuesto la directiva en la legislación estatal pertinente, con el fin de establecer los límites de vertido de cada país.

La legislación, que promulga los buenos usos del agua, promueve, aunque de forma indirecta, el desarrollo de nuevas y mejoradas tecnologías en el tratamiento de aguas, con el fin de cumplir los requisitos impuestos a sus vertidos. Entre los diferentes procesos de descontaminación de aguas residuales industriales, los Procesos de Oxidación Avanzada (*AOPs*) han surgido en las últimas décadas como una posible solución al problema, debido a su alto potencial para destruir muchos

compuestos biológicamente recalcitrantes. Estos procesos de oxidación se caracterizan por emplear especies radicalarias (hidroxilo, HO[•], y/o hidropéroxido, HOO[•]) para oxidar la carga orgánica contenida en el agua residual. El radical hidroxilo presenta un alto potencial oxidante y reacciona con la materia orgánica de forma no selectiva y a velocidades muy superiores a las que lo hacen otras especies oxidantes, como el oxígeno. El proceso *Fenton* es un *AOP*, en el que la generación de esos radicales procede de la descomposición del peróxido de hidrógeno por medio de un ciclo redox con iones Fe²⁺ y Fe³⁺. Los costes de este proceso resultan considerablemente inferiores a otros *AOPs*, como ozonización o fotooxidación. Sin embargo, presenta inconvenientes como, la necesidad de operar en un estrecho intervalo de pH (2-4), una pérdida continua de hierro y la necesidad de un proceso de neutralización, previo a su vertido. También es necesario un proceso de coagulación-floculación para retirar el hierro del efluente de proceso, así como la gestión de los lodos de hierro generados. Con el fin de solventar estos problemas, surgió el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (*CWPO*), en el que se producen los radicales hidroxilo e hidropéroxido por la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre la superficie de un catalizador sólido.

Los estudios publicados sobre *CWPO* reúnen una gran variedad de catalizadores, en su mayoría hierro y cobre, que forman parte de la estructura o se encuentran soportados, en diferentes materiales como en zeolitas, arcillas pilareadas, alúmina y materiales carbonosos. El principal inconveniente que presenta la utilización de estos catalizadores es su baja estabilidad debido a la lixiviación del metal.

Los materiales carbonosos, tipo carbones activados, negro de humo, nanotubos de carbono, xerogeles y grafito, han mostrado una cierta actividad en este proceso. Esta actividad está relacionada con las propiedades redox asociadas a su estructura electrónica y/o a la presencia de diferentes grupos funcionales en la superficie. Estas propiedades electroquímicas del material carbonoso pueden cuantificarse en base a su comportamiento mediante voltamperometría cíclica. Sin embargo, estos catalizadores presentan actividades moderadas, en comparación con los catalizadores metálicos.

En trabajos realizados en el Grupo de Investigación en el que se ha desarrollado esta Tesis doctoral, se observó que un negro de humo comercial (NH) era activo, estable y eficiente en la CWPO de fenol bajo condiciones suaves de operación ($T \leq 90$ °C). Además, tras el primer uso, este material quedaba activado (A-NH), de forma que en un segundo uso las velocidades de desaparición de fenol, COT y peróxido de hidrógeno eran mayores. Esta actividad, aunque moderada, se mantenía en varios ciclos de uso (hasta 5).

Este trabajo de Tesis doctoral continúa el estudio sobre el empleo de negro de humo en el proceso CWPO, con el fin de mejorar su actividad como catalizador en el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos refractarios (fenol y 4-nitrofenol). Para ello y, en primer lugar, se ha desarrollado un modelo cinético obtenido a partir de los resultados experimentales y los esquemas de reacción propuestos.

Los experimentos de CWPO de fenol realizados se han llevado a cabo en un reactor discontinuo con el negro de humo activado (A-NH) en el siguiente intervalo de condiciones de operación: $C_{\text{Fenol},0} = 1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{esteq.}} = 5$ g/L, $\text{pH}_0 = 3,5-10,5$; $P = 4$ bar, $C_{\text{cat}} = 2,5-10$ g/L; $T = 90-130$ °C y a diferentes velocidades de agitación (200-400 rpm). Durante el transcurso de la reacciones, se tomaron muestras periódicamente y se analizaron mediante diferentes técnicas. Los compuestos implicados en las reacciones de oxidación fueron identificados y cuantificados mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y cromatografía iónica (IC). El carbón orgánico total se midió con un analizador de COT, y la concentración de peróxido de hidrógeno se determinó a partir de un método colorimétrico (TiOSO_4 , $\lambda = 410$ nm).

Un pH inicial (pH_0) del medio de reacción comprendido entre 3 y 7 tuvo un efecto poco significativo en las conversiones del proceso, por lo que se estableció un pH_0 neutro como el más adecuado. En la Figura 3-6 se muestra el perfil obtenido en las condiciones más favorables (300 rpm, pH_0 neutro, 130 °C y 10 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$) de conversión de fenol (X_{Fenol}), de carbono orgánico total (X_{COT}) y la eficacia del peróxido de hidrógeno, definida como la relación entre la conversión de COT y de peróxido de hidrógeno ($\eta = X_{\text{COT}}/X_{\text{H}_2\text{O}_2}$).

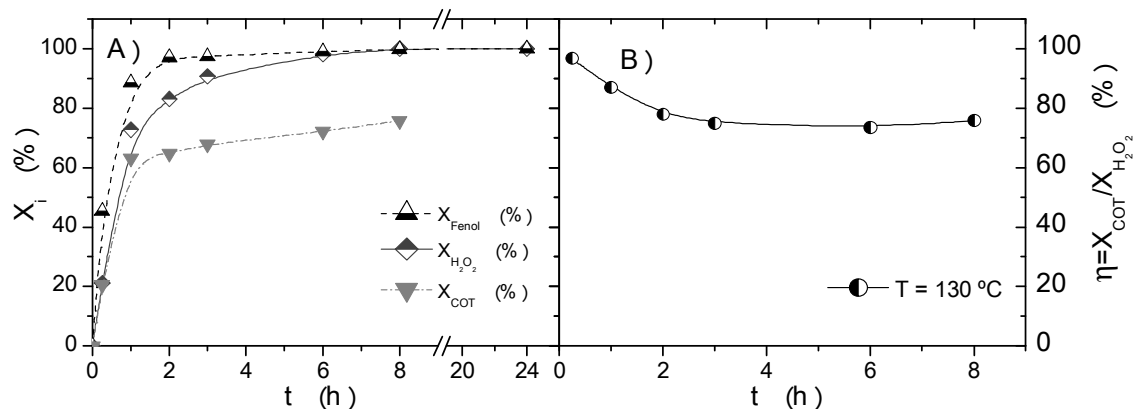


Figura 3-6 (en la página 3-104). Evolución de la conversión de fenol, COT y H_2O_2 (A) y la eficacia en el consumo de H_2O_2 (B) a $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 10 \text{ g/L}$ (B) y $T = 130^\circ\text{C}$ (A).

Las especies identificadas en el medio de reacción fueron dihidroxibencenos (hidroquinona, HQ; resorcinol, RS; y catecol, CTL), 1,4-benzoquinona, BQ) y ácidos carboxílicos (ácido maleico, MALE; fumárico, FUM; malónico, MALO; oxálico, OXA; acético, ACE; y fórmico, FORM). Estos compuestos describieron un perfil de concentraciones similar, con un valor máximo a partir de una hora de reacción, con la excepción del ACE y FORM. Estos dos últimos resultaron refractarios al proceso de oxidación, en las condiciones experimentales empleadas, y por tanto, su perfil de concentraciones aumentaba con el tiempo de reacción. El cálculo de la concentración de COT en el medio de reacción a partir de estos compuestos y del fenol, no permitió cerrar el balance elemental de carbono en el proceso CWPO. Se asumió entonces que la diferencia entre el COT medido y el COT calculado a partir de las especies identificadas se debía, como indican otros autores, a la formación de un producto de condensación (P.C.). La evolución en el tiempo de la concentración de este compuesto ($\text{COT}_{\text{medido}} - \text{COT}_{\text{calculado}}$), permitió observar que también se muestra refractario al proceso en las condiciones de operación empleadas.

En base a los perfiles de concentración de cada compuesto, se estableció un posible esquema de oxidación del proceso (Figura 3-27). Según esta ruta, (1) el fenol puede ser oxidado directamente a cualquiera de las especies orgánicas (intermedios cíclicos y ácidos), (2) los intermedios cíclicos (dihidroxibencenos y BQ) a cualquiera de los ácidos carboxílicos y los ácidos de cadena molecular mayor (C4-C3) a los de menor peso molecular (C2-C1). A su vez, se consideraba la posibilidad de que cada

especie se oxide directamente a CO_2 , incluido el fenol, y de que la BQ pudiera mantener un equilibrio de reacción con la HQ.

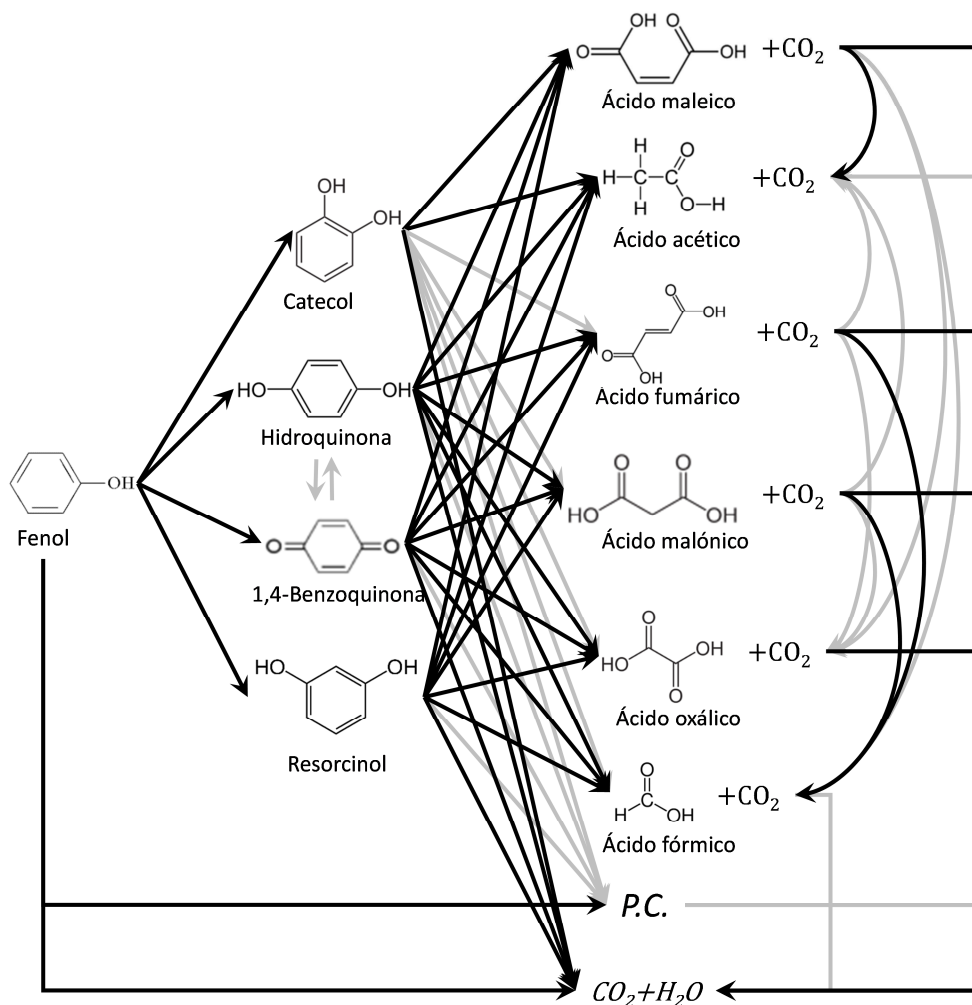


Figura 3-27 (en la página 3-136). Esquema de la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno con todas las rutas de oxidación contempladas (flechas grises y negras) y la ruta que el modelo cinético sigue (sólo flechas negras).

En base al esquema de reacción propuesto, se formularon una serie de ecuaciones cinéticas de tipo potencial que permitieron discriminar entre las posibles rutas de oxidación, la más probable mediante el mejor ajuste de las velocidades de aparición y desaparición de cada especie implicada en el proceso. El modelo cinético se recoge en la Tabla 3-14:

Tabla 3-14. PARTE 1 (en la página 3-137). Velocidades de producción y consumo de peróxido de hidrógeno, fenol e intermedios y productos de su oxidación involucrados en el proceso CWPO de fenol con A-NH (A representa al fenol, las concentraciones se expresan en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

COMPUESTO	Ec.
$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = 131,7 \cdot \exp\left(\frac{-43}{R \cdot T}\right) \cdot [H_2O_2]^2$	[3.63]
$-\frac{d[A]}{[W] \cdot dt} = 21,0 \cdot \exp\left(\frac{-35}{R \cdot T}\right) \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$	[3.64]
$\frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} = \left[0,030 \cdot k_A \cdot [A] - 2,4E5 \cdot \exp\left(\frac{-66}{R \cdot T}\right) \cdot [HQ]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.65]
$\frac{d[RS]}{[W] \cdot dt} = \left[0,081 \cdot k_A \cdot [A] - 1700 \cdot \exp\left(\frac{-48}{R \cdot T}\right) \cdot [RS]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.66]
$\frac{d[CTL]}{[W] \cdot dt} = \left[0,095 \cdot k_A \cdot [A] - 6,7E8 \cdot \exp\left(\frac{-86}{R \cdot T}\right) \cdot [CTL]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.67]
$\frac{d[BQ]}{[W] \cdot dt} = \left[0,344 \cdot k_A \cdot [A] - 3,6E6 \cdot \exp\left(\frac{-70}{R \cdot T}\right) \cdot [BQ]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.68]
$\frac{d[MALE]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0019 \cdot k_A \cdot [A] + 0,186 \cdot k_{CTL} \cdot [CTL] - 1,0E9 \cdot \exp\left(\frac{-91}{R \cdot T}\right) \cdot [MALE]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.69]
$\frac{d[FUM]}{[W] \cdot dt} = \left[\left(0,0006 \cdot k_A \cdot [A] + 0,0191 \cdot k_{HQ} \cdot [HQ] + 0,0033 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + 0,0001 \cdot k_{BQ} \cdot [BQ]\right) - 1,3E10 \cdot \exp\left(\frac{-102}{R \cdot T}\right) \cdot [FUM]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.70]
$\frac{d[MALO]}{[W] \cdot dt} = \left[\left(0,0026 \cdot k_A \cdot [A] + 0,0232 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + 0,0273 \cdot k_{BQ} \cdot [BQ]\right) - 200 \cdot \exp\left(\frac{-41}{R \cdot T}\right) \cdot [MALO]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.71]
$\frac{d[OXA]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0945 \cdot k_{RS} \cdot [RS] - 2,4E5 \cdot \exp\left(\frac{-66}{R \cdot T}\right) \cdot [OXA]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.72]
$\frac{d[ACE]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0075 \cdot k_A \cdot [A] + 0,163 \cdot k_{HQ} \cdot [HQ] + 0,0232 \cdot k_{CTL} \cdot [CTL] + 0,399 \cdot k_{MALE} \cdot [MALE]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.73]
$\frac{d[FORM]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0089 \cdot k_A \cdot [A] + 0,143 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + k_{MALO} \cdot [MALO] + k_{FUM} \cdot [FUM]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.74]
$\frac{d[P.C.]}{[W] \cdot dt} = 0,246 \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$	[3.75]

La velocidad de desaparición del COT, del CO₂ y de la demanda teórica de oxígeno (DTeO) se han podido describir a partir de una serie de ecuaciones cinéticas más simples (Tabla 3-14. PARTE 2). La velocidad de desaparición del COT del medio de reacción responde a la suma de dos subconjuntos de compuestos (COT_A y COT_B) formados secuencialmente y con diferente susceptibilidad a la

oxidación. El CO₂ se puede ajustar, a partir del mismo modelo, si se interpreta que la diferencia entre el COT inicial y el COT medido se debe a su formación. Finalmente, la DTeO calculada a partir de la concentración experimental de los compuestos, se pudo ajustar a una ecuación cinética potencial similar a la del peróxido de hidrógeno (orden dos respecto a la concentración de la DTeO).

Tabla 3-14. PARTE 2 con DTeO (en la página 3-137). Velocidades de producción y consumo de peróxido de hidrógeno, fenol e intermedios y productos de su oxidación involucrados en el proceso CWPO de fenol con A-NH (A representa al fenol, las concentraciones se expresan en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

COMPUESTO	Ec.
$[CO_2] \cong [COT]_0 - [COT] = [COT]_0 - [COT_A] - [COT_B]$	[3.76]
$-\frac{d[COT_A]}{[W] \cdot dt} = 9170 \cdot \exp\left(\frac{-2}{R \cdot T}\right) \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2]$	[3.77]
$\frac{d[COT_B]}{[W] \cdot dt} = k_{COT_A} \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2] - 587 \cdot \exp\left(\frac{-52}{R \cdot T}\right) \cdot [COT_B] \cdot [H_2O_2]$	[3.78]
$-\frac{d[DTeO]}{[W] \cdot dt} = 262 \cdot \exp\left(\frac{-43}{R \cdot T}\right) \cdot [DTeO]^2$	[3.103]

El ajuste de las ecuaciones cinéticas fue respaldado por el coeficiente de determinación múltiple (R²) y la hipótesis de contraste de un análisis de varianza (F de Fisher). La Figura 3-28 muestra la bondad de los ajustes mostrando los valores de conversión medida y calculada de peróxido de hidrógeno, fenol, COT simulado (a partir de las ecuaciones cinéticas de todas las especies orgánicas y teniendo en cuenta su contribución al COT teórico), COT (desde el modelo de subconjunto de compuestos) y, finalmente, CO₂ (como la diferencia del COT₀ y el COT desde el modelo anterior).

La actividad del negro de humo en las condiciones de operación más severas empleadas (130 °C y 10 g_{cat}/L) permitió alcanzar conversiones de fenol y COT de 99% y 67 %, respectivamente, a las 3 horas de reacción. La implantación industrial del proceso CWPO con el negro de humo conllevaría, por tanto, largos tiempos de reacción. Con el fin de aumentar la actividad del catalizador, se buscaron alternativas que pudieran hacer más competitivo el empleo del negro de humo, ya de por sí estable y eficiente. La estrategia seleccionada fue la de dopar el negro de humo.

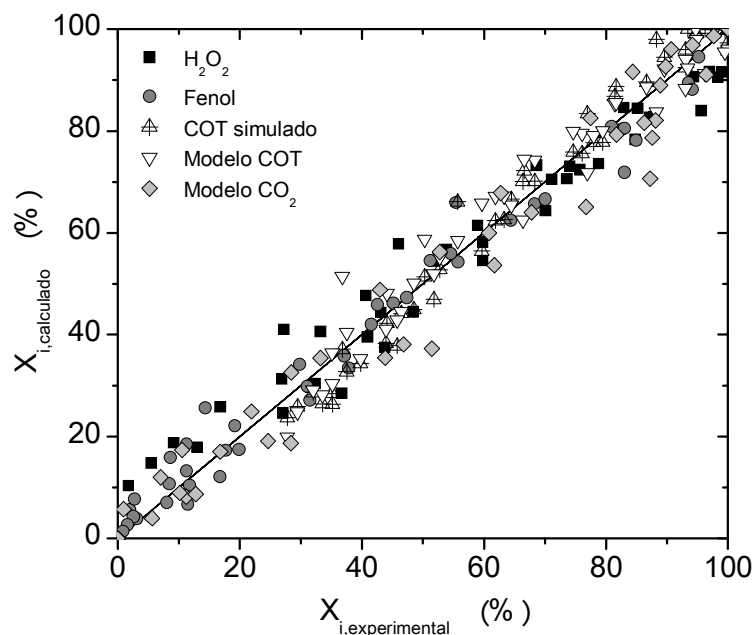


Figura 3-28 (en la página 3-138). Representación entre los valores determinados a partir de las ecuaciones cinéticas seleccionadas y los valores medidos.

La segunda parte de esta Tesis Doctoral está dedicada al dopaje del catalizador empleado y en la aplicación de estos materiales dopados al proceso *CWPO* de fenol y 4-nitrofenol. El dopaje de un material de carbono con diferentes heteroátomos permite sustituir átomos de carbono por los anteriores, generando diferentes grupos funcionales superficiales y defectos estructurales. Esto da lugar a la creación de centros que pueden aceptar o donar electrones (centros ácidos o básicos) o centros redox que pueden cambiar su estado de oxidación.

En este trabajo, se presenta el dopaje del negro de humo comercial con tres heteroátomos distintos: N, P y B. Este dopaje se realizó con 7 precursores diferentes: amoníaco, urea, piridina y fenantrolina, como precursores de nitrógeno; ácido fosfórico y trifenilfosfina, como precursores de fósforo; y, finalmente, ácido bórico, para dopar con boro. A los materiales preparados se les asignó la siguiente nomenclatura: $\text{NH}_3\text{-NHD}$, UREA-NHD , PYR-NHD , FENAN-NHD , $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$, TPP-NHD y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$, respectivamente. El dopaje del negro de humo comercial fue realizado mediante tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y en atmósfera de inerte. Mediante este tratamiento, se consiguió una cantidad de heteroátomo en el material comprendido entre 0,05 y 0,5 % en peso medido por AE e ICP-MS. La cantidad de éstos en la superficie fue de 0,2 a 5,5 % atómico según XPS. Mediante

la deconvolución de los espectros obtenidos con esta técnica se observó la aparición de defectos estructurales y la presencia de diferentes grupos superficiales de nitrógeno, fósforo y boro. A causa de esto, la acidez superficial, cuantificada en términos de cantidad de centros ácidos, básicos y PZC, se vió afectada. De forma que, los catalizadores UREA-NHD, PYR-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD se caracterizaban por un mayor porcentaje de centros ácidos que básicos, mientras que los catalizadores NH₃-NHD, FENAN-NHD y TPP-NHD lo hacían de forma inversa. El PZC varió de 3,5 a 6,8, siendo los catalizadores H₃BO₃-NHD y H₃PO₄-NHD los más ácidos (PZC de 3,5 y 5,6, respectivamente).

El dopaje permitió mejorar las propiedades electroquímicas del negro de humo, aumentando la carga coulóbica e intensidad de corriente electrónica, medidas por ciclovoltamperometrías. Los 7 catalizadores dopados presentaron una mayor actividad en la descomposición de peróxido de hidrógeno en experimentos realizados en ausencia de contaminante orgánico (procedimiento experimental y análisis similar que en la *CWPO*) que el catalizador original (NH) o activado (A-NH). El catalizador FENAN-NHD, que presentó el valor más elevado de carga coulóbica e intensidad de corriente electrónica, se mostró considerablemente más activo que el resto de catalizadores.

Los 7 catalizadores dopados también mostraron más actividad en la descomposición de peróxido de hidrógeno que el catalizador original (NH) o activado (A-NH) en la *CWPO* de fenol. Sin embargo, no todos los catalizadores mantuvieron la misma eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno que el catalizador A-NH en este proceso. Los catalizadores PYR-NHD, UREA-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD, con eficacias similares a las del catalizador A-NH, fueron más activos en el proceso y permitieron alcanzar conversiones de fenol y de COT mayores. Concretamente, se obtuvieron conversiones próximas a 99 % y al 65 %, de fenol y COT, respectivamente, a las 2 horas de reacción en las siguientes condiciones: C_{Fenol,0} = 1 g/L, C_{H₂O₂,0} = C_{H₂O₂,esteq.} = 5 g/L, pH₀ natural, P = 4 bar, C_{cat} = 5 g/L y T = 110 °C. En las mismas condiciones la conversión de fenol y COT obtenidas con el catalizador A-NH fueron aproximadamente de 70 y 40 %, respectivamente.

Los catalizadores que permitieron obtener un grado de oxidación mayor y de forma más rápida fueron aquellos que presentaron una acidez mayor. La Figura

4-13 muestra la variación de la velocidad de desaparición de peróxido de hidrógeno, fenol, COT y la eficacia en el consumo del oxidante respecto al contenido superficial en heteroátomo y al porcentaje de centros ácidos.

La estabilidad de los catalizadores dopados fue otra de las variables estudiadas, para lo cual, los catalizadores fueron sometidos a AE, ICP-MS y XPS. De acuerdo a los resultados obtenidos, se observó una disminución considerable del contenido en heteroátomo, probablemente como consecuencia del ambiente oxidante y el pH ácido del medio de reacción. El negro de humo dopado con boro, fue el que presentó un menor porcentaje de pérdida de heteroátomo (de 0,5 a 0,2 % en la superficie) y, debido a ello, fue seleccionado para usar de nuevo en reacción. En este segundo ensayo de reacción, la conversión de COT disminuyó aproximadamente un 5 %, pero la conversión de fenol fue similar.

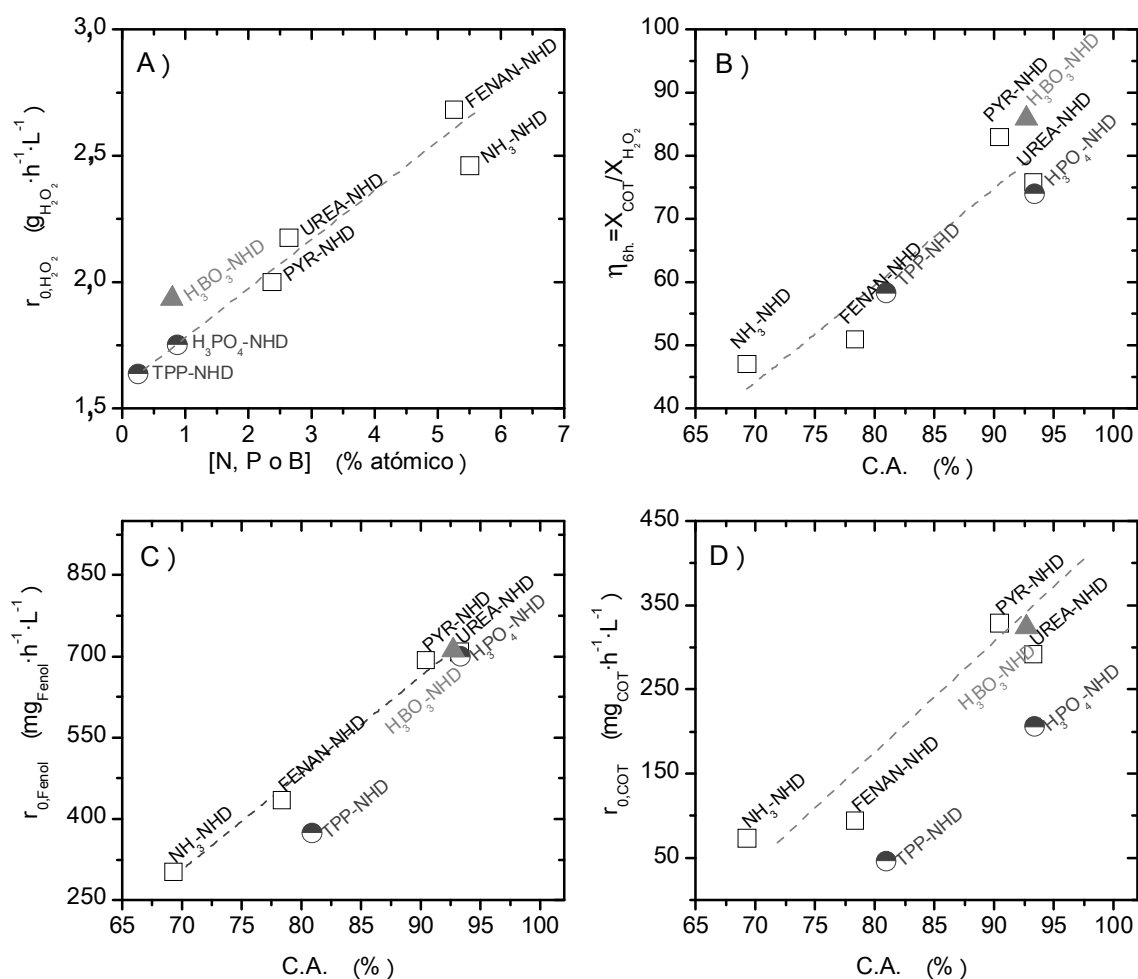


Figura 4-13 (en la página 4-178). Relación entre la velocidad inicial de desaparición de H₂O₂ (A), fenol (C) y COT (D) en CWPO ($C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110^\circ \text{C}$) y de la eficacia medida a las 6 horas de reacción (B) con la concentración de heteroátomos (A) y el porcentaje de centros ácidos (B-D).

Los perfiles de concentración de los diferentes compuestos obtenidos en la *CWPO* de fenol con los catalizadores dopados fueron similares a aquellos que se obtuvieron con el negro de humo comercial. Por este motivo, se propuso el mismo esquema de reacción y se ajustó el mismo modelo cinético a los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores dopados. Los parámetros obtenidos en este ajuste permiten una fácil comparación sobre la actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados en *CWPO* de fenol. Así pues, el aumento en la actividad debida al dopaje se cuantificó mediante la relación entre constantes cinéticas determinadas con los catalizadores dopados y el catalizador A-NH. En base a esto, se pudo observar un aumento de la actividad en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno y fenol de 4 a 6 veces mayor para la primera y de 2,5 a 3 veces más para la segunda. Esto significa que, en realidad, los 7 catalizadores son más activos que el A-NH para la eliminación de fenol, pero el consumo más rápido de peróxido de hidrógeno no permite alcanzar las mismas conversiones de fenol con algunos de éstos. Por consiguiente, es importante desarrollar catalizadores que permitan un buen aprovechamiento del peróxido de hidrógeno (una elevada relación entre la constante cinética de desaparición de fenol y peróxido de hidrógeno). En este sentido, los catalizadores que mostraron mejores cualidades y, por lo tanto, son más aconsejables para su escalado en proceso, son los que tienen un elevado porcentaje de centros ácidos, PYR-NHD, UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD y H_3BO_3 -NHD (Figura 4-27).

Los mismos catalizadores han mostrado más actividad en la oxidación de los dihidroxibencenos formados en reacción. De acuerdo al mejor ajuste realizado con el modelo cinético, las constantes cinéticas de desaparición de estos compuestos fueron mayor que la obtenida con el catalizador A-NH. El porcentaje de centros ácidos también tuvo un papel importante la oxidación de estas especies (Figura 4-32).

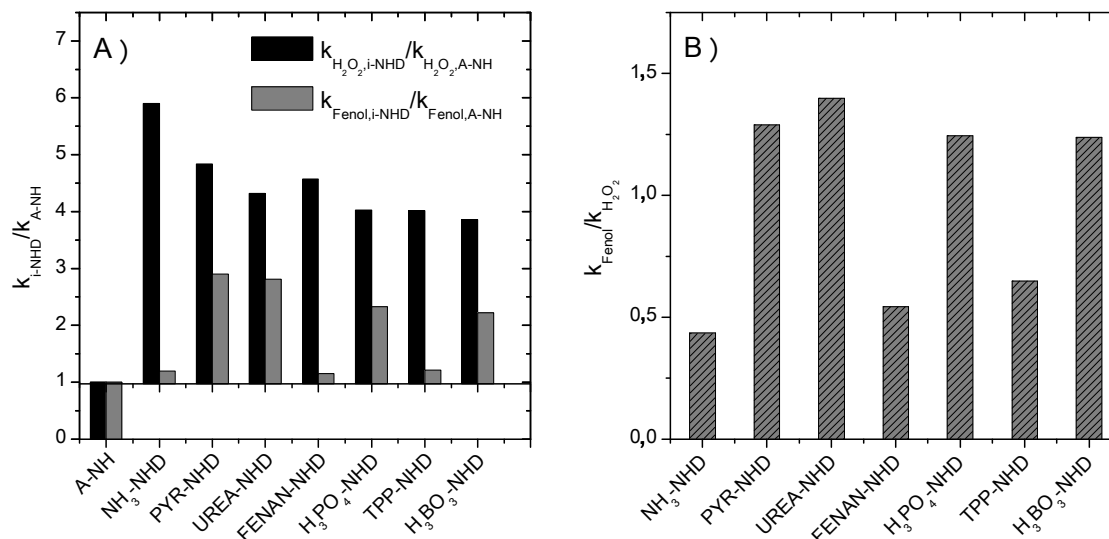


Figura 4-27 (en la página 4-197). Valores de las constantes cinéticas obtenidas en el ajuste de la velocidad de desaparición de peróxido de hidrógeno y fenol (A) y relación entre estas constantes (B) para los 7 materiales dopados utilizados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

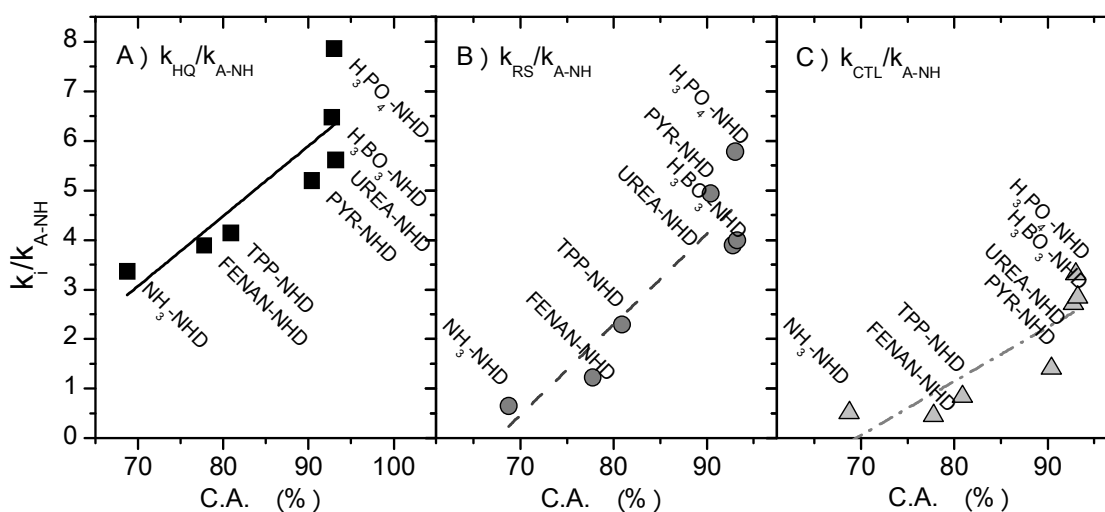


Figura 4-32 (en la página 4-203). Constantes cinéticas relativas (respecto A-NH) obtenidas en el ajuste de las concentraciones de intermediarios cíclicos para todos los catalizadores utilizados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

La versatilidad del negro de humo dopado como catalizador en el proceso CWPO, fue analizada explorando el tratamiento de otro contaminante: el 4-nitrofenol (4-NP). En este caso, el procedimiento experimental fue modificado

ligeramente, debido a que los ensayos de *CWPO* fueron realizados en otro centro de investigación y, por tanto, con otras instalaciones.

Los experimentos realizados en la *CWPO* con 4-NP se realizaron en un reactor discontinuo en el siguiente intervalo de condiciones de operación: $C_{4\text{-NP},0} = 5,0$ g/L; $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{esteq.}} = 17,8$ g/L; $C_{\text{cat}} = 2,5$ g/L; $\text{pH}_0 = 2\text{-}4$; $T = 50\text{-}80$ °C y presión atmosférica. Para la realización de estos ensayos, se seleccionaron tres catalizadores dopados con diferentes heteroátomos que hubieran dado buenos resultados en el *CWPO* de fenol: UREA-NHD, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$. Durante los ensayos realizados con 4-NP, se tomaron también muestras periódicamente que se analizaron mediante diferentes técnicas. Los compuestos implicados en las reacciones de oxidación fueron identificados y cuantificados mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (*HPLC*) y la concentración de peróxido de hidrógeno se determinó a partir de colorimetría con TiOSO_4 .

Las mismas condiciones de operación fueron reproducidas en el *CWPO* de fenol, con el fin de comparar adecuadamente la actividad de los tres catalizadores frente a la oxidación de los dos contaminantes. De forma general, se observaron conversiones mayores en el *CWPO* de fenol en todo el intervalo de condiciones, a excepción de un ensayo realizado con el catalizador $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ a 80 °C. Éste catalizador, que presentaba el PZC más bajo, fue el que mostró una mayor actividad en la *CWPO* de 4-NP. No obstante, con los tres catalizadores se observó un periodo de inducción de hasta dos horas, durante el cual, la conversión del peróxido de hidrógeno y el contaminante fueron prácticamente nulas. Este periodo de inducción se consiguió eludir mediante el aumento de la temperatura de reacción (de 50 a 80 °C) o disminuyendo el pH inicial del medio de reacción. En concreto, el pH_0 del medio de reacción mostró desempeñar un papel crucial en la velocidad de oxidación, de forma que el proceso presentaba un periodo de inducción de hasta 6 horas con un pH_0 de 4, de 2 horas a un pH_0 de 3 y se conseguía eludir a un pH_0 de 2 (Figura 4-18).

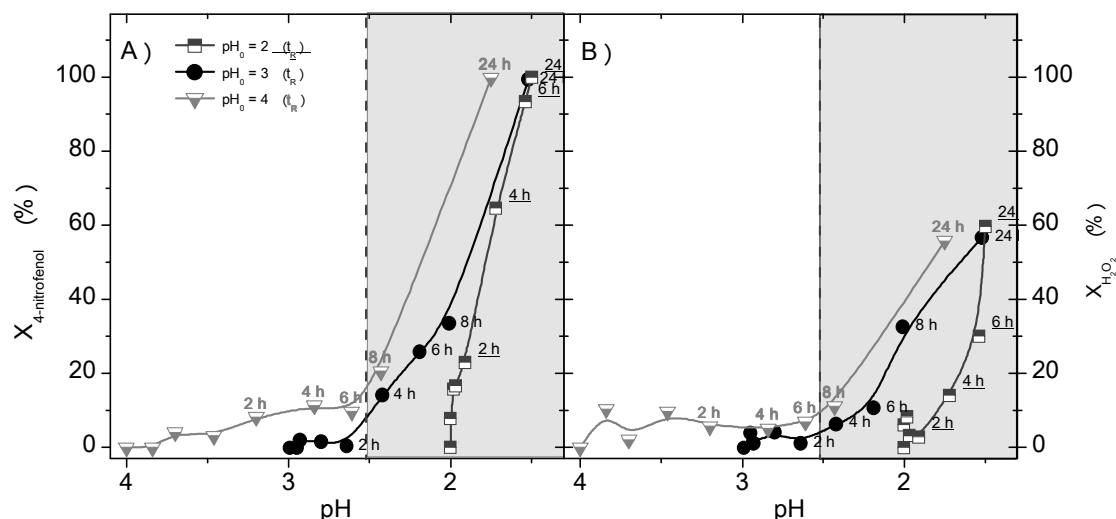


Figura 4-18 (en la página 4-185). Perfil de conversiones de 4-nitrofenol (A) y H_2O_2 (B) frente al pH del medio de reacción en CWPO con H_3PO_4 -NHD a las siguientes condiciones: $C_{4\text{-nitrofenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.

La velocidad en el consumo del peróxido de hidrógeno, desaparición del 4-NP y el intermedio de oxidación 4-nitrocatecol, fueron modelizadas también mediante ecuaciones cinéticas de tipo potencial. En estas ecuaciones cinéticas, se consideró la concentración de protones en el medio de reacción, logrando modelizar la concentración de las especies adecuadamente (Tabla 4-12).

Tabla 4-12 (en la página 4-208). Modelo cinético seleccionado en la CWPO de 4-nitrofenol (4-NP) con H_3PO_4 -NHD como catalizador (las concentraciones se encuentran en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

$-\frac{d[4\text{-NP}]}{[W] \cdot dt} = 237 \cdot \exp\left(\frac{-94}{R \cdot T}\right) \cdot [4\text{-NP}] \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]$	[4.5]
$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = 65,6 \cdot \exp\left(\frac{-89}{R \cdot T}\right) \cdot [H_2O_2]^2 \cdot [H^+]$	[4.6]
$\frac{d[H^+]}{[W] \cdot dt} = 1,97E6 \cdot [H^+]^{0,77}$	[4.7]
$\frac{d[4\text{-NC}]}{[W] \cdot dt} = 0,42 \cdot \left[\frac{d[4\text{-NP}]}{[W] \cdot dt}\right] - 9,8 \cdot \exp\left(\frac{-179}{R \cdot T}\right) \cdot [4\text{-NC}] \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2$	[4.8]

Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo, se han empleado en la simulación y optimización del proceso *CWPO* de fenol catalizada por el negro de humo. Actualmente, no existen procesos comerciales basados directamente en esta tecnología, debido principalmente a la necesidad de encontrar un catalizador activo, estable y eficiente, que garantice alcanzar a un grado de oxidación y mineralización adecuado y de manera económica.

La simulación del proceso *CWPO* de fenol se ha realizado mediante *ASPEN Plus*, con el fin de evaluar la posibilidad de operar en “*régimen autotérmico*”, *i.e.*, de que el calor generado en reacción permita mantener la temperatura del reactor deseada sin necesidad de un aporte de energía adicional. Este aspecto puede ser clave en la viabilidad económica del proceso. Para la realización de esta simulación, se desarrolló un modelo termodinámico que pudiera reproducir con exactitud las propiedades de los compuestos implicados en el proceso. El modelo termodinámico escogido fue UNIQUAC, para el cual fueron determinados los coeficientes binarios de mezcla para cada especie implicada en el proceso con el compuesto mayoritario (agua). Esto se hizo mediante ajuste con herramientas implantadas en el software de simulación, cargando diferentes datos de equilibrio líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) y otras propiedades obtenidas a partir de la base de datos del NIST y diferentes publicaciones científicas.

A partir del modelo termodinámico desarrollado, se analizó la evolución en la concentración de las especies que componen el sistema, cuando se minimiza la energía libre de Gibbs de éste. Con ello, se observó que se encuentra más favorecida la oxidación de la carga orgánica de un agua residual, que la formación de oxígeno por la descomposición de peróxido de hidrógeno. En condiciones subestequiométricas, el sistema evoluciona desde fenol a CO_2 y ácido acético, que es el compuesto orgánico más estable entre el resto de intermedios de oxidación de fenol. En estas condiciones (cantidad de peróxido de hidrógeno subestequiométrica), se estudió si la conversión de fenol máxima alcanzable estaba limitada únicamente por la cantidad de oxidante por fenol alimentado ($C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}/C_{\text{Fenol},0}$) o si, por el contrario, venía determinada por su concentración inicial ($C_{\text{Fenol},0}$) y la temperatura de reacción (T_R). Este análisis se realizó mediante el empleo de diseños estadísticos experimentales (*DoE*), con el fin de observar la dependencia de esos factores ($C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}/C_{\text{Fenol},0}$; $C_{\text{Fenol},0}$; y T_R) en el equilibrio químico, así como de comparar los tres *DoE* más eficientes (mínimo número de

experimentos) a tres factores. Estos fueron el diseño de *Doehlert* (*DM*), una proyección geométrica alternativa a éste con ese número de factores (*PA*) y, finalmente, el diseño *Box Behnken* (*BBD*). La propuesta *PA* viene de la proyección geométrica del diseño *DM* con otra orientación y por consiguiente y, como se explica en este trabajo, no puede considerarse un diseño alternativo al *DM*, sino que también lo sería para el diseño *BBD* (Figura 5-4). El diseño *PA* se aleja más de cumplir la premisa de ortogonalidad que el *DM*, no permite una secuenciación de experimentos como éste y el ajuste del modelo cuadrático a las respuestas obtenido con este diseño fue peor que con el *DM* y *BBD*. Aunque la aplicación de un *DoE* en software de simulación no venga justificada por la minimización de recursos en la realización de experimentos, la modelización de las respuestas y la aplicación de la metodología de superficie de éstas, permite la optimización del proceso mediante modelos más simples y fáciles de estudiar. Los diseños *DM* y *BBD* pudieron ajustarse y predecir diferentes valores del software de simulación adecuadamente. El *DM* fue escogido para la simular finalmente el proceso, ya que este diseño establece hasta 7 niveles para los factores, permite la secuenciación o traslación de la matriz experimental sin pérdida de información (variación del dominio experimental sin necesidad de repetir todos los experimentos) y la adición de nuevos factores sin necesidad de descartar experimentos o escenarios simulados con anterioridad.

El modelo termodinámico desarrollado también permite estudiar el equilibrio de fases en el sistema para diferentes condiciones de operación. Así pues, se estudió qué especies orgánicas son más volátiles y cómo afectaban las condiciones de operación a esa volatilidad (Figura 5-3). El compuesto que resultó más volátil, fue el ácido maleico, que llegó a evaporarse hasta un 3 % del contenido molar en la fase líquida inicial en las condiciones de reacción más severas ensayadas en este trabajo (4 bar y 130 ° C). El resto de compuestos no llegó a evaporarse más de un 0,5 %. Esto confirma que la estimación de la cantidad de CO₂ generado como la diferencia entre el COT inicial y el COT medido asumida en el modelo cinético de la *CWPO* de fenol es una aproximación correcta.

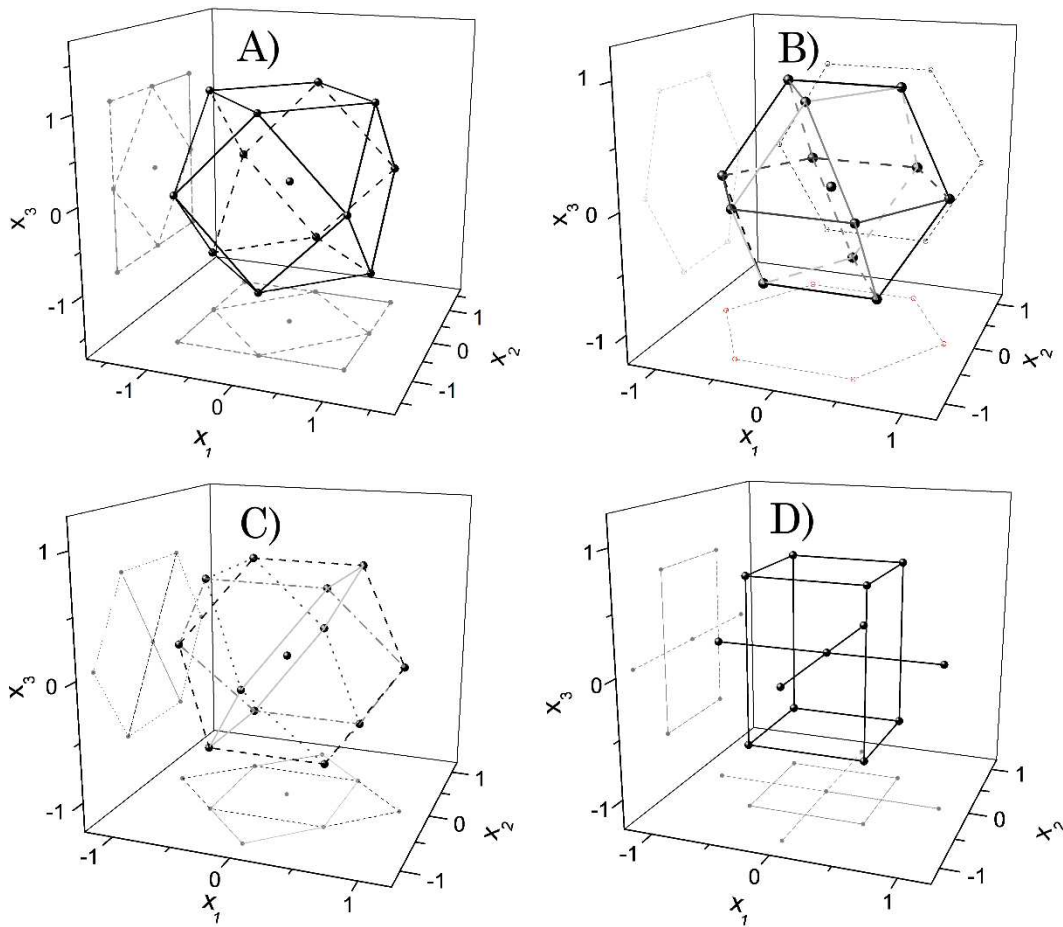


Figura 5-4 (en la página 5-224). Proyecciones del cuboctaedro formado por el diseño Box Behnken (A) y Doehlert (B) a tres factores ($k=3$); y proyección alternativa (PA) para ambos diseños (C-D).

La simulación del proceso CWPO de fenol, con el modelo termodinámico y cinético, se realizó con (1) un intercambiador de calor que aprovecha el efluente del reactor para calentar, en un primer paso, el agua residual de entrada al proceso, (2) un precalentador que aporta el calor (Q) a dicha corriente para que alcance la temperatura y de reacción, y (3) el reactor. El objetivo de la simulación fue estudiar el intervalo de condiciones de operación en las que el calor intercambiado en el precalentador era nulo ($Q = 0$) y observar que conversiones se alcanzaban. Para este estudio teórico sobre el balance de energía en el sistema, el reactor se simuló en régimen adiabático, con el fin de observar el máximo incremento de temperaturas en el reactor.

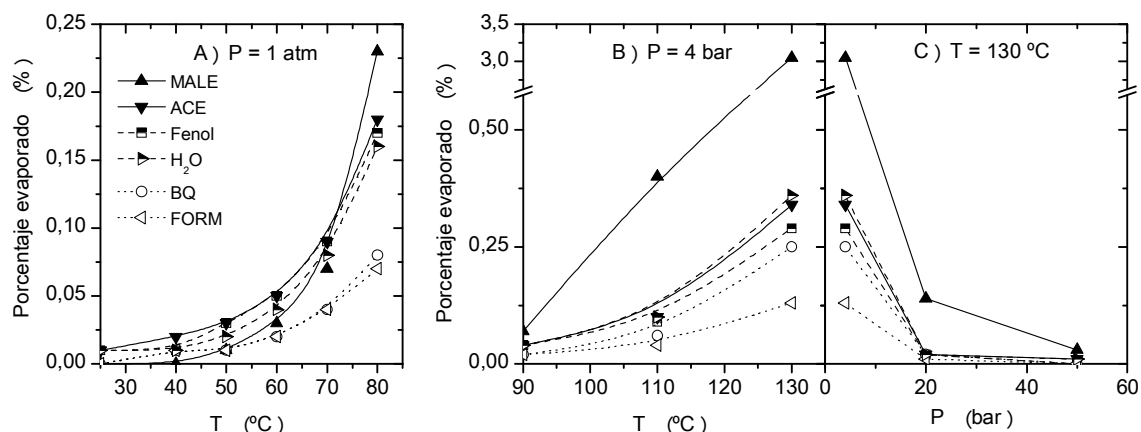


Figura 5-3 (en la página 5-222). Cantidad molar evaporada de los compuestos más volátiles del CWPO de fenol en condiciones isobáricas a 1 atm (A) y 4 bar (B), y en condiciones isotermas (C).

La simulación se realizó con tres configuraciones distintas: un reactor Gibbs, que genera automáticamente los productos asumiendo la evolución del sistema hacia la mínima energía de Gibbs; y dos reactores de flujo ideal: reactor tubular de flujo pistón (FP) y tanque de mezcla perfecta (MP); gobernados por el modelo cinético desarrollado. El reactor de Gibbs fue probado antes de implementar el modelo cinético, con el fin de observar si era posible que el calor generado en la peroxidación de fenol y sus intermedios de reacción pudiera mantener la temperatura de reacción en el proceso. Los resultados confirmaron que era posible, ergo se simuló el proceso con los reactores FP y MP, con el fin de observar que configuración sería más ventajosa. La decisión de los escenarios simulados con el software (las condiciones de operación), se hicieron en base a la matriz de experimentos *DM*. Además de las ventajas que ofrece este diseño, la matriz de experimentos permitía disponer de un valor máximo de temperatura en la salida de la corriente del intercambiador de calor por encima del mínimo de la temperatura de reacción, sin que en ningún escenario se tuviera ese valor en ambos factores y, por tanto, pudieran ocurrir errores en la simulación.

El reactor FP fue seleccionado, ya que dio lugar a mayores conversiones de fenol e intermedios de oxidación en la mayoría de los escenarios simulados. Asimismo, permitía alcanzar el régimen autotérmico también en la mayoría de esos casos (el calor intercambiado en el precalentador era negativo, $Q \leq 0$, es decir, se tenía que enfriar la corriente alimentada al reactor). Las respuestas del proceso, como conversión de fenol ($X_{A,FP}$), mineralización (σ_{FP}), selectividad a los compuestos

más ecotóxicos, hidroquinona y 1,4-benzoquinona, ($S_{HQ+BQ,FP}$); y el calor del precalentador (Q_{FP}) fueron modelizados y ajustados en función de las condiciones de operación modificadas para cada escenario simulado: x_1 (temperatura de reacción, T_R), x_2 (concentración inicial de fenol, $C_{Fenol,0}$), x_3 (temperatura de la corriente caliente a la salida del intercambiador, T_s), x_4 (relación entre las concentraciones másicas iniciales de peróxido de hidrógeno y fenol) y x_5 (tiempo espacial, τ). La Figura 5-15 recoge los mapas de contorno de las respuestas, de acuerdo a las ecuaciones que describen su variación con la concentración inicial de fenol y la temperatura de reacción (A-B), así como la variación con la concentración inicial de fenol y la relación entre las concentraciones másicas iniciales de peróxido de hidrógeno y fenol (C-D).

Las zonas sombreadas en las gráficas A y C permiten observar el intervalo de condiciones en que se consiguió un *régimen autotérmico* ($Q_{FP} \leq 0$) y conversiones de fenol superiores al 98 %: $C_{H_2O_2,0}/C_{Fenol,0} \geq 5$ g/g; $C_{Fenol,0} \geq 6$ g/L y $T_R = 85\sim 115$ °C. A partir de las gráficas B y D se puede observar que es necesario el mismo intervalo de condiciones para alcanzar una mineralización superior al 75 % y una selectividad a ecotóxicos inferior al 1 %.

Mediante las ecuaciones ajustadas a las variables respuesta se determinaron las condiciones óptimas de operación estableciendo la mínima generación de compuestos ecotóxicos ($S_{HQ+BQ,FP} = 0$) y el régimen autotérmico ($Q_{FP} = 0$), maximizando la conversión de fenol e intermedios. La Figura 5-17 muestra los mapas de contorno de la conversión de fenol, X_A , (A) o mineralización, σ (B); junto con el mapa de contorno construido de la relación entre las concentraciones másicas iniciales de peróxido de hidrógeno y fenol (H/C) que permiten cumplir con la igualdad $S_{HQ+BQ,FP} = 0$ para cada valor de temperatura de reacción (x_1) y concentración inicial de fenol (x_2). Asimismo, se muestra el mapa de contorno en valores de T_s que permite cumplir un intercambio de calor nulo ($Q_{FP} = 0$), en ese intervalo de condiciones de x_1 y x_2 también. La gráfica A se corresponde con un tiempo espacial de $2 \text{ g}_{cat} \cdot \text{mol}_{Fenol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y la B con el óptimo que se obtuvo: $2,3 \text{ g}_{cat} \cdot \text{mol}_{Fenol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. A partir de ésta última se puede observar que es posible reducir la presencia de los compuestos ecotóxicos y operar en régimen autotérmico en un amplio intervalo de condiciones de operación. Para hacerlo con relaciones H/C iguales a la estequiométrica (5 g/g) la concentración inicial de fenol debe ser necesariamente superior a 8 g/L.

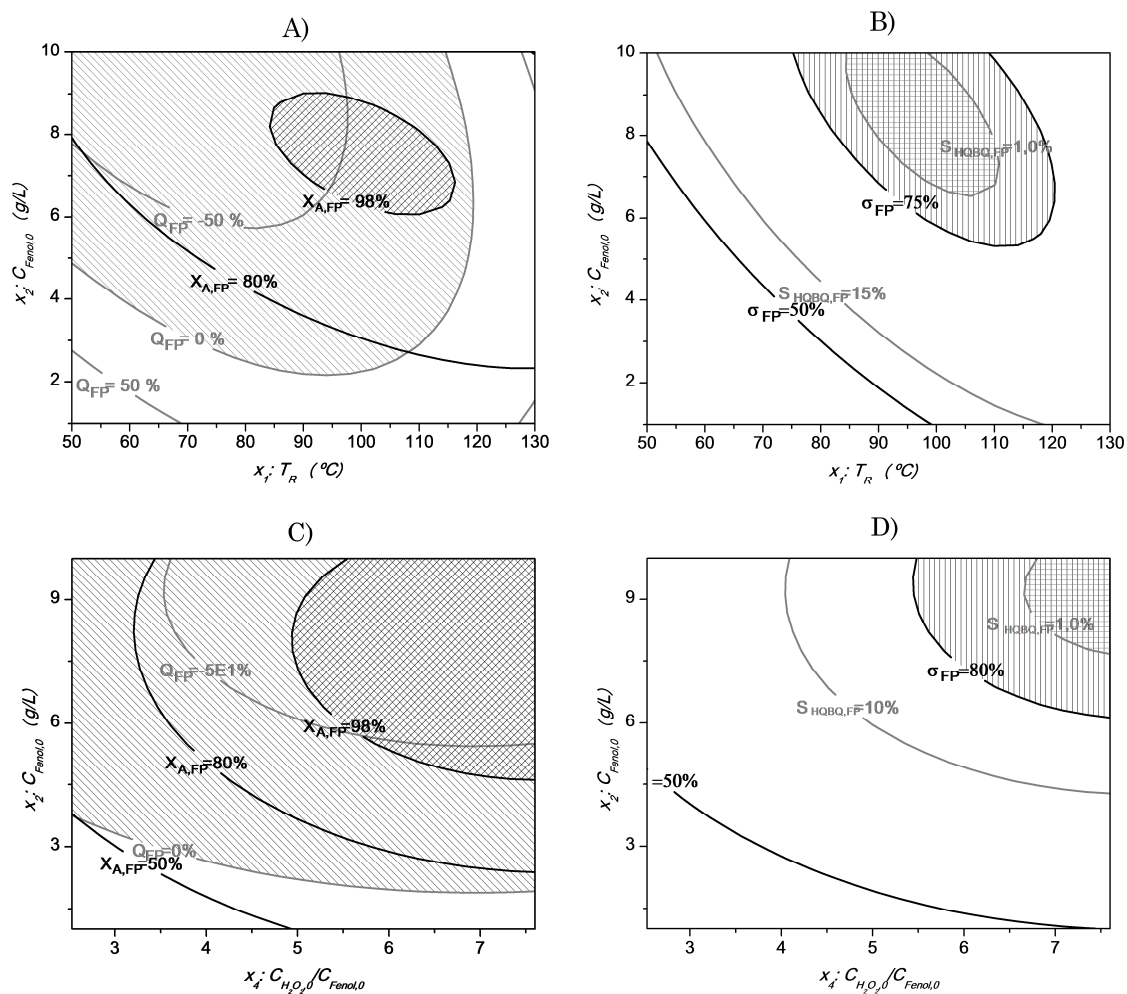


Figura 5-15 (en la página 5-257). Influencia de la temperatura de reacción y la concentración inicial de fenol en la mineralización (A), aporte calor previo a la reacción (B), selectividad a HQ y BQ (C); y conversión de fenol (D) en condiciones a x_3, x_4 y $x_5 = 0$ (A-B) y a x_1, x_3 y $x_5 = 0$ (C-D).

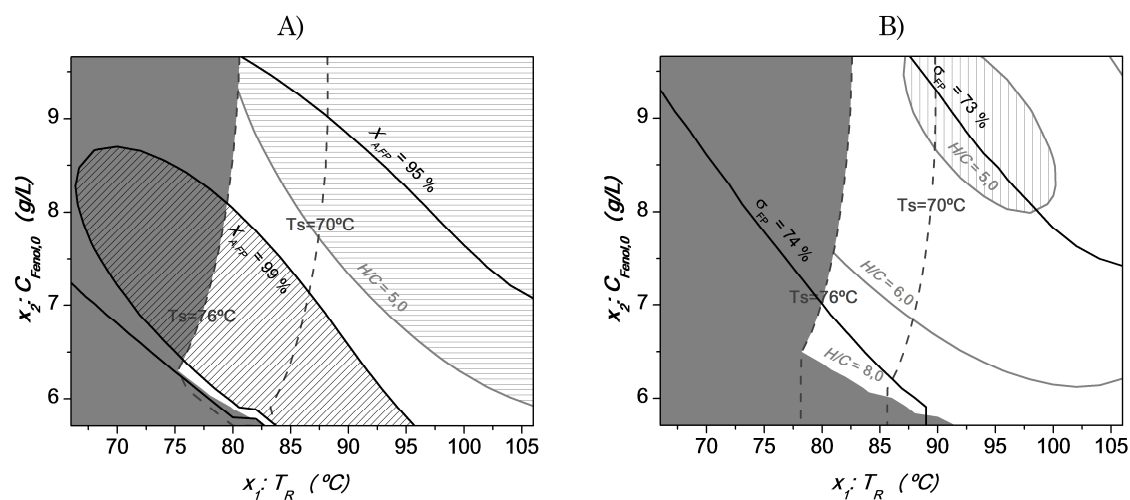


Figura 5-17 (en la página 5-261) Mapa de contorno de x_3 (T_s), x_4 (H/C) y la conversión de fenol conseguida (X) en esas condiciones en función de x_1 y x_2 para $x_5 = 0$ (A); y mineralización para $x_5 = 0,23$ (B).

Finalmente, se estableció el óptimo de las condiciones de operación para diferentes concentraciones iniciales de fenol, cumpliendo las premisas: $S_{HQ+BQ,FP} = 0$ y el régimen autotérmico $Q_{FP} \leq 0$. La Tabla 5-17 muestra las condiciones de temperatura de reacción (T_R), relación entre las concentraciones máxicas iniciales de peróxido de hidrógeno (H/C), tiempo espacial (τ) y temperatura de la corriente caliente a la salida del intercambiador para régimen autotérmico exacto ($Q_{FP} = 0$, $T_{S,0\%}$) y en un escenario más cauteloso ($Q_{FP} = -10\%$; $T_{S,-10\%}$).

Tabla 5-17 (en la página 5-263) Condiciones óptimas calculadas para diferentes concentraciones iniciales de fenol y temperatura necesaria de la corriente caliente a la salida del intercambiador (T_s) para asegurar las condiciones autotérmicas del proceso.

$C_{Fenol,0}$ (g/L)	T_R (°C)	H/C (g/g)	$T_{S,0\%}$ (°C)	$T_{S,-10\%}$ (°C)	τ (g _{cat} · h mol _{Fenol} ⁻¹)	$X_{A,FP}$ (%)	Q_{FP} (%)	$S_{HQBQ,FP}$ (%)
1	125	7,89	-	-	3,3	85	51	(15,7)
2	123	7,81	(8)	(2)	3,1	92	57	(11,3)
3	120	7,72	(24)	(22)	3,0	98	62	(7,4)
4	117	7,64	35	32	2,8	100	66	(4,0)
5	114	7,55	42	40	2,6	100	69	(1,2)
6	111	7,47	48	47	2,4	100	72	0
7	110	7,38	52	50	2,3	100	74	0
8	108	7,29	55	53	2,1	100	75	0
9	106	7,21	57	55	1,9	100	75	0
10	104	7,16	57	56	1,8	100	76	0

Como se puede observar, las condiciones que aseguran la máxima conversión y mineralización de fenol, exigen unas temperaturas de reacción superiores a 100 °C, un tiempo espacial mayor a 1,8 g_{cat} · h mol_{Fenol}⁻¹ y una dosis de peróxido de hidrógeno inicial por encima de la cantidad estequiométrica ($H/C \geq 5$ g/g). El régimen autotérmico se asegura por encima de concentraciones iniciales de fenol superiores a 3 g/l y una concentración nula de los compuestos ecotóxicos a partir de 6 g/L.

En resumen, esta Tesis Doctoral recoge el desarrollo de un modelo cinético aplicado al proceso CWPO de fenol con negro de humo y negro de humo dopado, capaz de describir las velocidades de desaparición y aparición de todas las especies implicadas en el proceso (peróxido de hidrógeno, fenol e intermedios de oxidación). Por otro lado, se ha estudiado y modificado la estructura del negro de humo, con lo

que se consiguió aumentar la actividad de este negro de humo comercial mediante el dopado e incluso se logró mantener esta actividad en un segundo uso con un catalizador dopado con ácido bórico. Por último, se puede concluir con que el proceso de *CWPO* de fenol con el negro de humo puede operar en *régimen autotérmico*, es decir, uno en el cual el calor de la peroxidación de los compuestos orgánicos permita mantener la temperatura de reacción tras recuperar el calor mediante un intercambiador, al menos, si $C_{\text{Fenol},0} \geq 2 \text{ g/L}$ y $T_R \geq 100 \text{ °C}$.



6	C	2
12,011		4

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Esta Tesis Doctoral está enmarcada en el ámbito de los procesos de oxidación catalítica para el tratamiento de aguas residuales, la preparación de materiales carbonosos, la modelización cinética y la simulación de procesos a partir de previa obtención de datos experimentales.

El trabajo experimental se ha llevado a cabo fundamentalmente en los laboratorios de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Madrid (Sección departamental de Ingeniería Química) y, además, durante el transcurso de una estancia breve, en el *Laboratório de Catálise e Materiais* del Instituto Politécnico de Bragança, IPB, (*Departamento de Tecnologia Química e Biológica*).

1.1 El agua, recurso indispensable

El agua es uno de los recursos naturales más importantes de la Tierra, es indispensable para la vida y la supervivencia de los seres vivos; además, de necesaria para diversas actividades humanas y el desarrollo industrial o la evolución tecnológica. Su abundancia en la superficie de la Tierra es una característica única que distingue al planeta de otros del Sistema Solar. Sin embargo, a pesar de que la mayor parte de la superficie del planeta esté cubierta

por agua sólo una pequeña cantidad es agua dulce (2,5 %) y útil para ciertas actividades.

La Figura 1-1 muestra la distribución y, por tanto, disponibilidad de los recursos hídricos mundiales para los seres vivos de la Tierra. Como puede observarse, aproximadamente dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmovilizadas en forma de hielo, mientras que otra fracción importante la constituyen las aguas subterráneas y el permafrost, con lo que únicamente se dispone de un 0,4 % en la atmosfera y la superficie terrestre, en forma de ríos o almacenada en lagos y embalses. Por tanto, el agua dulce es un recurso natural escaso y ésta escasez, además, se ve agravada por las diferencias de disponibilidad en tiempo (variación de las precipitaciones) y espacio (Figura 1-2), así como por el consumo debido al desarrollo demográfico e industrial y la consecuente reducción en su calidad como resultado de su contaminación. La vulnerabilidad de los ecosistemas y el impacto observado de actividades industriales del ser humano han tenido como consecuencia la propuesta de diferentes acciones. De forma que, en 1987 la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y Desarrollo (Comisión Brundtland) advirtió en su informe final, *Nuestro Futuro Común*, que la contaminación del agua era una realidad y que los suministros de agua se estaban sobreutilizando en muchas partes del mundo.

Existen una serie de factores naturales que modifican el sistema climático de la Tierra, pero son las actividades de origen antropogénico las que han provocado cambios, cuyos efectos, por su rapidez, se han evidenciado en las últimas décadas. La población mundial, el consumo y la pobreza han seguido creciendo, junto con los avances tecnológicos. El aumento de las actividades humanas está ejerciendo mucha presión en el medio ambiente, alterando e intensificando el uso del agua dulce, destruyendo y contaminando hábitats acuáticos y sobreexplotando los recursos vivos acuáticos, en particular, los peces [1].

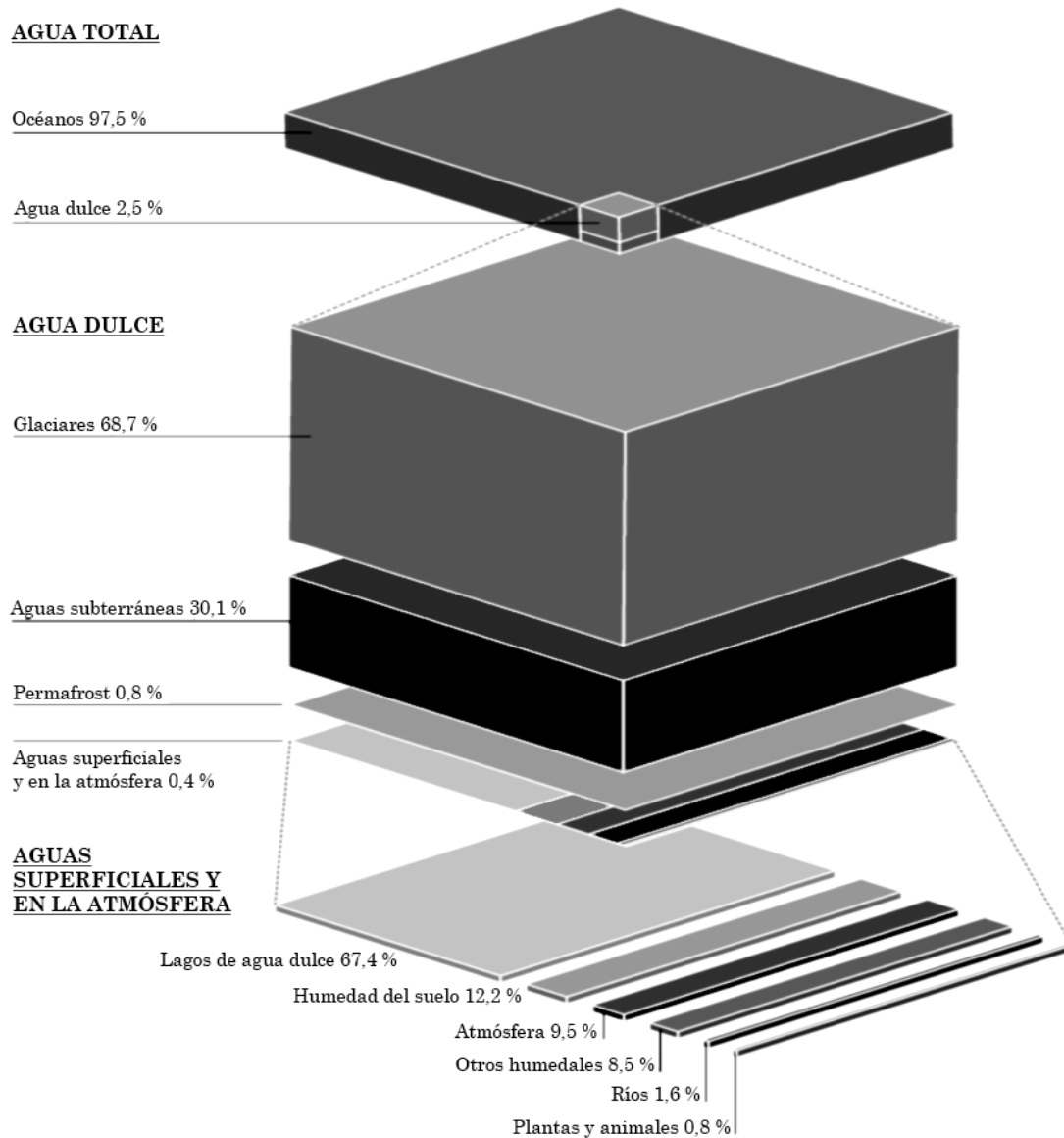
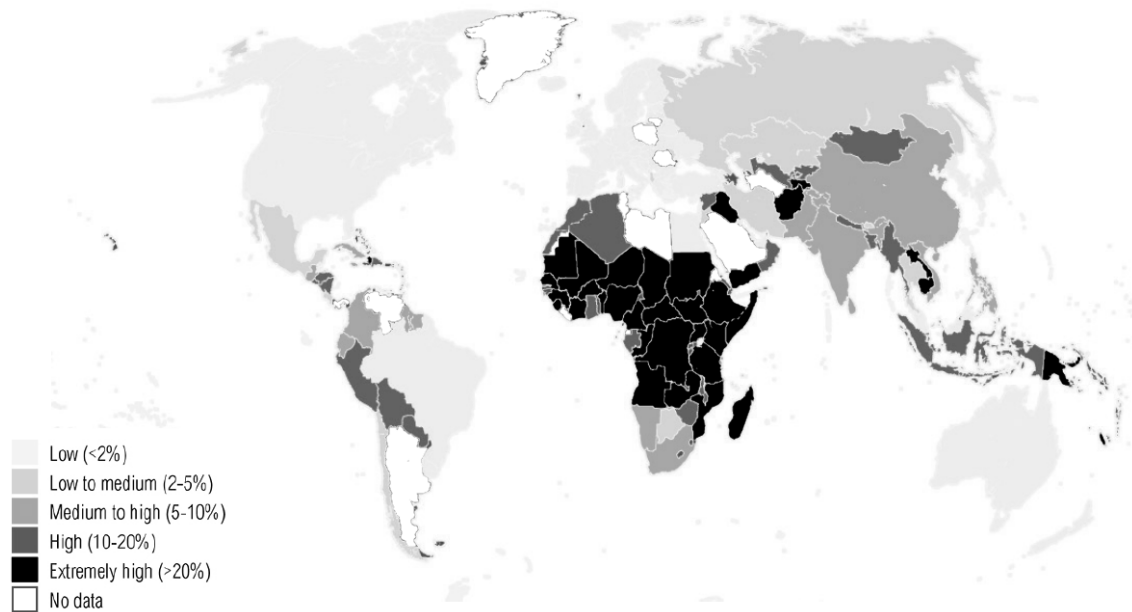


Figura 1-1. Distribución de Los recursos hídricos mundiales (adaptada del informe "Perspectivas del Medio Ambiente Mundial GEO 4, [1]).

La actividad antropogénica, tanto por su efecto local, como global, está modificando considerablemente el ciclo del agua en el planeta y afectando, negativamente, a sus ecosistemas acuáticos interconectados de agua dulce y entornos marinos.



*Figura 1-2. Accesibilidad a agua potable medida como el porcentaje de la población sin acceso a ella y protegida de contaminación externa referente a datos de 2002 a 2012 (adaptada del informe *Aqueduct Global Maps 2.1*, del World resources institute (WRI), [2]).*

El alto consumo de agua por parte del ser humano en actividades industriales, agrícolas y domésticas está dando lugar, cada vez en mayor medida, a elevados volúmenes de aguas residuales contaminadas [3]. Todo ello ha hecho que el enfoque de la gestión hídrica se esté modificando en los últimos tiempos, considerando el problema de forma global. Esta nueva concepción se conoce como “*ciclo integral del agua*”, y su objetivo es conseguir que la demanda de agua se ajuste a una oferta limitada, alcanzando un equilibrio entre ambas. Si el agua residual se limpia y purifica, se convierte en agua regenerada, que puede y debe ser utilizada de nuevo, regresando, de este modo, al punto inicial del ciclo. En vez de buscar nuevas fuentes de aguas, las buenas prácticas en actividades de consumo, deben ir enfocadas a recuperar agua malgastada o mal gestionada, regenerarla y, en la medida de lo posible, reutilizarla.

1.1.1 Consumo de agua

El uso no sostenible y las escasas medidas políticas para regular el uso, consumo y la regeneración de agua ha ocasionado una inmensa presión sobre los recursos hídricos, que afectan a su calidad y disponibilidad, además de poner en peligro su

capacidad para generar beneficios sociales y económicos [4]. El crecimiento demográfico, la urbanización y la industrialización, junto con el aumento de la producción y consumo en alimentación y energía, han generado la demanda de recursos de agua dulce cada vez mayor. El aumento del nivel de vida de una creciente clase media ha dado lugar a un fuerte aumento en el uso del agua, que puede ser insostenible, especialmente donde los suministros son vulnerables o escasos y donde su uso, la distribución, el precio, el consumo y la gestión están mal administrados o regulados [4]. Cambios en los patrones de consumo, como el aumento del consumo de carne, la construcción de casas más grandes, y el uso de más vehículos de motor, electrodomésticos y otros dispositivos que consumen energía, por lo general implica un mayor consumo de agua para su producción y uso. En 2030, el mundo se proyecta hacer frente a un déficit mundial del agua de 40% bajo un escenario sin cambios [5]. El crecimiento demográfico es otro factor a tener en cuenta y su relación respecto al consumo de agua no es lineal, pues en las últimas décadas la tasa de demanda de agua se ha duplicado respecto a la tasa de crecimiento poblacional [6].

La población mundial está creciendo alrededor de 80 millones de personas por año [7]. Se prevé llegar a 9100 millones en 2050, con 2,4 millones de personas que viven en el África subsahariana, la región con los recursos hídricos distribuidos de forma más heterogénea [8]. La creciente urbanización está causando presiones específicas y con frecuencia muy localizadas en la disponibilidad de recursos de agua dulce, especialmente en las zonas propensas a la sequía. Más del 50% de las personas en el planeta ahora viven en las ciudades, con el 30% de todos los habitantes de la ciudad que residen en barrios marginales. Las poblaciones urbanas se prevé que aumenten a un total de 6,3 millones en 2050 [9]. Los países en desarrollo representan el 93% de la urbanización a nivel mundial, el 40% de las cuales es la expansión de los barrios marginales. En 2030, la población urbana de África y Asia se duplicará [10].

Las extracciones de agua excesivas para la agricultura y la energía pueden agravar aún más la escasez de agua. Se espera que la producción de energía, que actualmente consume un 15% del total mundial [11] aumente hasta un tercio para el año 2040 [12]. El sector agrícola es el que más recursos hídricos demanda, lo que representa aproximadamente el 70% de todas las extracciones de agua dulce a nivel mundial, y más del 80% en la mayoría de los países menos desarrollados del

mundo [11]. Prácticas como las técnicas de riego eficientes pueden tener un drástico impacto en la reducción de la demanda de agua, especialmente en las zonas rurales. En la Tabla 1-1 se recogen datos sobre la distribución en el consumo de agua dulce en el sector urbano, industrial y de la agricultura. Como puede observarse, Asia es el continente que contribuye con un mayor consumo en agua dulce, especialmente debido a su sector agrícola. Es posible observar también una gran diferencia entre el mundo desarrollado y el que está en vías de desarrollo, tanto en la cantidad de agua consumida, como en la distribución entre sectores que se hace de este recurso y en consumo diario por persona. En Estados Unidos el consumo medio de agua es de 575 litros por persona y día, en Mozambique apenas llega a los 10 litros. Mientras que en los países subdesarrollados la mayor parte de los recursos hídricos se consumen en el sector agrícola, en los desarrollados el consumo de agua se destina a uso industrial. Este sector es el que da lugar a mayores problemas de contaminación. Así, más de un 80% de los desechos peligrosos generados en el mundo se producen en los países industrializados, mientras que un 70% de los residuos generados en las naciones en vías de desarrollo se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles [13].

Tabla 1-1. Distribución del consumo de agua en urbano, industrial y agricultura en el mundo y cada continente en 2007 [14].

	Urbano (km ³ /año)	Industrial (km ³ /año)	Agricultura (km ³ /año)	TOTAL (km ³ /año)
Mundo	462 (12 %)	734 (19 %)	2722 (69 %)	3918
<i>África</i>	<i>27 (13 %)</i>	<i>11 (5 %)</i>	<i>174 (82 %)</i>	<i>213</i>
<i>América</i>	<i>130 (15 %)</i>	<i>288 (34 %)</i>	<i>430 (51 %)</i>	<i>847</i>
<i>Asia</i>	<i>228 (9 %)</i>	<i>244 (10 %)</i>	<i>2035 (81 %)</i>	<i>2507</i>
<i>Europa</i>	<i>72 (22 %)</i>	<i>188 (57 %)</i>	<i>73 (22 %)</i>	<i>333</i>
<i>Oceanía</i>	<i>5 (26 %)</i>	<i>3 (15 %)</i>	<i>11 (60 %)</i>	<i>18</i>

El agua utilizada en agricultura presenta el mayor problema de explotación de acuíferos, pero los problemas asociados a la contaminación por su uso, no son tan importantes como los derivados del uso del agua en industria, que da origen a desechos que pueden contaminar grandes volúmenes de agua. Las aguas residuales procedentes de este sector (la industria) tiene una amplia variedad de

contaminantes procedentes de su proceso de producción o servicio, que pueden ocasionar pérdidas irreversibles y efectos adversos en los ecosistemas y los seres humanos (dependiendo de sus diferentes propiedades tóxicas).

1.1.2 Marco legal

Las aguas residuales producidas por la actividad del ser humano pueden perjudicar gravemente todo ecosistema que dependa del agua y la salud del propio ser humano. Con el fin de paliar los efectos negativos del agua residual y garantizar la calidad del agua dulce útil, los gobiernos han recurrido a la legislación como medio de actuación para que las industrias y las poblaciones protejan el medio ambiente, a fin de garantizar un uso moderado y sostenible de los recursos hídricos.

La disposición de mayor relevancia de los últimos años ha sido la Directiva 2000/60/CE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Esta Directiva persigue mejorar la protección de las aguas en sus aspectos cuantitativos y cualitativos, fomentar su uso sostenible y proteger los ecosistemas acuáticos, así como salvaguardar y desarrollar los usos potenciales de las aguas. Todo ello debe lograrse partiendo de la consideración primordial de que *“el agua no es un bien comercial, como los demás, sino un patrimonio que hay que proteger, defender y tratar como tal”*. Por ello, establece un marco para la protección de las aguas superficiales continentales, costeras y subterráneas, de modo que se proteja y mejore el estado de los ecosistemas acuáticos, se reduzca la contaminación del agua subterránea y se eviten nuevas fuentes de contaminación, se contribuya a paliar los efectos de las inundaciones y sequías y se promueva el uso sostenible del agua. Para ello propone la coordinación de disposiciones administrativas en las demarcaciones hidrográficas, unos objetivos medioambientales, el estudio del impacto ambiental de la actividad humana, análisis económico del uso del agua, estrategias para la prevención y el control de la contaminación de las aguas subterráneas y define una serie de sanciones de incumplimiento. Además, se propone el control del volumen de las aguas utilizadas para la captación de agua potable y el seguimiento del estado de las aguas superficiales, del estado de las aguas subterráneas y de las zonas protegidas. En este sentido, se establece el seguimiento en el estado químico de las aguas subterráneas mediante el análisis del:

1. Contenido de oxígeno.
2. Valor del pH.
3. Conductividad.
4. Concentración de contaminantes.

La directiva del marco de agua 2000/60/CE ha sido desarrollada y modificada por una serie de directivas y decisiones posteriores como:

1. Decisión N° 2455/2001/CE, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias.
2. Decisión de la comisión, de 17 de agosto de 2005, relativa a la creación de un registro de puntos para constituir la red de intercalibración.
3. DIRECTIVA 2006/118/CE relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación y el deterioro.
4. DIRECTIVA 2008/32/CE por lo que se refiere a las competencias de ejecución atribuidas a la comisión.
5. DIRECTIVA 2008/105/CE relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
6. DIRECTIVA 2009/31/CE relativa al almacenamiento geológico de dióxido de carbono.
7. DIRECTIVA 2009/90/CE por la que se establecen, las especificaciones técnicas del análisis químico y del seguimiento del estado de las aguas.
8. DIRECTIVA 2013/39/UE relativa a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
9. DIRECTIVA 2014/101/UE, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

La Unión Europea fija los objetivos que se han de alcanzar, dejando en manos de las autoridades nacionales decidir en qué forma y con qué medios. La incorporación de la Directiva Marco del Agua a nivel estatal, se ha producido a través de distintos instrumentos normativos. La transposición de la directiva 2000/60/CE y sucesivas modificaciones quedan reflejadas en el Real Decreto 606/2003, 907/2007, Ley 62/2003 y, recientemente, el Real Decreto de 817/2015. Éste último establece los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental. En relación a los fenoles,

establece prioritarios y peligrosos compuestos derivados de éste, pero no al fenol como tal. El Real Decreto de 817/2015 también desarrolla el Real Decreto Legislativo 1/2001, por el cual se aprobaba el texto refundido de la Ley de Aguas que constituye el principal pilar sobre el que se asienta todo el régimen legal español en materia de contaminación de aguas. A su vez, este Real Decreto Legislativo queda desarrollado por la Orden MAM/85/2008 sobre materia de valoración de daños, toma de muestras y análisis de vertidos de aguas residuales. A nivel autonómico, *e.g.*, la Ley 10/1993 establece los diferentes criterios y normas sobre los vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento de la Comunidad de Madrid. La Tabla 1-2 contiene los valores físico-químicos establecidos como referencia o límite máximo en aguas continentales o residuales a nivel estatal o autonómico.

Tabla 1-2. Concentración máxima admisible (CMA) en aguas residuales continentales (A.S.C.), valores de referencia (V_R) para aguas residuales (A.R.) en el ámbito estatal y límites de vertido en A.R. emitidas en la Comunidad Autónoma de Madrid.

	R.D. 817/2015 ANEXO IV	Orden MAM/85/2008 ANEXO III	Ley 10/1993 ANEXO 2
Ámbito de aplicación	CMA de A.S.C.	V _R en A.R. estatales	A.R. autonómicas
T	-	$\Delta T < 3\text{ }^{\circ}\text{C}$	$< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.
pH	-	5,5-9	6-9
Conductividad a 20°C μS/cm	-	1000	5000
SS (mg/L)	-	25	1000
Aceites y grasas	-	-	0,1 g/L
DBO5 (mg/L)	-	7	1000
DQO (mg/L)	-	30	1750
Fenoles totales (mg/L)	-	0,1	2
Nonilfenoles (mg/L)	0,002	0,0003	-
Octilfenoles (mg/L)	No aplicable	0,0001	-
Pentaclorofenol (mg/L)	0,001	0,002	-
Toxicidad	-	-	25 Equitox m ⁻³

La unión europea también ha actuado en materia de emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) mediante la DIRECTIVA

2010/75/UE, transpuesta en España mediante el REAL DECRETO 815/2013, por el que se aprueba el reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002, y por la Ley 5/2013 que, a su vez, modifica la Ley 16/2002. El ANEJO 3 de esta ley, Anexo II de la DIRECTIVA 2010/75/UE, así como el ANEXO VI del anterior REAL DECRETO 817/2015 recogen una lista sobre las principales sustancias contaminantes que se tomarán obligatoriamente en consideración para fijar valores límite de emisiones, teniendo en cuenta las mejores técnicas disponibles, las características técnicas de la instalación y su localización geográfica:

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2. Compuestos organofosforados.
3. Compuestos organoestánicos.
4. Sustancias y preparados, o productos derivados de ellos, cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la tiroides, esteroidogénica, a la reproducción o a otras funciones endocrinas en el medio acuático o a través del medio acuático estén demostradas.
5. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
6. Cianuros.
7. Metales y sus compuestos.
8. Arsénico y sus compuestos.
9. Biocidas y productos fitosanitarios.
10. Materias en suspensión.
11. Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos y fosfatos).
12. Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales como DBO o DQO).

1.2 Tratamiento de aguas residuales industriales

El agua residual procedente de industria (plantas energéticas, químicas u otro tipo de industria y servicios con fines lucrativos) generalmente contiene compuestos y

propiedades físico-químicas (pH, conductividad, color) específicos de la actividad o servicio que realizan. El volumen producido de agua residual industriales, puede ser considerablemente inferior al volumen de agua residual urbana, pero sus características pueden conducir a impactos más graves en la localización de los vertidos, ya que en ocasiones se trata de vertidos con componentes tóxicos y/o bioacumulables, lo que impide su tratamiento directamente en una EDAR convencional. Un agua residual industrial de estas características debe ser tratada previamente mediante procesos específicos antes de emitir el agua residual a la red de saneamiento general [13], de forma que se pueda disminuir la concentración de los compuestos específicos de dicha actividad, y que puedan ser prioritarios, peligrosos o contaminantes, según el marco legal presentado. Éste es el caso de multitud de compuestos presentes en las aguas residuales industriales, como por ejemplo, compuestos amoniacales (procedentes de la producción de fertilizantes, explosivos y fármacos), cianuros (metalurgia, síntesis orgánica), hidrocarburos halogenados (pesticidas, disolventes, polímeros), surfactantes (detergentes, metalurgia, extracción) y compuestos fenólicos (resinas, nylon, industria papelera, petroquímica, gasificación del carbón).

El nivel máximo admisible de un contaminante en un agua residual puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas (solas o acopladas entre sí) destructivas y no destructivas. En la Tabla 1-3 se recogen los tipos de tratamiento de aguas residuales industriales más habituales.

Los tratamientos no destructivos consisten en la transferencia del contaminante del agua residual a otro medio, el cual es posteriormente tratado o aprovechado en la línea de procesos. Por su parte, los tratamientos destructivos implican la transformación del contaminante en otros productos inocuos o de menor toxicidad. La aplicación de un tipo de tratamiento u otro depende, fundamentalmente, de la naturaleza del contaminante, del caudal de agua residual a tratar y del coste que suponga. En la Figura 1-3 se muestran los intervalos de aplicación más habituales de los procesos de tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas por compuestos orgánicos en función de la concentración de contaminante, expresada como carbono orgánico total, y del caudal de agua a tratar.

Tabla 1-3. Tratamiento de aguas residuales industriales.

Tipo de tratamiento	Tratamiento
No destructivos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Adsorción. 2. Desorción. 3. Extracción líquida con disolventes. 4. Ultrafiltración y nanofiltración con membranas.
Destructivos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Reducción. 2. Tratamiento biológico anaerobio o aerobio. 3. Oxidación química: <ol style="list-style-type: none"> a. Incineración. b. Oxidación húmeda supercrítica. c. Oxidación húmeda catalítica y no catalítica. d. Procesos de oxidación avanzada.

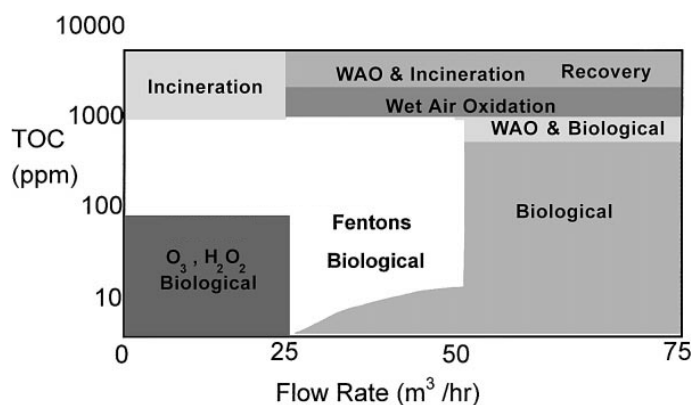


Figura 1-3. Intervalos de aplicación de diferentes procesos de tratamiento de aguas residuales con contaminantes orgánicos (Fuente: Hancock et al. [15]).

1.3 Procesos de oxidación avanzada

Los procedimientos avanzados de oxidación (*Advanced Oxidation Processes, AOPs*) fueron definidos por Glaze et al. [16] como “aquellos procesos y tratamientos de aguas a presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio”. Sin embargo, esta definición ha quedado

obsoleta actualmente y se utiliza el término de *AOP* para aquellos procesos en los que la materia orgánica es oxidada por la especies radicalarias (hidroxilo, HO•, y/o hidroperóxido, HOO•) [13]. El radical hidroxilo presenta un alto potencial oxidante y una elevada efectividad en la degradación de la materia orgánica y, gracias a su alto poder oxidante, reacciona con ella de forma no selectiva y a velocidades muy superiores a las que lo hacen otras especies oxidantes comúnmente empleadas, como por ejemplo, el oxígeno. En la Tabla 1-4 se recoge el potencial de oxidación de las principales especies oxidantes.

Tabla 1-4. Potencial de oxidación (parcialmente modificado de Munter et al. [17]).

Oxidante	E ₀ (V)	Oxidante	E ₀ (V)
Flúor (F ₂)	3,03	Radical perhidroxilo (HOO•)	1,70
Radical hidroxilo (HO•)	2,80	Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,50
Oxígeno atómico (O)	2,42	Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Ozono (O ₃)	2,07	Cloro (Cl ₂)	1,36
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1,77	Oxígeno (O ₂)	1,23

La oxidación de la materia orgánica con radicales HO_x• a otras especies transcurre de forma no selectiva, lo cual constituye una ventaja de suma importancia en el tratamiento de aguas residuales. Los radicales pueden oxidar contaminantes orgánicos persistentes, como por ejemplo, alcoholes, aldehídos, aromáticos, aminas, diazocompuestos, éteres, cetonas y algunos ácidos carboxílicos [18]. Por otro lado, la elevada reactividad de estos radicales, los convierte en especies muy inestables, por lo que tienen que ser generados *in-situ*, de forma continua. Los métodos para generarlos *in-situ* se pueden agrupar de diversas formas (fuente de radicales, tipo de catálisis, aporte de energía). Una posible clasificación distingue los procesos de oxidación avanzada en procesos fotoquímicos, que emplean la radiación luminosa, y los no fotoquímicos, en los que los radicales se generan a través de la transformación de especies químicas o mediante la energía aportada por otras fuentes distintas a la luz. La Tabla 1-5 enumera los distintos procesos de oxidación avanzada existentes, divididos en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos. Como puede observarse, es posible recurrir a la

combinación de procesos (*electro-fenton*, *sono-fenton*, etc.), con el fin de conseguir una mayor velocidad y grado de oxidación.

Tabla 1-5. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [13].

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Procesos HOMOGÉNEOS	
1. Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	1. Fotólisis con radiación ultravioleta (UV)
2. Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/OH^-$)	2. Ozono y radiación ultravioleta (O_3/UV)
3. Proceso <i>Fenton</i> (Fe^{2+}/H_2O_2)	3. Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)
4. Oxidación electroquímica, anódica, <i>electro-Fenton</i>	4. Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$)
5. Tratamientos con ultrasonido (US), (O_3/US), (H_2O_2/US) y <i>Sono-Fenton</i> ($Fe^{2+}/Fe^{3+}/H_2O_2/US$)	5. <i>Foto-Fenton</i> ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)
6. Radiólisis y tratamiento con haces de electrones	
Procesos HETEROGÉNEOS	
1. Ozonización catalítica (cat./ O_3)	1. Fotocatálisis (cat./UV)
2. Proceso <i>CWPO</i> (cat./ H_2O_2)	2. Fotocatálisis con peróxido de hidrógeno (cat./ H_2O_2/UV)

La mineralización total de la carga orgánica, *i.e.*, su transformación a dióxido de carbono y agua, puede requerir condiciones de operación excesivamente severas, debido a la formación de intermedios refractarios a la oxidación, como es el caso de algunos ácidos carboxílicos (ácido oxálico, acético y fórmico) [19]. Esto desemboca, inevitablemente, en un aumento del coste del proceso, pues los procesos de oxidación avanzada utilizan reactivos (O_3 , H_2O_2) y fuentes de energía (UV, US) de coste elevado y, por este motivo, su utilización se restringe a situaciones en las que otros procesos convencionales más baratos, como los biológicos, no son posibles [13]. Generalmente, se recurre a un *AOP* para oxidar parcialmente la materia orgánica hasta compuestos biodegradables que no den lugar a problemas de inhibición del crecimiento de biomasa en tratamientos biológicos convencionales, o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad [20-23]. El máximo potencial de un *AOP* se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos, a fin de conseguir la máxima economía de oxidante [13].

Oller et al. [23] resume los diferentes pasos necesarios para evaluar la viabilidad de la aplicación de una estrategia de tratamiento combinado AOP/biológico para el tratamiento de aguas residuales industriales con compuestos tóxicos y /o no biodegradable (Figura 1-4). Este esquema muestra el análisis químico y biológico necesario que debe ser realizado en una determinada línea de tratamiento de aguas residuales industrial, y las diferentes situaciones que pudieran aparecer en función de las diferentes características de las aguas residuales. Como se observa en la figura, las variables usadas comúnmente para describir la oxidación química son la concentración de carbono orgánico total (TOC) y la demanda química de oxígeno (DQO). Aparte de estas mediciones, otra serie de parámetros relacionados con las condiciones de proceso debe controlarse durante el AOP seleccionado para cada tratamiento. De forma general, esto incluye el pH, la intensidad de radiación, temperatura y concentración de catalizador (Fe (II), Fe (III), TiO₂, etc.) y oxidantes (peróxido de hidrógeno u ozono).

Generalmente, los procesos de oxidación avanzada son aplicables al tratamiento de aguas residuales con concentraciones moderadas de contaminantes orgánicos, concretamente: DQO = 1-20 g/L [24, 25] o COT = 0,1-1 g/L [15, 23] (anterior Figura 1-3).

De Heredia et al. [26] realizaron un amplio estudio sobre los costes asociados a los distintos procesos de oxidación avanzada cuando éstos fueron empleados para el tratamiento de corrientes acuosas contaminadas con compuestos fenólicos (se seleccionó el ácido para-hidroxibenzoico). El estudio económico se realizó atendiendo al tiempo de aplicación del tratamiento necesario para reducir 0,1 g/L de contaminante en un 90%. Este cálculo tiene en cuenta los gastos de inversión, la energía eléctrica, los reactivos empleados (especies oxidantes y catalizadores), el agua de refrigeración y los costes de operación y mantenimiento. La Figura 1-5 muestra la estimación de costes para los distintos procesos de oxidación estudiados, distinguiendo entre procesos no fotoquímicos y fotoquímicos. Puede observarse que los costes se incrementan en gran medida en los procesos en los que interviene la radiación UV y cabe destacar que la oxidación con peróxido de hidrógeno en presencia de hierro, proceso *Fenton*, resulta ser el más económico de todos ellos, con costes considerablemente inferiores a los de los sistemas de ozonización.

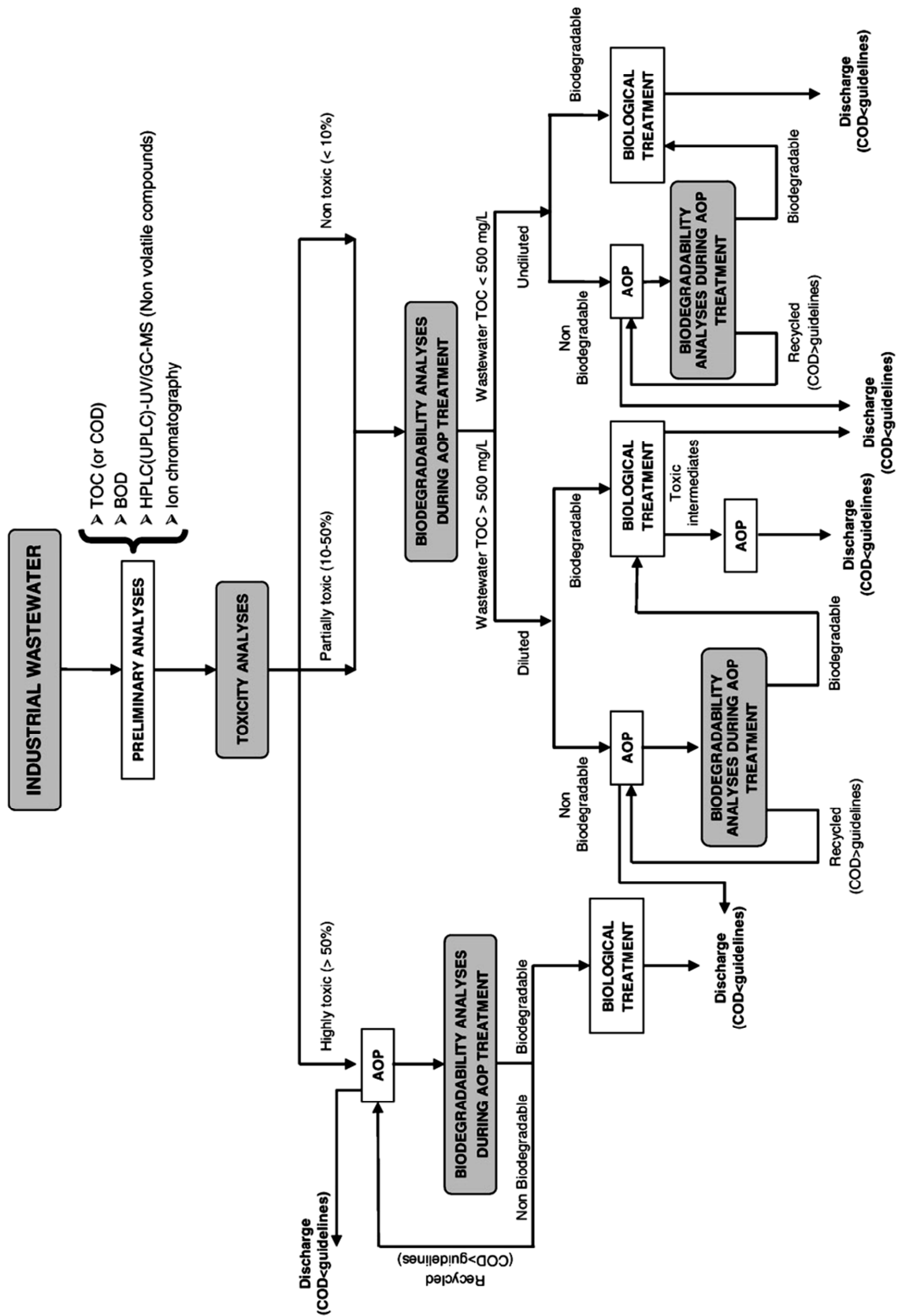


Figura 1-4. Estrategia para la selección del mejor tratamiento para aguas residuales industriales contaminadas por compuestos tóxicos y/o no biodegradables específicos [23].

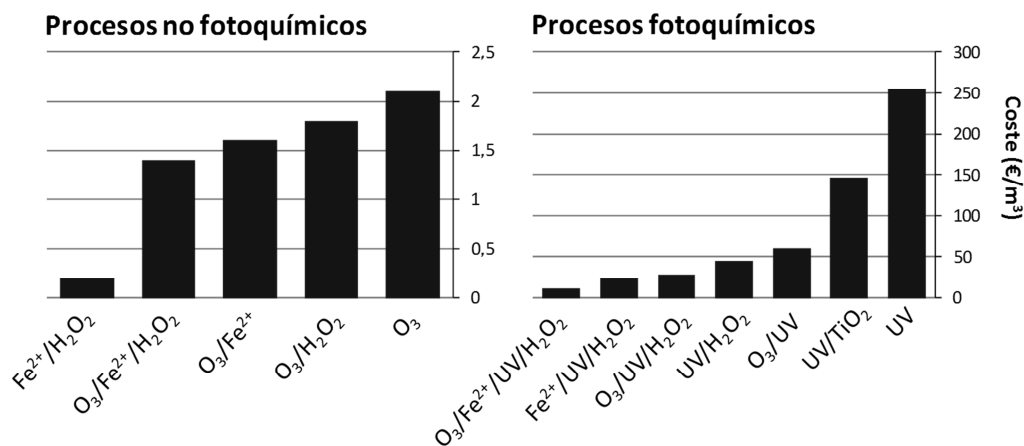


Figura 1-5. Estimación de costes de los procesos de oxidación avanzada. Condiciones de operación: 20 °C, pH=5 [26].

El proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (*CWPO*), en el que se produce la descomposición de peróxido de hidrógeno sobre la superficie de un catalizador heterogéneo, no se contempla en el estudio de Heredia [26], probablemente debido a que este método de tratamiento se encontraba en sus comienzos. Sin embargo, *Busca et al.* [27], explican éste proceso como la adaptación del *Fenton* en heterogéneo y señalan su capacidad para la eliminación de contaminantes como fenol, indicando que permite alcanzar la eliminación completa de éste y que, a diferencia del *Fenton*, puede realizarse con catalizadores reutilizables sin pérdidas significativas de actividad.

1.4 Oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (*CWPO*)

El proceso *CWPO* (*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*), conocido también como *CWHPO* (*Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation*) o *WHPCO* (*Wet Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation*), consiste en un proceso de oxidación en fase acuosa que emplea el peróxido de hidrógeno como oxidante y un catalizador heterogéneo, que puede contener hierro (*Fenton* heterogéneo [27]), otra fase activa metálica (*Heterogeneous Fenton-like system*) o estar libre de metales.

La *CWPO* surgió con el fin de mejorar y evitar los inconvenientes asociados al proceso *Fenton*, como son el tratamiento de lodos de hierro, la adición continua de catalizador, baja eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno y sensibilidad

al pH del medio. Entre las ventajas que ofrece usar un catalizador heterogéneo están, en primer lugar, que el catalizador se puede recuperar tras la reacción, lo que permite su reutilización y evita su pérdida con la corriente tratada. En segundo lugar, que se evita la generación de lodos de hierro u otro metal en el vertido final, siempre y cuando el catalizador se encuentre libre de metales o éstos no se lixivien. En tercer y último lugar, estos catalizadores son activos en un intervalo de pH más amplio que las sales de hierro y permitan un mejor aprovechamiento del peróxido de hidrógeno añadido al sistema de reacción. Sin embargo, el proceso *CWPO* en la actualidad hace frente a varios retos, como la necesidad de catalizadores más activos, estables y económicos; motivos por los cuáles aún no ha sido implantado o desarrollado a nivel comercial. El interés de la comunidad científica por solventar los retos que presenta el proceso *CWPO* ha aumentado en gran medida en los últimos años, como así demuestra el número creciente de artículos desde el año 1998 hasta la actualidad (Figura 1-6).

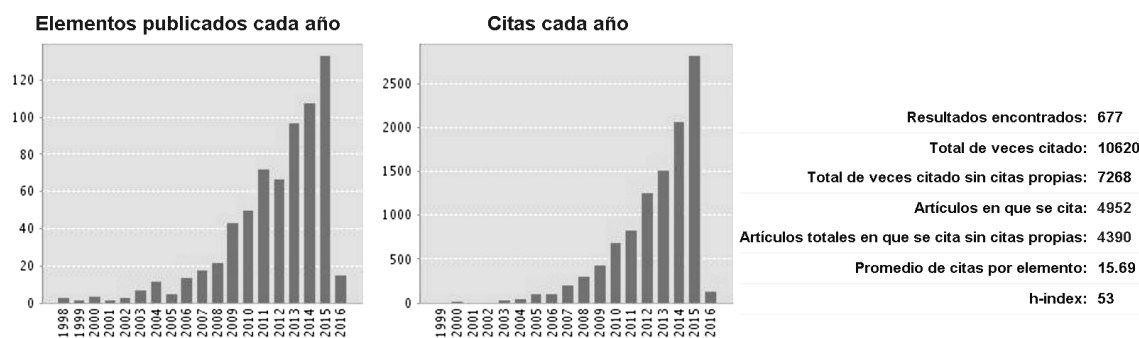


Figura 1-6. Informe de citas generado con la Web of Science sobre el proceso CWPO (último acceso en Enero de 2016).

Las condiciones de operación empleadas en los estudios dedicados al proceso *CWPO* varían en gran medida de un trabajo a otro, aunque en general éstos se caracterizan por llevarse a cabo en condiciones relativamente suaves de presión y temperatura. Las temperaturas de reacción ensayadas oscilan entre temperatura ambiente y 130 °C [28], siendo lo más habitual encontrar trabajos que emplean temperaturas comprendidas entre 40 y 80 °C. En la mayoría de los casos, como la temperatura de reacción no supera los 100 °C se opera a presión atmosférica. Existen pocos trabajos que operen a 100 °C [29-35] o más, 125 °C [36]. En estos trabajos, se han empleado presiones de 5 [34], 7 [35, 36] o 10 [29-33] bar, con el fin de mantener el medio de reacción en fase líquida. El intervalo de valores de pH

inicial estudiado se encuentra entre 2,5 y 7. La concentración inicial del contaminante suele encontrarse en un intervalo de 0,005 y 5 g/L, aunque lo más común es usar un valor de 1 g/L. De la misma forma, la concentración de catalizador oscila entre 0,3 y 10 g/L, y un porcentaje de la fase activa, cuando procede, de 0,1 a 20% en peso. Por su parte, la dosis de peróxido de hidrógeno empleada suele corresponder con la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización de la carga orgánica presente en el agua residual. No obstante, con el fin de aumentar el grado de oxidación o suavizar las condiciones de operación, se emplean cantidades de oxidante mucho mayores, como 5 [37-39], 10 [40, 41], 15 [42] y hasta 50 veces la cantidad estequiométrica [43] con lo que la eficacia en el consumo de este reactivo, definido como unidad de COT convertida por unidad de peróxido de hidrógeno consumida, es baja. Sin embargo, este aspecto es determinante para garantizar la viabilidad económica del proceso. Por último, los tiempos de reacción abarcan desde minutos hasta días, siendo lo más habitual emplear tiempos comprendidos entre 2 y 6 horas.

Además de estos amplios intervalos en las condiciones de operación, los estudios realizados hasta la actualidad sobre el proceso *CWPO* han sido aplicados a una gran variedad de aguas residuales sintéticas y reales; y reúnen una gran variedad de catalizadores. A continuación, se detalla la variedad de estas aguas residuales, así como los catalizadores empleados en este proceso.

1.4.1 Tipo de aguas tratadas

Los estudios realizados sobre el proceso *CWPO* contemplan el tratamiento de diferentes compuestos orgánicos persistentes. La Figura 1-7 muestra el número de publicaciones sobre *CWPO* aplicado a diferentes contaminantes modelo (A) o diferentes aguas residuales procedentes de industria (B) con el número promedio de veces citado (vc) sin autocitas del conjunto de publicaciones, con el fin de valorar el interés de cada conjunto de publicaciones. Como puede observarse existe un mayor número de publicaciones destinadas al tratamiento de contaminantes modelo y el número de publicaciones destinadas al tratamiento de aguas residuales industriales mediante *CWPO* es muy bajo (< 100), lo que da muestra de que este proceso es una tecnología emergente.

El fenol y sus derivados, clorofenoles y nitrofenoles, son los contaminantes que han centrado el mayores esfuerzo de los investigadores (48 % de las publicaciones entre los tres), en segundo lugar, diversos tintes y colorantes orgánicos (*viz.* azul de metileno, naranja de metilo, rojo ácido, rojo reactivo, negro reactivo, etc.). La eficacia y utilidad del proceso en aguas residuales reales ha ganado interés en los últimos años, especialmente en la industria textil (38 publicaciones). La distribución de industrias realizada en la Figura 1-7.B ha sido realizada siguiendo la clasificación de *Oller et al.* [23], en la que se explica el potencial de los AOPs en diferentes aguas residuales industriales, *viz* textil ([44-46], vertedero [47], farmacéuticas y contaminantes emergentes [48-50], pesticidas [51], producción de aceite de oliva [52-54], pulpa y papel [55] y destilerías [36]).

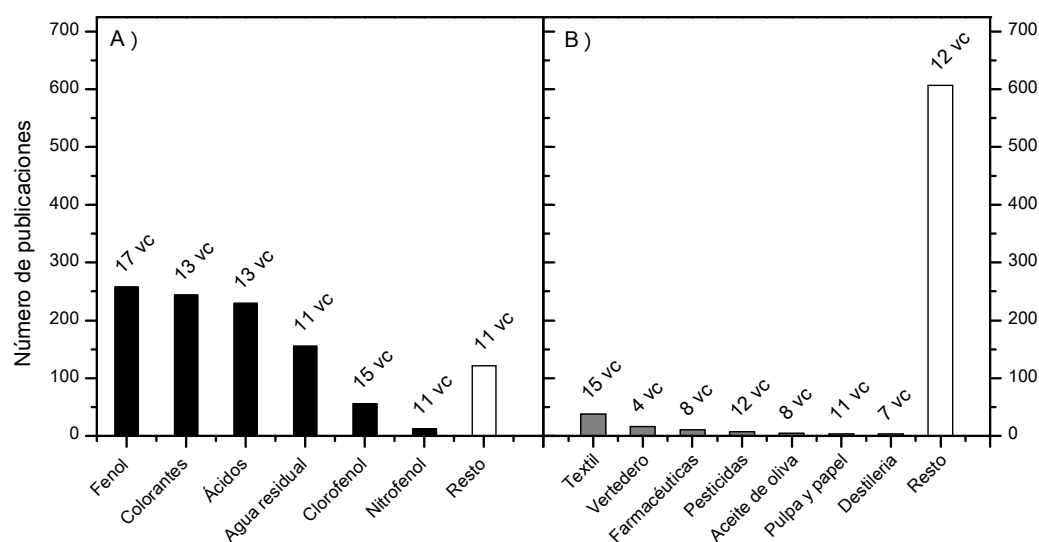


Figura 1-7. Representación de diferentes contaminantes (A) o aguas residuales reales (B) en publicaciones científicas sobre el proceso CWPO y promedio del número de veces citado (vc) sin autocitas de cada conjunto de publicaciones. Fuente: ISI Web of Knowledge (último acceso en Enero de 2016).

El fenol es uno de los contaminantes orgánicos modelo más ampliamente empleado en el estudio de procesos de tratamiento de aguas (Figura 1-8), debido a que es un contaminante muy común, tóxico incluso a bajas concentraciones, y su presencia en aguas naturales puede conducir a la formación de otros compuestos de sustitución y oxidación también tóxicos.



Figura 1-8. Informe de citas generado con la Web of Science sobre diferentes tratamientos de aguas contaminadas por fenol (último acceso en Enero de 2016).

Este compuesto se produce a una velocidad de aproximadamente 6 millones de toneladas cada año en todo el mundo, con una tendencia significativamente al aumento [27, 56]. Los procesos llamados Hock, tales como el de Sunoco-UOP, KBR y GE-Lummus, producen alrededor del 95% del fenol utilizado en el mundo. El fenol producido es utilizado como desinfectante, agente peptizante en pegamento, disolvente en la extracción de diferentes productos de refinería, antiséptico y anestésico en la medicina veterinaria; y además puede encontrarse en la formulación de cremas, lociones y jabones. El proceso industrial en el que se usa con mayor proporción es en la producción de resinas fenólicas (35%), como la baquelita (fenol-formaldehído), que son resinas termoendurecibles de bajo coste utilizadas en la construcción, la industrias de automoción, de electrodomésticos y como adhesivo en madera contrachapada [27].

La gran versatilidad del fenol, da lugar a la generación de un gran volumen de aguas residuales contaminadas por este compuesto, e.g., en refinerías (6-500 mg/L), operaciones con coke (28-3900 mg/L), con carbón (9-6800 mg/L) y en la producción de compuestos petroquímicos (2,8 a 1220 mg/L). La industria de pulpa y papel, farmacéutica, plásticos, productos de madera y pintura también generan una gran cantidad de efluentes contaminados con fenol (0,1-1600 mg/L). Como caso particular, el agua residual procedente del molido en la producción de aceite de oliva es rica en fenoles y polifenoles y su fitotoxicidad es elevada. Esto representa un problema importante en la zona del Mediterráneo [27].

El agua residual que contiene fenol no debe llevarse al cauce de aguas naturales sin un tratamiento previo debido a su toxicidad. La capacidad antiséptica de este compuesto [27] y su actividad germicida dan idea de los problemas que

puede ocasionar. Además, tiene propiedades lipófilas, por lo que se une a ciertas proteínas mediante puentes de hidrógeno. En seres humanos se ha demostrado que tiene efectos adversos sobre su salud [57]. El fenol se absorbe rápidamente por la piel y puede causar quemaduras al entrar en contacto con ésta o con los ojos. Comas, convulsiones, cianosis y la muerte puede ser consecuencia de la exposición excesiva a este compuesto. Internamente, el fenol afecta a los riñones, los pulmones, el hígado y el sistema vascular. La ingestión de 1 g de fenol es mortal para el hombre [27].

En el año 2008 en España, según el PRTR-España, había 60 complejos industriales emitiendo fenol al agua de manera directa e indirecta, y se vertieron un total de 27,8 toneladas de fenoles (PRTR-España).

1.4.2 Catalizadores empleados

La mayoría de los catalizadores empleados en este proceso están compuestos por una fase activa, típicamente un metal, y por un soporte, que debe cumplir la función de retener y distribuir de forma homogénea la fase activa. La utilización de este tipo de catalizadores se encuentra supeditada a que presenten una elevada estabilidad con el tiempo de uso, *i.e.*, que no presenten sinterización o desprendimiento de la fase activa; junto con una adecuada resistencia física, química y mecánica en las condiciones de operación empleadas [24]. La Figura 1-9 muestra las diferentes fases activas y soportes estudiados en este proceso. Como puede observarse, la fase activa más ampliamente estudiada es el hierro (516 publicaciones), pues el proceso *CWPO* surgió con el fin de desarrollar el proceso *Fenton* en heterogéneo. El segundo más utilizado es el cobre, ya que es otro elemento que ha resultado muy activo en la formación de radicales en homogéneo (*cupro-fenton*) y, por ende, de oxidación de la carga orgánica. Esto se debe a que existen diferentes fases metálicas (M), *viz.* Cu, Mn, Ni y Au, con un potencial de oxidación-reducción, que permite, al igual que el hierro, la descomposición de peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo e hidroperóxido [58], tal y como se presenta en las reacciones [1.1] y [1.2].



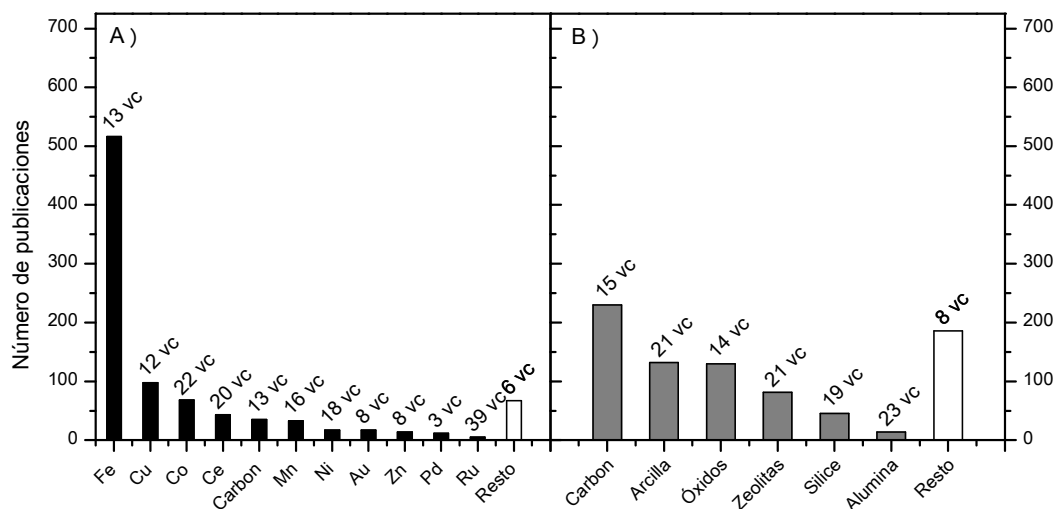


Figura 1-9. Representación de diferentes fases activas (A) y soportes empleados (B) en publicaciones científicas sobre el proceso CWPO y promedio del número de veces citado (vc) sin autocitas de cada conjunto de publicaciones. Fuente: Web of Science (último acceso en Enero de 2016).

Estos metales han sido soportados en diferentes materiales, con el fin de encontrar uno que garantice una mejor actividad de la fase activa y una alta estabilidad, evitando el lixiviado del metal. Los soportes se seleccionan atendiendo, principalmente, a dos motivos: un elevado desarrollo superficial, que permita una dispersión de la fase activa homogénea, y una elevada estabilidad térmica, mecánica y química, para minimizar los problemas de desactivación. Los mayores esfuerzos se han centrado en la búsqueda de soportes adecuados y en la modificación de éstos, con el fin de optimizar estas características, para maximizar la actividad del catalizador y minimizar la lixiviación de la fase metálica.

En la Figura 1-9.B anterior se puede observar que los soportes más estudiados son los materiales carbonosos, arcillas, óxidos puros o mixtos, zeolitas, materiales silíceos, y alúmina. Los primeros reúnen un mayor número de publicaciones (230) debido a que el carbón puede ser el material más rentable económicamente. Otros tipos de soportes catalíticos pueden ser resinas [59, 60], matrices poliméricas [61, 62] y *MOFs*, *Metal Organic Frameworks*, [52, 63]. El hierro, *e.g.*, ha sido soportado sobre carbón activado [34, 64-67], resinas [59, 60, 65], alúmina [50, 68, 69], sílice [31, 33, 35, 70, 71], zeolitas [72-76], arcillas pilareadas [77-80] o nanotubos de carbono [64].

El empleo de óxidos de hierro sólidos representó la primera aproximación a la catálisis heterogénea en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno. No obstante, aunque el catalizador se adiciona al medio de reacción en estado sólido, la reacción sólo tiene lugar cuando existen iones metálicos en disolución, actuando el sólido, únicamente, como una fuente continua de catalizador disuelto, con lo que no se solventan los problemas asociados al proceso homogéneo. Se ha ensayado también la aplicación de otros óxidos metálicos mixtos en el proceso *CWPO*. Uno de los óxidos metálicos más empleados como soporte es el CeO_2 . Sobre él se han inmovilizado distintas fases activas, como Fe [54, 81], Cu [82, 83] y W [81]. En menor medida, TiO_2 también ha sido empleado como soporte catalítico [84] y en sistemas mixtos combinado con CeO_2 [85, 86], al igual que ZnO [87] y ZrO [88].

Las arcillas pilareadas (*PILC*) han resultado ser catalizadores con elevada actividad y estabilidad cuando la fase activa se encuentra formando parte de la estructura de la arcilla. Así, son numerosos los trabajos que presentan catalizadores, tanto de hierro [43, 79, 89-105], como de cobre [94, 106-109] con cierta resistencia a la lixiviación; por lo que pueden ser recuperados y utilizados de nuevo en otro ciclo catalítico. También se han empleado numerosos tipos de zeolitas como soporte catalítico en los procesos *CWPO*, constituyendo el segundo soporte más utilizado (Figura 1-9). Entre ellas, la más empleada es la zeolita ZSM-5 como soporte de hierro [29, 72, 75, 76, 110-121] y, en menor medida, de cobre [19, 73, 110, 122]. Otras zeolitas empleadas han sido: zeolita USY [29, 123, 124], zeolita Y [29, 121, 125-132], zeolita BEA [117], zeolita MFI [31, 32, 41], zeolita 13X [122], zeolita L nanocristal [133] y zeolita tipo clinoptilolita [134]. Los catalizadores soportados sobre zeolitas presentan, en general, una actividad moderada ya que, como consecuencia de su estructura microporosa, presentan problemas difusionales. Además muestran serios problemas de estabilidad, pudiéndose alcanzar importantes pérdidas de metal, *i.e.* 95% para el caso de Fe en la oxidación de fenol (100 °C, 10 atm, Fe/ZSM-5) [29] y del 60% de Cu (80 °C, 1 atm, Cu/13X) [122]. Resulta, por tanto, especialmente importante en el caso de estos materiales, optimizar el método de síntesis de los catalizadores.

Existen algunos trabajos que emplean sílice amorfa como soporte catalítico en procesos *CWPO* [31, 71, 123, 124, 135-139], pero los resultados obtenidos con estos catalizadores no son muy prometedores, debido principalmente a su baja estabilidad [137, 139]. Otros estudios, en los que se emplean materiales silíceos

mesoestructurados han mostrado una mayor actividad, estabilidad y eficacia que aquellos que emplean sílice amorfa. Los soportes catalíticos silíceos mesoestructurados más estudiados han sido el MCM-41 [124, 140-145] y el SBA-15 [32, 33, 35, 48, 51, 70, 146-155], utilizando principalmente Fe y Cu como fases activas, y observándose resultados similares en cuanto actividad catalítica, independientemente del soporte empleado. Otras fases activas ancladas en soportes silíceos mesoestructurados han sido Mn [140, 147], V [145], Ni [141], Co [141] y Ce [152]. El principal problema asociado a este tipo de materiales es el elevado coste que implica la preparación de los mismos.

La alúmina ha sido estudiada también como soporte catalítico en el proceso *CWPO* [49, 50, 68, 69, 108, 156-162]. Sin embargo, algunos de estos catalizadores presentan importantes problemas de estabilidad asociados a su uso.

Los materiales carbonosos también han sido objeto de estudio en el proceso *CWPO*, debido a sus interesantes propiedades texturales, química superficial y coste asequible, comparado con otro tipo de materiales, lo que han hecho que adquieran un papel muy importante en este proceso. Entre los materiales carbonosos, el carbón activo es, con diferencia, el soporte catalítico más empleado debido, por un lado, a sus excelentes propiedades texturales y, por otro, a su abundante disponibilidad y bajo coste. Especialmente, se encuentran trabajos en los que ha actuado como soporte de hierro [34, 64, 65, 67, 163-166], cobre [65, 167, 168] y oro [84, 169]. Aunque en menor medida, también hay estudios sobre el empleo de aerogeles [45, 170, 171], resinas compuestas [44, 172], nanofibras [123, 173], nanotubos de carbón [123] y diamante [174-176]. Las fases activas inmovilizadas sobre soportes carbonosos son más variadas que en el caso de otros soportes, *i.e.* Fe, Au, Cu, Mn, Co, Ni y Cr, aunque el hierro sigue siendo, con diferencia, el más recurrente.

El amplio intervalo de condiciones de operación, de catalizadores empleados y la heterogeneidad entre los resultados de diferentes estudios (no todos muestran cantidad adsorbida de contaminante, lixiviada de fase metálica o valores de constantes cinéticas y de conversión de cada especie o COT), da origen a una cierta complejidad en la comparación de la actividad de los diferentes catalizadores y sistemas estudiados. Además, la existencia de fenómenos de lixiviación de la fase activa, por los que el metal soportado se solubiliza en el medio de reacción, provoca

que parte de la reacción tenga lugar en dicha fase y existen pocos trabajos [31, 35, 43] en los que se determine la contribución de la fase homogénea en la reacción de oxidación global, lo que también dificulta el análisis de la actividad intrínseca de los catalizadores heterogéneos. Los resultados de la oxidación, así como la actividad de los catalizadores empleados, en estos trabajos se suele evaluar mediante el análisis de la evolución del contaminante, en términos de concentración o conversión con el tiempo de reacción, en el caso de emplear reactores discontinuos con el catalizador en suspensión, o con el tiempo espacial en el caso de emplear reactores de lecho fijo. En otros trabajos se presenta la alternativa de operar el proceso en semicontinuo, es decir, el agua residual, en los que el efluente a tratar se introduce por cargas y el peróxido de hidrógeno en continuo, con el fin de aumentar la eficacia en su consumo [42, 53, 77, 78, 94, 120, 146].

La Tabla 1-6 recoge los resultados de varios estudios dedicados al *CWPO* de fenol, con todos los trabajos que se encuentran a temperaturas más extremas y materiales carbonosos empleados como soporte. Los resultados que contiene la tabla se reflejan como la conversión de fenol (X_A), COT (X_{COT}), la eficacia en el consumo del peróxido de hidrógeno ($\eta = X_{COT}/X_{H_2O_2}$) y la adsorción de fenol por el catalizador (Ads, -Ps=possible; Ds=Despreciable según mencionan los autores del trabajo-) en las condiciones en las que trabajaron los diferentes autores que la componen (MO = Modo de operación, *viz.* C = continuo, D = discontinuo, S = semicontinuo; C_{cat} = concentración de catalizador; t_R = tiempo de reacción o de residencia; $C_{A,0}$ = concentración inicial de fenol; H/C = relación entre la concentraciones iniciales de oxidante y contaminante en masa/masa: $C_{H_2O_2,0}/C_{A,0}$; pH_0 = pH inicial; y T = temperatura). La tabla recoge los datos con las unidades unificadas y contempla los resultados de los catalizadores cuya composición haya dado lugar a los mejores resultados o los más característicos, en cuyo caso se indica el catalizador en concreto (*e.g.*, S-1). Los resultados mostrados han sido seleccionados en el intervalo de condiciones de operación más próximos a este trabajo o los que dieron lugar a resultados más favorables.

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación
húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

Tabla 1-6. Resultados en estudios dedicados a la CWPO de fenol con diferentes catalizadores y en distintas condiciones de operación.

Ref.	CONDICIONES DE OPERACIÓN								RESULTADOS			
	MO	Catalizador	C_{cat} , g/L	t_R , h	$C_{A,0}$, g/L	H/C , g/g	pH ₀	T,°C (P, bar)	X_A , %	X_{cor} , %	η , %	Ads, %
[74]	C	Fe-ZSM-5	*2	2	1	5,1	-	80	100*	60*	60*	-
[75]	C			6					95*2	40*	61,5*	-
[76]	C			6					100*	77*	81,9*	-
[177]	D		1,5	3	6,5	7,6	3,5	70	100	46	76,7	-
[177]	D	Fe-aerosil	0,35	3	6,5	7,6	2,5 3,5	70	60 65	17 19	68,0 63,3	- -
[29]		Fe-TS-1 (3) Fe-ZSM-5 Fe-NaY Fe-USY Fe-silicalita		2			5,6		100* - - - -	71 68 78 67 79	71 - 82 - 79	- - - -
[31]	D	Fe-silicalita (S-1, <i>lixivia</i>) Fe-silicalita (S-6, <i>estable</i>)	0,6	0,16 1,5	1	5,1	-	100 (10)	>99 >99	58,5 72,4	88,9 86,5	- -
				0,16 1,5					>99 >99	21,1 56,3	37,2 60,1	- -
[32]	D	Fe-silicalita (S-5) Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ (S-4) Fe-SBA-15 (S-2)		1,5			5,5		99,3 99,9 99,9	57,2 70,5 83,1	65,5 86,5 106,9	- - -
[35]	D	Fe ₂ O ₃ /SBA-15	0,6	1,5	1	3,82	5,5	100 (7)	-	77	-	-
[70]	C		*3	6	1	5,1	5,5	80 (6)	100*	68*	68*	-
[154]	D	FeOCl/SBA-15 (Fe/SBA-15- MF)	0,2	0,16 4	1	5	4,5	40	93,3 100	-	-	-
[59, 65]	D	Fe/resina	3	2	1	5	3,0	40	100	75	75	-
[65]	D	Fe/CA	0,5	4	0,1	5	3,0	50	100	84	97,6	45*
[65]								70	100	88	88	-
[163]								50	100	87*	87*	40
[164]								50	98	64	66,0	-
[164]								90	100	68	68,7	-
[67]								50	100*	81	84,3	-
[165]	D	Fe/CA	4	0,16	0,1	5	3,0	50	-	90	-	-
[166]			2	5	0,02	85	7,0	25	-	90	-	-
[34]	D	Fe/CA	0,63	1	0,1	5	-	50 (5) 100 (5)	94*	43,5 55,8	58,7*	-
[64]	D	Fe/N-CA	1	3	0,150	5,0	3,0	30	80- 95*	58- 74*	-	7-65
[178]	D	Fe/CM	0,6	3	0,25	7,2	3,0	80	93	61	-	-
[179]	D	Fe- CNT (SA-2)	2,5	24	4,5	5,6	3,5	80	100*	76*	79,1*	-
[180]	D	LaFeO ₃ BiFeO ₃	0,1	6	0,025	120	7	20	57* 56*	10* 15*	- -	<5
[134]	D	Fe/ clinoptilolita	5 5	0,5	0,1 0,3	2 0,667	3,5 3,5	am	95* 89*	-	-	-
[77]	S		0,5 1	2	0,047	5	3,5- 4*6	25 70	100 100	58 78	- -	- -
[43, 181]	D	(Al-Fe)-PILC	6,6	2,5	0,5	20,4	4	90	99	44*	-	-
			3,3	2,5	0,5	20,4		70	85	-	-	-
			10	2,5	0,5	20,4		70	100	-	-	-
			6,6	1	0,5	10,2		70	50	-	-	-
			6,6	1	2,0	5,1	70	10	-	-	-	

Ref.	CONDICIONES DE OPERACIÓN								RESULTADOS			
	MO	Catalizador	C_{cat} , g/L	t_{tr} , h	$C_{A,0}$, g/L	H/C , g/g	pH ₀	T, °C (P, bar)	X_A , %	X_{cor} , %	η , %	Ads, %
[42]	D	Fe-PILC (R-Fe[100])	5	3	0,047	72	4	20	100	70	-	-
		Cu-PILC (R-Cu[10])	5	3	0,047	72	5,5	20	70	5	-	-
[65, 167]	D	Cu/CA	2	2	1	3,4	-	80	100*	80*	80	<15
[168]			1	6	1	5	6,5	35	100	-	-	-
[68]	D	CuO/ γ -Al ₂ O ₃	10,4	3	1	6,50	-	70	100*	84*	84,8*	<10
[68, 161]	D	Cu-0226 S (BASF)	1	3	1	6,46	-	70	100	76	76*	-
[68, 110]		Cu/ZSM-5	0,1	3	0,94	3,613	-	50	36	-	-	-
								80	96	-	-	-
[68, 131]	D	Cu-Y-5	0,1	3	0,94	1,084	3,5-4,0	50	50	-	-	-
							-	80	80	-	-	-
[68, 122]		Cu/13X	0,5			0,362	-	80	100	50-55	52-65	-
[68, 182]	D	Cu-silicalita-I	0,6	2	1	3,4	-	70	90*	-	$X_{H_2O_2} = 45$	-
				2nd used					58*	-	$X_{H_2O_2} = 57$	-
[82]	D	CuO/CeO ₂	1	4	4,52	6,6	6,5	70	100	-	$X_{H_2O_2} = 57$	-
[183]	D	Cu-MOFs	0,13	0,5	0,100	-	6,6	60	100*	-	-	Ds
[61, 68]	D	Cu-PBI (polímero)	0,05 Cu ²⁺	4	1	5,06	6* ⁷	40	72	54	-	15,8
[184]	D	Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	0,33	0,25	0,100	-	6,9	80	100*	-	-	Ps
[30]	D	LaTi _{0,44} Cu _{0,61} O ₃	0,6	0,75	1	5,1	-	100 (10)	100*	87*	87*	-
								40	54*	15*	71,4*	-
[185]	D	Cu-Zn-Mn-Fe-Al* ⁵	2	1	0,1	3,0	-	am	100	-	-	-
[68, 186]	D	Al- and (Al-G)-PILC	5	6	0,005	172,0	4-5	20	-	40* ²	-	-
[187]	D	Zr- and Ce-Zr PILC	0,5 mM	3	0,047	361,3	-	am	100*	65-55*	-	-
[188]	C	TiO ₂ y Au/TiO ₂	* ⁶	4	0,200	7,6	2,5	80	-	90*	-	Ps
[189]	S	H ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	3	2	0,050	6,1	-	50	100*	96*	-	9
[190]	D	RuI ₃	1	6	0,1	6,0	7,0	25	43*	-	-	-
[191]	D	ZnAl (ZnAl ₃ -MoO ₄) * ⁵	0,5	12	0,005	12,0	6,2	80	44*	-	-	-
[192]		Mn/CM	2	6	0,1	10,12	5,8	60	95	-	-	-
[175]		Au/diamante	1	5	0,1	2	4	50	100	-	-	-
[84]		Au/CA	0,1	2	0,1	165	6,8	70	19	-	-	-
[169]			2,5	8	5	5	3,5	80	89*	60*	94*	-
			2,5	8	5	0,02	3,5	80	30*	-	-	-
		2,5	8	5	5	3,5	50	42*	-	-	-	

* valores extraídos de gráficas.

*² Q=2 mL/min y 4 cm de catalizador i.d. del reactor de 2 cm.*³ 2,9 g cargados para caudales de líquido de 1cm³/min.*⁵ LDH = layered double hydroxides.*⁶ LHSV = 3,8 h⁻¹.*⁷ El peróxido de hidrógeno se dosificó en continuo a razón de 1,3 mM/min.

Tal y como puede observarse en la tabla una gran variedad de catalizadores permite, mediante *CWPO*, la conversión completa de fenol y una conversión de COT comprendida entre 40 y hasta un 90 % a diferentes condiciones de operación con tiempos de 2 a 6 horas de reacción. No obstante, la capacidad de adsorción de algunos catalizadores puede dar lugar a conversiones de fenol en ausencia de peróxido de hasta 34 % [193] o 65 % [64], lo cual sugiere una falsa conversión de fenol en ensayos en los que esta adsorción no se determina. Pese a esto, la mayoría de los estudios no indican la cantidad de fenol que puede adsorber el catalizador o no hacen mención a su capacidad de adsorción. Además, cabe destacar que en la mayoría de los artículos presentados en la Tabla 1-6, los autores señalan que el metal soportado, que compone la fase activa de su catalizador, es lixiviado durante el proceso contribuyendo entonces al proceso con un proceso de catálisis homogénea de forma simultánea al proceso *CWPO* en sí [29-32, 34, 35, 61, 64, 65, 67, 68, 70, 74-77, 82, 110, 122, 131, 161, 177, 179, 182-184, 186, 188-191]. La contribución de la fase activa disuelta puede ser tal que se dupliquen las conversiones de fenol y/o COT obtenidas debido a su lixiviación [31]. Aunque la lixiviación de lugar a un aumento en las conversiones alcanzadas en el proceso, tiene las mismas implicaciones aguas abajo que el proceso *Fenton*, *i.e.*, el efluente del proceso *CWPO* requeriría un tratamiento específico para retirar el metal disuelto (hierro, cobre,...), incrementando los costes del proceso. Esto inconvenientes pueden evitarse mediante el empleo de catalizadores libres de metal, *e.g.*, materiales de carbono.

1.4.3 Catalizadores basados en materiales carbonosos

Los materiales basados en el carbono han sido ampliamente estudiados en el proceso *CWPO*, especialmente, como soporte de especies metálicas (Figura 1-10). Sin embargo, cuando este tipo de material es empleado como tal, el catalizador también muestra pérdida de actividad, debido a la inestabilidad de la fase activa anclada, *i.e.*, se observar un cierto de grado de lixiviación [65, 168, 194]. Con el fin de evitar esta lixiviación, se ha estudiado su empleo como catalizador propio y libre de metales, en tanto que varios estudios [194-200] demuestran su capacidad para generar los radicales hidroxilo e hidroperóxido para degradar la materia orgánica presente en el agua residual.

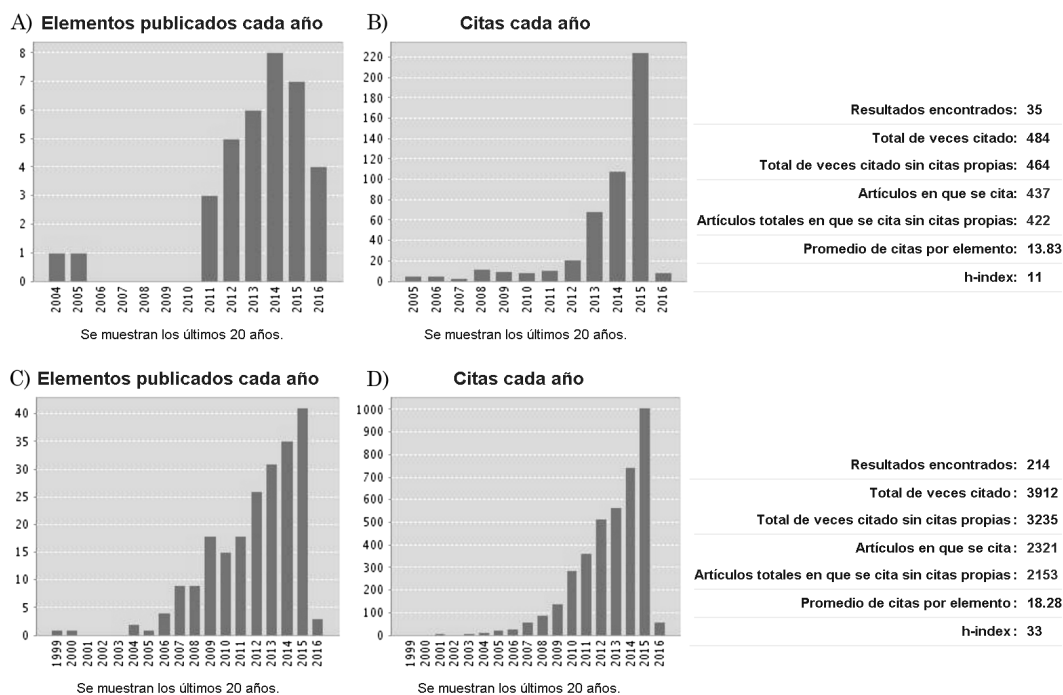


Figura 1-10. Informe de citas generado con la Web of Science sobre la representación que tiene los materiales carbonosos como catalizador (A-B) y como soporte de fase activa (C-D) en el proceso CWPO (último acceso en Diciembre 2015).

La actividad catalítica de los materiales carbonosos depende de poder mantener una alta selectividad hacia la reacción de oxidación del contaminante orgánico e inhibir, en la medida de lo posible, las reacciones parásitas de recombinación radicalaria, ecuaciones [1.3]-[1.5]. Con el fin de mejorar este aspecto y, considerando que la química superficial de estos materiales juega un papel importante en dicha reacción, se ha estudiado la posibilidad de introducir grupos superficiales oxigenados (SOGs). Los grupos oxigenados que se forman en la superficie de diferentes materiales carbonosos pueden representarse como se indica en la Figura 1-11 [201]. Estos grupos pueden proporcionar al material un carácter ácido (carboxilo, hidroxilo, lactona y carbonilo) o básico (crómeno).



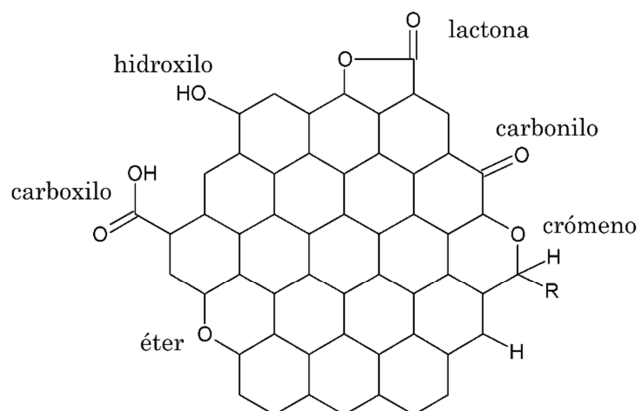


Figura 1-11. Grupos superficiales oxigenados (GSO) en materiales carbonosos.

Los SOGs formados en los materiales carbonosos, confieren a estos propiedades superficiales oxido-reductoras que son las responsables de su actividad catalítica en la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo e hidroperóxido. Los centros responsables de la generación de los radicales hidroxilo en la superficie del carbón son los centros de carácter básico, que engloban los grupos básicos de Brønsted-Lowry (grupos oxigenados de carácter básico, principalmente crómenos y pironas) y los centros básicos de Lewis (centros libres de oxígeno, constituidos por los electrones π deslocalizados de los planos basales de los materiales de carbono) [202]. Todo apunta a que estos últimos más numerosos en la superficie del catalizador, son los principales centros activos, responsables, por tanto, de la transferencia de electrones por parte del carbón a la molécula de peróxido de hidrógeno [194-200]. En la Figura 1-12 se representa el mecanismo de generación de los radicales hidroxilo e hidroperóxido desde dos propuestas diferentes. La primera (A), muestra la generación de radicales hidroxilo a través de la reducción del peróxido de hidrógeno, dejando un átomo de carbono en su forma oxidada (C+), y a la consiguiente etapa de oxidación de peróxido de hidrógeno a radicales hidroperóxido, por la cual los centros activos de la superficie carbonosa son regenerados (C) [195, 203]. El segundo mecanismo (B) propone la formación de radicales hidroxilo de la misma forma y la generación de radicales hidroperóxido mediante la reacción de los primeros radicales con el peróxido de hidrógeno [199], tal y como se suele indicar en el proceso *Fenton* [204-206]. Sin embargo, este mecanismo propone la regeneración de los centros activos de la superficie carbonosa mediante la formación de oxígeno desde los radicales

hidroperóxido, *i.e.*, parte del peróxido de hidrógeno es necesariamente consumida de forma ineficaz (los radicales se invierten en producir oxígeno y no en oxidar la materia orgánica) para regenerar esos centros activos. Si ambos mecanismos son posibles, un catalizador basado en el carbono debe favorecer el primer esquema para maximizar la rentabilidad del proceso, ya que el consumo del peróxido de hidrógeno es un aspecto de vital importancia para la viabilidad del proceso *CWPO* [68, 71, 175].

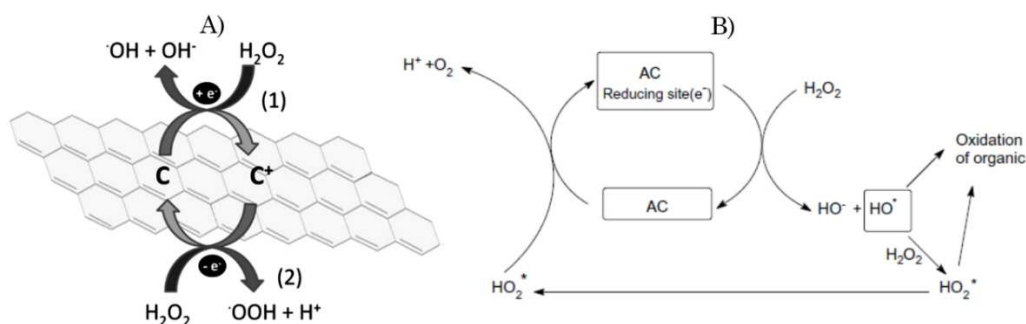


Figura 1-12. Descomposición de peróxido de hidrógeno sobre la superficie de materiales carbonosos mediante su reducción (1) y su oxidación (2). (Fuentes: Domínguez et al. [195, 203] (A) y Oliveira et al [199] (B)).

Los factores más determinantes en el proceso de transferencia electrónica y, por tanto, en la actividad catalítica de los materiales carbonosos para descomponer el peróxido de hidrógeno [195], son el contenido en cenizas [207-210], la porosidad [194, 198, 211] y la composición química, especialmente la cantidad y naturaleza de los grupos superficiales oxigenados [197, 199, 208, 209, 212]. Debido a que no es posible aislar cada uno de estos aspectos y estudiar de forma individualizada su influencia en la actividad, y a que, en ocasiones, estos factores presentan efectos contrapuestos en la actividad catalítica, no ha sido posible elucidar, hasta el momento, la importancia relativa de cada uno de ellos, aunque se sabe que el contenido en cenizas, en particular Fe, es especialmente importante. De forma general, cuanto mayor es el número de *SOGs*, más activos son los materiales empleados [213-216].

Los mayores esfuerzos en los estudios de *CWPO*, con materiales carbonosos libres de metal, se han centrado en el tratamiento de diversos colorantes orgánicos y algunos compuestos fenólicos. En algunos trabajos, se aborda la oxidación de

determinados compuesto específicos como etanol o ácido fórmico [209], herbicidas [217] y metil-terc-butyl éter (MTBE) [200]. El carbón activado (CA) es el catalizador más utilizado y se ha empleado en diferentes estudios dedicados al *CWPO* para la eliminación de diversos colorantes orgánicos [37, 38, 45, 197, 199, 218-220], así como el tratamiento de fenol y sus derivados [65, 198, 208, 212, 221, 222]. Los grados de oxidación alcanzados en el tratamiento de los colorantes son moderados, incluso cuando en numerosas ocasiones se han empleado dosis de peróxido de hidrógeno significativamente superiores a las requeridas para la mineralización de estos compuestos [37, 45, 197, 199, 218, 219]. De este modo, parece ser habitual bajas eficacias en el consumo de peróxido de hidrógeno con los catalizadores de carbón activado debido a que tiene lugar, en gran extensión, la producción de reacciones parásitas de recombinación radicalaria.

En el tratamiento del fenol y sus derivados [65, 198, 208, 212, 221, 222] se ha observado que, pese a consumirse por completo el peróxido de hidrógeno (cantidad estequiométrica), la eliminación de fenol es debida, principalmente, a su adsorción sobre la superficie carbonosa [65, 208, 221, 222]; hecho que se confirmó también para el caso de 2-nitrofenol [222]. La contribución del fenómeno de adsorción en la eliminación de los contaminantes con carbón activo es, por tanto, muy importante. La evaluación de la actividad catalítica intrínseca de estos materiales sólo sería posible si fueran empleados en procesos en continuo o en ciclos de reacción consecutivos, de modo que el efecto de la adsorción dejara de ser significativo. En este sentido, son pocos trabajos que se ocupan de este aspecto, entre ellos, el de *Duarte et al.* [45] o *Gomes et al.* [37]. El primero, presenta la alternativa de lavar el carbón activado previamente con una disolución del compuesto a tratar, de forma que la adsorción sobre el carbón ya se encuentra en equilibrio, anulándose o minimizándose, por tanto, esta contribución, y permitiendo evaluar su papel como catalizador. El trabajo de *Gomes et al.* [37] presenta un carbón activado modificado con ácido sulfúrico para la degradación de un colorante ácido, de forma que logran disminuir la capacidad de adsorción del carbón.

Otros materiales diferentes del carbón activo estudiados en *CWPO* han sido materiales grafiticos. Éstos fueron empleados por primera vez por *Lücking et al.* [198] en la oxidación de 4-clorofenol, aunque las conversiones alcanzadas fueron de baja magnitud ($X_{DQO}=30\%$, a 100 h, 30 °C y pH = 3) poco esperanzadores. Sin embargo, los grafitos porosos o de alta superficie específica (380 m²/g, [209]

permiten alcanzar conversiones algo mayores ($X_{fenol} = 75-86\%$, 3-100 h) para el tratamiento de fenol [209, 223] y de colorantes ($X_{colorante} = 55\%$, 3 h) [219]. No obstante, parte de la eliminación de contaminante es debida a la adsorción [219], pierden actividad con el número de usos [223] y, recientemente se ha observado que la actividad de estos materiales está relacionada con su contenido en cenizas [193]. En los últimos años, otros materiales carbonosos, *i.e.* nanotubos, nanofibras, xerogeles, nanodiamantes y negro de humo, han sido estudiados [39, 193, 209, 219, 222].

La Tabla 1-7 continua con la recopilación anterior de resultados de la Tabla 1-6, con materiales carbonosos empleados en CWPO de fenol. Como se puede observar, es posible alcanzar también conversiones completas de fenol o superiores al 90 % con tiempos de reacción superiores a 3 horas.

Tabla 1-7. Resultados en estudios dedicados a la CWPO de fenol con diferentes catalizadores carbonosos sin metal, y en distintas condiciones de operación.

Ref.	CONDICIONES DE OPERACIÓN								RESULTADOS			
	MO	Catalizador	C_{cat} , g/L	t_r , h	$C_{A,0}$, g/L	H/C , g/g	pH ₀	T, °C (P, bar)	X_A , %	X_{COT} , %	η , %	Ads, %
[65] [208]	D	CA	0,5	4	0,1	5	3,0	50	55 -	50* 90*	95* 90*	50* 60*
[221]	S	CA	4	3	*7	-	5,5	70	100	-	-	35
[223]	D	Grafito poroso 2º uso	5	3	1	3.4	-	90	86 77	-	-	-
[64]	D	N-CA	1	3	0,150	5,0	3,0	30	6- 71*	5- 65*	-	7-65
[224]	D	CA (ACC- NaOH-550)	0,85	3	0,235	5,1	3,0	25	99*	-	$X_{H_2O_2}$ = 53	-
[193]	D	Grafito (G-F)	2,5	4	1	5	3,5	80	32	17	68	1
		Grafito (G-S)		4					98	46	71	3
		NH (CB-V)		4					94	60	98	34
		NH (CB-C)		4					60	27	75	5
		5º uso		24					94	63	98	-
		NH (CB-C)		24					94	58	95	-
NH (CB-C)	7,5	24	99	65	-	-						
NH (CB-C)	5,0	24	99	72	-	-						

* valores extraídos de las gráficas.

Cabe destacar el negro de humo estudiado por Domínguez *et al.* [193], catalizador con el cual se consiguió reducir el contenido en fenol entre el 94 y 99 %, el contenido en COT entre 58-72 % y con un material cuya adsorción es relativamente baja y da lugar a eficacias en el consumo de peróxido de hidrógeno comprendidas entre 95-98 % [193]. Esto fue logrado con un catalizador comercial

(*Chemviron*, ref. 2156090), cuyas cenizas fueron analizadas, con el fin de garantizar que se encontraba totalmente libre de hierro y otras especies metálicas que pudieran ser responsables de su actividad. Descartada esta opción, se estudió su uso en varias reacciones de forma secuencial desde las que fue recuperado y usado nuevamente hasta cinco veces, sin pérdidas significativas de la actividad en el proceso *CWPO* de fenol. De hecho, se observó un aumento en la velocidad inicial de desaparición de fenol, COT y peróxido de hidrógeno (Figura 1-13), en el segundo uso del catalizador, respecto al primero.

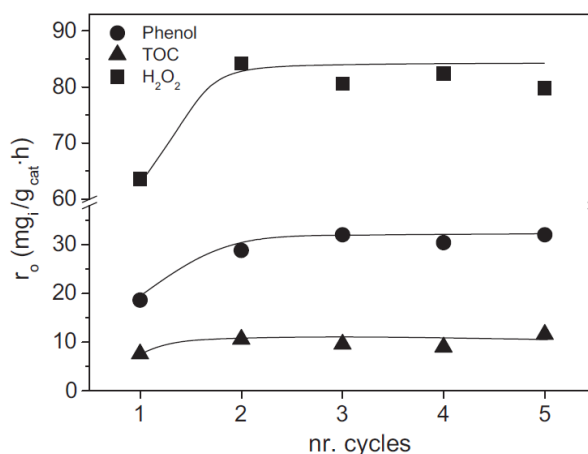


Figura 1-13. Velocidades iniciales de desaparición de fenol, COT y peróxido de hidrógeno, en experimentos realizados secuencialmente con el mismo catalizadores las condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH}_0 = 3,5$ (Fuente: Domínguez et al. [193]).

1.4.3.1 Dopaje de materiales basados en el carbono

El dopaje de un material carbonoso permite incorporar centros activos reemplazando un átomo de carbono con otro elemento y generando grupos funcionales en su superficie. La presencia de un elemento en la red de átomos de carbono que compone un material carbonoso introduce un defecto de carga o geométrico que causa a su alrededor una desviación notable en la densidad electrónica local y en los ángulos de enlace. Al igual que el oxígeno, otro elemento puede introducir en un material de carbono centros ácidos de Lewis o básicos en función del número de orbitales de electrones vacíos o introducidos por el heteroátomo, pero también puede actuar en procesos redox aceptando o donando electrones [225]. En este sentido, resulta interesante la incorporación de heteroátomos en catalizadores de carbono empleados en *CWPO*, considerando la

relación entre la descomposición de este oxidante y la corriente de intercambio electrónico admisible del catalizador [195, 203].

Durante las últimas décadas, se ha investigado ampliamente el dopaje con diversos heteroátomos (N, S, P y B), especialmente el nitrógeno, en diferente tipo de materiales carbonosos, como el CA [226-228], nanotubo de carbonos (*CNT*) [229-234] y, sobretodo, en óxido de grafeno [229, 230, 235-241]. Las investigaciones dedicadas a este dopaje, lo han hecho para varias aplicaciones, entre las que no se encuentra el proceso *CWPO*. Los diferentes estudios realizados en dopaje van dirigidos especialmente al desarrollo de cátodos para la reacción de reducción de oxígeno (*ORR*). El dopado puede hacerse de dos formas: (*in-situ*) realizando el dopaje directamente durante la síntesis del propio material usando uno o varios precursores que contengan ambos elementos (carbono-heteroátomo) o, (*ex-situ*) realizando un post-tratamiento del material carbonoso, previamente sintetizado, a partir de un precursor que contenga el heteroátomo correspondiente, *e.g.*, N₂, NH₃ (amoníaco), urea, DMEA (Dimetiletanolamina), DMPA (Dimetil-1,3-propenodiamina), DCDA (Diciandiamida), EDA (Etilendiamina), PDDA (Policloruro de dialildimetilamonio) o ACN (acetonitrilo) son muchos de los que se han empleado para dopar con nitrógeno. El proceso *ex-situ* se realiza típicamente mediante un proceso térmico en presencia del material de carbono con el precursor del heteroátomo en un amplio rango de temperaturas (600-1000) y tiempos (desde 20 minutos hasta 48 horas).

Los estudios dedicados al tratamiento de aguas también han explorado la capacidad de los materiales de carbono dopados con diferentes heteroátomos. La Tabla 1-8 presenta los precursores y materiales de carbono preparados de forma *ex-situ* y utilizados en procesos de tratamiento de aguas residuales, como son el *CWAO*, la ozonización (O₃) y la hidrodecloración (*HDC*). En estos trabajos, se observó que en el proceso de ozonización, la actividad del catalizador permanecía inalterable por la incorporación de nitrógeno en los materiales, mientras que en el *CWAO*, los materiales presentan una mejora en su actividad en mayor o menor medida en función del tipo de material carbonoso, el elemento dopado, precursor y contaminante tratado. En relación a este último, se observó una mejor actividad para la oxidación de fenol gracias la incorporación de nitrógeno, mientras que el grado de oxidación del ácido oxálico no se vio modificada.

Tabla 1-8. Procesos estudiados en el tratamientos de aguas contaminadas con materiales de carbono dopados con heteroátomos.

Proceso	Contam.	Mat. de carb.	Elem.	Precursor	N (%) XPS	Ref
O ₃ y CWAO	OXA y/o fenol	GO *4	N	Urea o melamina	7,5-9,3	[242]
		CNT	S	Urea H ₂ SO ₄	0,69 -	[243]
CWAO	OXA y/o fenol	CNT	S	H ₂ SO ₄	-	[244]
	OXA		N	Urea	0,08-1,4	[245]
	Fenol	CNF	N	NH ₃	-	[246]
		MWCNT	S	H ₂ SO ₄ .	-	[247]
	Coking wastewater y fenoles	AC	N	NH ₃	0,29-3,18	[248]
O ₃	Oxalato	AC	N	NH ₃	1,39-2,66	[249]
	OXA				0,5-4,3	[250]
HDC	4-CP	MCM	N	DCDA	CHNS: 27,2%	[251]
Electro-oxidación	Anilina	CAM	B	H ₃ BO ₃	-	[252]

Existen pocos estudios dedicados al dopado y/o la funcionalización de un material carbonoso aplicado al proceso CWPO. El trabajo elaborado *Messele et al.* [64] consiste sobre el dopado de carbón activo con nitrógeno (resultados del trabajo presentes en la anterior Tabla 1-7, en la página 1-34). En su trabajo indican que realizaron un pretratamiento con ácido nítrico o cloruro de tionilo, como “*linking agent*” para dopar con EDA, urea o melamina y, finalmente, impregnar los carbones con hierro cero-valente. Los carbones preparados (los pretratados, funcionalizados y/o los que contenían hierro) fueron probados en adsorción de fenol (en ausencia de H₂O₂) y en el proceso CWPO de fenol. Pese a los resultados encontrados en los otros procesos de tratamiento de aguas, la conversión de fenol observada en los ensayos de CWPO realizados por *Messele et al.* se debía casi en su totalidad a la capacidad de adsorción de los materiales ($X_{Fenol} = 7-65\%$ en ausencia de H₂O₂ y 3 h). Aunque estos resultados son poco esperanzadores para el uso de catalizadores carbonosos dopados en CWPO, cabe señalar que el estudio no presta atención a los grupos superficiales de nitrógeno que se pudieran formar y que los resultados encontrados con otros heteroátomos (P o B) o materiales de carbono (CNT, NH, grafito, xerogeles, ...) podrían ser muy diferentes. Aunque el dopaje con nitrógeno no mejorará la actividad del CA en la CWPO de fenol, permitió a *Messele*

et al. [64] alcanzar su objetivo y conseguir impregnar CA con hierro de forma estable y consiguiendo una lixiviación inferior a 0,04 %.

Otros estudios presentados por *Gomes et al.* [37, 218] tratan sobre la funcionalización de carbón activo con grupos superficiales de azufre (sulfónico y tiol) para tratar cromotropo 2R. Aunque en la preparación del material no se recurrió al dopaje como tal, un tratamiento de dopado siempre da lugar a la generación de grupos superficiales que desempeñan un papel fundamental en la actividad del catalizador. En estos trabajos se observa un aumento de actividad del carbón tratado con ácido sulfúrico que se justifica por la acción de los grupos funcionales de azufre como agentes oxidantes y reductores en la descomposición de peróxido de hidrógeno para la formación de radicales hidroxilo e hidroperóxido (Figura 1-14).

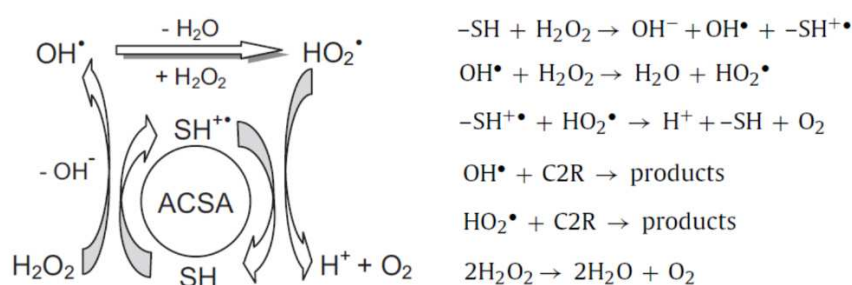


Figura 1-14. Mecanismo redox de descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de grupos funcionales de azufre en la superficie de un carbón activo tratado con ácido sulfúrico (ACSA) propuesta por *Gomes et al.* [218].

1.5 Rutas y modelos cinéticos de oxidación de fenol con H_2O_2

El fenol es el contaminante modelo más ampliamente utilizado en los estudios realizados sobre diferentes *AOPs* y como tal, son varios autores los que han propuesto una ruta de oxidación de este contaminante parcial o total hasta su mineralización a CO_2 en fase acuosa, así como diferentes modelos o ecuaciones cinéticas ajustados a los datos adquiridos en sus sistemas. No obstante, la baja selectividad que caracteriza a los *AOPs* dificulta la identificación y cuantificación de las diferentes especies que aparecen en estos sistemas. Esta selectividad, se ve aún más alterada en el proceso heterogéneo *CWPO*, pues pueden tener lugar dos rutas de oxidación en paralelo, una homogénea por interacción de los radicales liberados al medio de reacción, común en todos los *AOPs*, y otra heterogénea que se

basa en la interacción del contaminante con la fase activa y que, por tanto, puede dar lugar a diferentes productos.

En la oxidación de fenol mediante los procesos de ozonización, fotólisis, fotocatalisis, *WAO*, *CWAO*, *Fenton*, *WPO* o *CWPO*, generalmente, se identifican dos conjuntos de especies orgánicas que aparecen como consecuencia de la oxidación no selectiva de fenol: intermedios cíclicos oxidados y ácidos carboxílicos. Los primeros, aparecen mediante la hidroxilación de fenol por los radicales hidroxilo e hidroperóxido formados en los *AOPs* y, generalmente se forman los tres isómeros del dihidroxibenceno: hidroquinona (HQ), resorcinol (RS) y catecol (CTL); además de estados más oxidados de la hidroquinona y catecol: 1,4-benzoquinona (BQ) o 1,2-benzoquinona. Por su parte, los ácidos identificados en estos procesos son el ácido 2,5-dioxo-3-hexenodioico, mucónico, málico, maleico (MALE), acrílico, malónico (MALO), fumárico (FUM), oxálico (OXA), acético (ACE) y fórmico (FORM).

En el proceso *CWPO* varios autores identifican y cuantifican estos intermedios de oxidación cíclicos, además de proponer las rutas de oxidación que pueden tener lugar [21, 40, 76, 179, 190, 253, 254]. En la Figura 1-15 se muestra la ruta de oxidación completa, dónde las líneas y/o compuestos en gris viene de las discrepancias entre estos trabajos (*e.g.*, la producción de 1,2-benzoquinona sólo ha sido propuesta por *Al-Dahnan, Rokhina et al.* [40, 190]). *Domínguez et al.* [253, 254] son los únicos que identifican y mencionan la aparición de los ácidos MALE, MALO, OXA, ACE y FORM, formados, tanto desde la oxidación de fenol, como desde sus intermedios cíclicos. También indican la posible oxidación directa de fenol a CO₂ [253].

Existen pocos trabajos en la literatura dedicados al estudio cinético en el proceso *CWPO*, debido a la complejidad que implica en el ajuste de un modelo cinético la lixiviación de la fase activa [29-32, 34, 35, 61, 64, 65, 67, 68, 70, 74-77, 82, 110, 122, 131, 161, 177, 179, 182-184, 186, 188-191], la adsorción del contaminante modelo e intermedios de reacción sobre el soporte [61, 64, 65, 68, 163, 167] o en el propio catalizador [64, 65, 193, 208, 221]. Entre los pocos estudios existentes, destacan los que han modelizado la cinética de su sistema teniendo en cuenta efectos, como la desactivación [169] o la contribución de la fase homogénea [43].

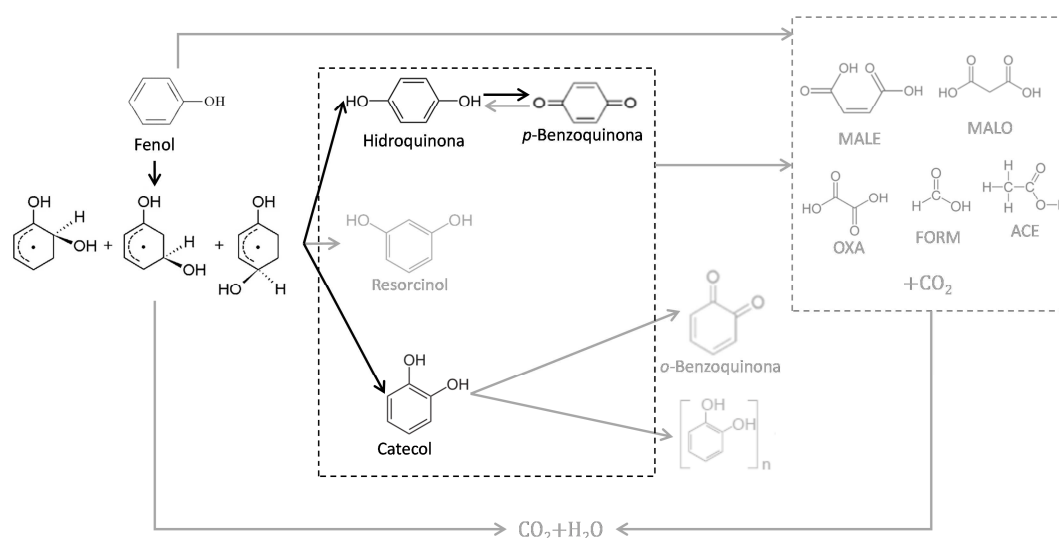


Figura 1-15. Esquema de la reacción de oxidación de Fenol en CWPO propuesto por algunos autores [21, 40, 76, 179, 190].

En la Tabla 1-9, se resumen los resultados de algunos de estos trabajos, dedicados a la CWPO de fenol (se pueden encontrar información complementaria de estos trabajos y de los que proponen rutas de oxidación en la anterior Tabla 1-6). En ella se recogen las expresiones de velocidad de desaparición de fenol y consumo de peróxido de hidrógeno en función de la temperatura y la concentración de los reactivos implicados en el proceso; además de las condiciones de operación empleadas. Se ha incluido la cinética de otros procesos de oxidación avanzada (*Fenton*, fotocatalisis, ozonización o procesos combinados) en los que están implicados fenol y peróxido de hidrógeno también. Como puede observarse, en los estudios dedicados a CWPO es más común encontrar constantes cinéticas obtenidas mediante un ajuste de un modelo de *pseudo*-primer orden a los resultados experimentales obtenidos [68, 154, 180], a veces sin determinar el valor de la energía de activación [154, 180]. A excepción del trabajo de *Bayat et al.* [134], en el cuál presentan una compleja cinética de proceso autocatalítico, generalmente las concentraciones de fenol y peróxido de hidrógeno pueden ser ajustados a una ecuación potencial [43, 110, 122, 131, 169], aunque en el estudio de *Guo et al.* [43] se presenta una cinética hiperbólica debido al efecto de la adsorción sobre el catalizador. En este trabajo en concreto se determinó la actividad del hierro lixiviado en el proceso, de forma que se encuentra entre los pocos trabajos que

determinan la contribución de la catálisis homogénea y la actividad intrínseca del catalizador aun teniendo en cuenta también el efecto de la adsorción.

La eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno en el proceso *CWPO* depende de la velocidad de recombinación de los radicales formados para generar agua, peróxido de hidrógeno de nuevo y/u oxígeno. Esta reacción parasitaria en la que el peróxido de hidrógeno se consume de forma ineficaz sólo se considera en los estudios de *Zrnčević, Valkaj y Katovic* [110, 122, 131], mediante la contribución de dos términos de consumo en la ecuación cinética que describe la desaparición del oxidante.

El único trabajo que presenta una cinética de la oxidación de fenol en *CWPO* con un material de carbono es el de *Domínguez et al.* [169] en el cuál, la cinética potencial ajustada se presenta con un término de desactivación del catalizador en las ecuaciones que describen la evolución del fenol ($-k(d, Fenol)$) y el peróxido ($-k(d, H_2O_2)$). En este caso, se descartó que la desactivación pudiera provenir de la lixiviación de la fase activa (oro), sino que se postuló el envenenamiento de la fase activa a causa de los intermedios ácidos de la oxidación.

Debido a estas contingencias con el lixiviado de la fase activa, su envenenamiento, la adsorción de las especies orgánicas y el consumo ineficaz del peróxido de hidrógeno, los esfuerzos por modelar la cinética del proceso *CWPO*, se han centrado en ajustar únicamente la concentración del contaminante modelo y el oxidante. Sin embargo, puede observarse que existen modelos más complejos o, al menos, atienden más a los intermedios de oxidación y al COT, en procesos como *Fenton*. En este sentido, cabe destacar la labor realizada por *Zazo et al.* [255], que propone un modelo cinético capaz de simular concentraciones de fenol, H_2O_2 , la suma de los intermedios aromáticos y el COT. No obstante, este modelo no recoge los ácidos formados en el medio de reacción, ni permite determinar la concentración de los aromáticos por separado.

Tabla 1-9. Ecuaciones cinéticas obtenidas en procesos de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno.

Condiciones	Estudio cinético y catalizador	Ref.
CWPO	<p>Velocidades iniciales (gFenol g_{cat}⁻¹ min⁻¹) de tres catalizadores:</p> <p>Fe/SBA-15-MF: 0,093</p> <p>Fe/SBA-15-IM: 0,0089</p> <p>Fe/SBA-15-CC: 0,0027</p> <p>Ecuación cinética con el catalizador Fe/SBA-15-MF en base a la formación de un complejo entre la fase activa (FeOCl) y el H₂O₂:</p> $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\frac{k_1 \cdot [FeOCl]_0 [H_2O_2]}{k_2 + [H_2O_2]}$ <p>No se describe ninguna ecuación para la concentración de fenol.</p>	[154]
	<p>Presentan una cinética potencial de <i>pseudo</i>-primer orden, aunque la tendencia entre ln(K) y 1/T no es lineal:</p> <p>LaFeO₃ = 0,13 h⁻¹ a 20 °C</p> <p>BiFeO₃ = 0,15 h⁻¹ a 20 °C</p> <p>BiFeO₃ = 1,85 h⁻¹ a 60 °C (<i>dato extraído de la gráfica</i>)</p>	[180]
CWPO	<p>Ecuación cinética de tipo potencial de primer orden con un catalizador de CuO/Al₂O₃*:</p> <p>k(H₂O₂)=13,5 exp((-49,3kJ/mol)/RT) min⁻¹</p> <p>k(Fenol)=17,4 exp((-56,6kJ/mol)/RT) min⁻¹</p> <p>k(COT)=15,1 exp((-55,2kJ/mol)/RT) min⁻¹</p>	[68]
CWPO	<p>Proceso autocatalítico mediante radicales libres con Fe/clinoptilolita:</p> $X_{Fenol} = \frac{1 - \exp(-([Fenol]_o + [Co]) \cdot k \cdot t)}{1 + ([Fenol]_o/[Co]) \cdot \exp(-([Fenol]_o + [Co]) \cdot k \cdot t)}$ <p>, donde la k tomó valores desde 6.000 hasta 22.000 L mol⁻¹ h⁻¹ dependiendo de la concentración inicial de fenol (desde 0,050 a 0,300 g/L)</p>	[134]
CWPO	<p>Ecuación cinética de tipo potencial de primer orden:</p> $\frac{d[Fenol]}{dt} = -k(Fenol) \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2]$ $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k(H_2O_2) \cdot [H_2O_2] - k(Fenol) \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2]$ <p>Cu/ZSM-5: Ea(Fenol) = 66 - 96 kJ/mol</p> <p>Ea(H₂O₂) = 47 - 93 kJ/mol</p>	[110]
	<p>Cu-Y-5: Ea(Fenol) = 90 kJ/mol</p> <p>Ea(H₂O₂) = 97 kJ/mol</p>	[131]
	<p>Cu/13X: Ea(Fenol) = 75 - 142 kJ/mol</p> <p>Ea(H₂O₂) = 115 - 205 kJ/mol</p>	[122]
CWPO	<p>Ecuación cinética de tipo potencial de primer orden con Au/CA:</p> <p>k(H₂O₂)=2,18 exp((-30,3kJ/mol)/RT) g_{cat} L⁻¹ h⁻¹</p> <p>k(Fenol)=24,6 exp((-45,8kJ/mol)/RT) g_{cat} L⁻¹ h⁻¹</p> <p>Velocidad de especies con parámetro de desactivación:</p> $\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k(H_2O_2) \cdot [H_2O_2] \cdot [W] \cdot \exp(-k(d, H_2O_2) \cdot t)$ $\frac{d[Fenol]}{dt} = -k(Fenol) \cdot [Fenol]^2 \cdot \exp(-k(d, Fenol) \cdot t)$	[169]

Condiciones	Estudio cinético y catalizador	Ref.
CWPO	<p>Cinética de primer orden con Al-Fe/<i>PILC</i> considerando contribución homogénea (h) y heterogénea (H) con adsorción:</p> $\frac{d[A]}{dt} = -(r_{h,1} + r_{H,A} \cdot [W])$ $r_{h,1} = (k_{h,1} + k_{h,2}) \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$ $r_{H,A} = \frac{k_{H,1} \cdot K_{H,A} \cdot [A] \cdot [H_2O_2]}{1 + K_{H,A} \cdot [A] + K_{H,COTB} \cdot [COT_B]}$ $\frac{d[COT_B]}{dt} = r_{h,COTB} + r_{H,COTB} \cdot [W]$ $r_{h,COTB} = (k_{h,1} \cdot [A] - k_{h,3} \cdot [COT_B]) \cdot [H_2O_2]$ $r_{H,COTB} = \left(\frac{k_{H,1} \cdot K_{H,A} \cdot [A] - k_{H,2} \cdot K_{H,COTB} \cdot [COT_B]}{1 + K_{H,A} \cdot [A] + K_{H,COTB} \cdot [COT_B]} \right) \cdot [H_2O_2]$ <p style="text-align: center;">Con $A = \text{Fenol}$ y $COT_B = COT_{medido} - COT_{Fenol}$</p>	[43]
Cupro-fenton	<p>Primero presentan una cinética con un pseudo-primer orden, donde:</p> $k_{app}(H_2O_2) = 0-0,03 \text{ min}^{-1}$ $k_{app}(COT) = 0-0,03 \text{ min}^{-1}$ <p>Después presentan una cinética más compleja:</p> $\frac{dSF}{dt} = -kF \cdot [SF] \cdot [Cu] \cdot [H_2O_2]$ $\frac{dSS}{dt} = (f \cdot kF \cdot [SF] - kS[SS]) \cdot [Cu] \cdot [H_2O_2]$ $\frac{dH_2O_2}{dt} = -(f m F \cdot kF \cdot [SF] + f m S \cdot kS \cdot [SS]) \cdot [Cu] \cdot [H_2O_2]$ $COT = [SF] + [SS]$ $SF = \text{Fenol} \cdot 72$ <p>, donde <i>SF</i> y <i>SS</i> representan a los compuestos orgánicos fáciles y difíciles de degradar, respectivamente.</p>	[256]
UV	<p>$C_{A,0} = 0,09-0,15$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $pH_0 = 4,4-3,9$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 0,528 \text{ h}^{-1}$	
Foto-catálisis	<p>$C_{cat} = 0,5$ $C_{A,0} = 0,09-0,15$ $T = 85-90 \text{ }^\circ\text{C}$ $pH_0 = 6,4$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 0,582 \text{ h}^{-1} \text{ con TiO}_2$	
O ₃ /H ₂ O ₂	<p>$C_{A,0} = 0,09-0,15$ $C_{H_2O_2,0} = 0,21 \text{ g/L}$ $pH_0 = 6,8^{*3}$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 2,13 \text{ h}^{-1}$	
O ₃ /UV	<p>$C_{A,0} = 0,09-0,15$ $pH_0 = 6,9^{*3}$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 3,14 \text{ h}^{-1}$	[257]
O ₃ /UV/ H ₂ O ₂	<p>$C_{A,0} = 0,09-0,15$ $C_{H_2O_2,0} = 0,0024$ $pH_0 = 5-3$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 4,17 \text{ h}^{-1}$	
O ₃	<p>$C_{A,0} = 0,09-0,15$ $pH_0 = 9,4^{*3}$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 4,42 \text{ h}^{-1}$	
UV/ H ₂ O ₂	<p>$C_{A,0} = 0,09-0,15$ $C_{H_2O_2,0} = 0,108$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $pH_0 = 3,5-2,5$</p> $k(\text{fenol})^{**} = 6,26 \text{ h}^{-1}$	

	Condiciones	Estudio cinético y catalizador	Ref.
<i>Fenton</i>	<p>$C_{A,0}=0,09-0,15$ $C_{H_2O_2,0}=0,364$ $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ $pH_0=5-3$</p>	<p>$k(\text{fenol})^{**} = 22,2\text{ h}^{-1}$</p>	[257]
LFP*5	<p>$C_{\text{cat}}=1,1\text{ g/L}$ $C_{A,0}=47,06\text{ g/L}$ $C_{H_2O_2,0}=1,02\text{ g/L}$ $T=\text{amb.}$ $pH_0=7$</p>	<p>Catalizador: $\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_y(\text{OH})_z[\text{anión}]$.</p> <p>$k_{\text{app}}(\text{H}_2\text{O}_2)^{**} = 0,0108\text{ min}^{-1}$ $k_{\text{app}}(\text{Fenol})^{**} = 0,03\text{ s}^{-1}$</p>	[258]
<i>Fenton</i>	<p>$C_{\text{cat}}=0,1\text{ g/L}$ $C_{A,0}=0,1\text{ g/L}$ $C_{H_2O_2,0}=0,5\text{ g/L}$ $T=25$ $pH_0=3,0$</p>	<p>Presentan una cinética más compleja:</p> $\frac{d[\text{Fenol}]}{dt} \cdot 10^{-5} = -9,63 \cdot [\text{Fenol}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ $\frac{d[\text{Ar}]}{dt} \cdot 10^{-5} = 9,63 \cdot [\text{Fenol}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 9,32 \cdot [\text{Ar}]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{Q \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_f - 0,0242 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_t \cdot V}{V} \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ $\frac{d[\text{COT}_A]}{dt} \cdot 10^{-5} = -(1,49 + 0,184) \cdot [\text{COT}_A]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ $\frac{d[\text{COT}_B]}{dt} \cdot 10^{-5} = 1,49 \cdot [\text{COT}_A]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - (56,5 + 8,7) \cdot [\text{COT}_B]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ $\frac{d[\text{COT}_C]}{dt} \cdot 10^{-5} = 56,5 \cdot [\text{COT}_B]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$ <p>$[\text{COT}] = [\text{COT}_A] + [\text{COT}_B] + [\text{COT}_C]$, donde Ar es la suma de los intermedios aromáticos identificados en la oxidación (CTL, HQ y p-BQ).</p>	[255]
<i>Fenton</i>	<p>$C_{\text{cat}}=0,01-0,1\text{ g/L}$ $C_{A,0}=0,1\text{ g/L}$ $C_{H_2O_2,0}=0,5-5\text{ g/L}$ $T=25-50\text{ }^\circ\text{C}$ $pH_0=3,0$</p>	<p>Pseudo-segundo orden, dependiente de las condiciones:</p> <ol style="list-style-type: none"> Para $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1\text{ g/L}$ <p>$k_{\text{app}}(\text{FORM}) = 0,497\text{ L mmol}^{-1}\text{ min}^{-1}$ $k_{\text{app}}(\text{MALO}) = 0,0046\text{ L mmol}^{-1}\text{ min}^{-1}$ $k_{\text{app}}(\text{MALE}) = 0,909\text{ L mmol}^{-1}\text{ min}^{-1}$ $k_{\text{app}}(\text{COT}) = 0,000104\text{ L mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$</p> Para $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01\text{ g/L}$ <p>$k_{\text{app}}(\text{COT}) = 0,000145\text{ L mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$ $k_{\text{app}}(\text{mucónico}) = 1,16\text{ L mmol}^{-1}\text{ min}^{-1}$ $k_{\text{app}}(\text{Ar}) = 22,86\text{ L mmol}^{-1}\text{ min}^{-1}$</p> 	[259]
<i>Fenton</i>	<p>$C_{\text{cat}}=0,1-2,35\text{ g/L}$ $C_{A,0}=0-1,3$ $C_{H_2O_2,0}=3,5-8,25$ $T=\text{amb.}$ $pH_0=2,7$</p>	<p>Presentaron diferentes valores de la constante cinética en función del ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$. Los valores máximos de k fueron para:</p> <p>$k(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,19\text{ min}^{-1}$ para $[\text{F}]_0 = 0\text{ g/L}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] = 3,5$ $k(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,04-0,07\text{ min}^{-1}$ para $[\text{F}]_0 = 1,3-0,6\text{ g/L}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] = 3,5$ $k(\text{COT de fenol}) = 0,017\text{ min}^{-1}$ para $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}] = 50$</p>	[260]

Condiciones	Estudio cinético y catalizador	Ref.
<i>Fenton</i>	<p>Cinética potencial de orden 1 para el H₂O₂: $k(\text{H}_2\text{O}_2)^* = \text{Ln}(-3,4) \exp((-28,3 \text{ kJ/mol})/\text{RT}) \text{ min}^{-1}$</p> <p>Cinética sólo para el COT*:</p> <p>$C_{\text{cat}}=0,01$ $\frac{d[\text{COT}_A]}{dt} = -(\text{Ln}(1,1) \cdot e^{(-37,2 \text{ kJ/mol})/\text{RT}} + \text{Ln}(10,7) \cdot e^{(-65,5 \text{ kJ/mol})/\text{RT}}) \cdot [\text{COT}_A]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$</p> <p>$C_{A,0}=0,1$ $[\text{COT}_A]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$</p> <p>$C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}=0,5$ $\frac{d[\text{COT}_B]}{dt} = \text{Ln}(1,1) \cdot e^{-37,2/\text{RT}} \cdot [\text{COT}_A]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - (\text{Ln}(12,4) \cdot e^{-\frac{82,6}{\text{RT}}} + \text{Ln}(8,9) \cdot e^{-72,9/\text{RT}}) \cdot [\text{COT}_B]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$</p> <p>$T=25-130 \text{ }^\circ\text{C}$</p> <p>$\text{pH}_0=3$ $\frac{d[\text{COT}_C]}{dt} = \text{Ln}(12,4) \cdot e^{(-82,6 \text{ kJ/mol})/\text{RT}} \cdot [\text{COT}_B]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$</p> <p style="text-align: center;">$[\text{COT}] = [\text{COT}_A] + [\text{COT}_B] + [\text{COT}_C]$</p>	[261]

* los valores de A₀ se han obtenido a partir de los datos que presentan (la E_a coincide con la del artículo).

*2 en las condiciones que figuran en la tabla siguiente.

*3 controlada y mantenida constante mediante disolución tampón.

*4 *Like-Fenton Process*.

1.6 Hacia la implantación industrial del proceso CWPO

No existe un proceso comercial de depuración de aguas basada en tecnología CWPO. Sin embargo, la aplicación de peróxido de hidrógeno es una alternativa comercialmente adoptada por algunas plantas de tratamiento de aguas residuales industriales [262, 263], pues numerosos compuestos orgánicos (como mercaptanos, aldehídos o aminas), comunes en aguas residuales procedentes de la industria química, papelería o de refinado del petróleo, pueden ser oxidados utilizando peróxido de hidrógeno [263]. Sin embargo, el peróxido de hidrógeno por sí solo no es efectivo a la hora de tratar corrientes con concentraciones relativamente elevadas de contaminantes. La activación del peróxido de hidrógeno mediante sistemas catalíticos se propuso por primera vez mediante sales de Fe(II) con peróxido de hidrógeno en 1894 (proceso *Fenton*) para la oxidación de ácido tartárico [264]. Aunque la aplicación del proceso para la degradación de compuestos orgánicos empezó a cobrar relevancia mucho más tarde [265].

La instalación industrial típica empleada en *Fenton* homogéneo para el tratamiento de aguas residuales [266] se muestra en la Figura 1-16. El sistema consta esencialmente de un reactor de tanque agitado en el que se alimenta el agua a tratar, una disolución de peróxido de hidrógeno, una disolución de sulfato ferroso que actuará como catalizador del proceso y un agente de corrección de pH (ácido o básico). La descarga del tanque de tratamiento sirve como corriente de alimento a

un segundo tanque donde se produce la neutralización y ajuste de pH del medio. La descarga de este segundo tanque es a su vez el alimento de un tercer tanque donde se produce la floculación de las especies de hierro disueltas mediante la adición del agente coagulante adecuado. En una etapa final del tratamiento, se produce la separación de los lodos con alto contenido en hierro, formados en el paso previo con objeto de eliminar completamente las especies de hierro del agua tratada.

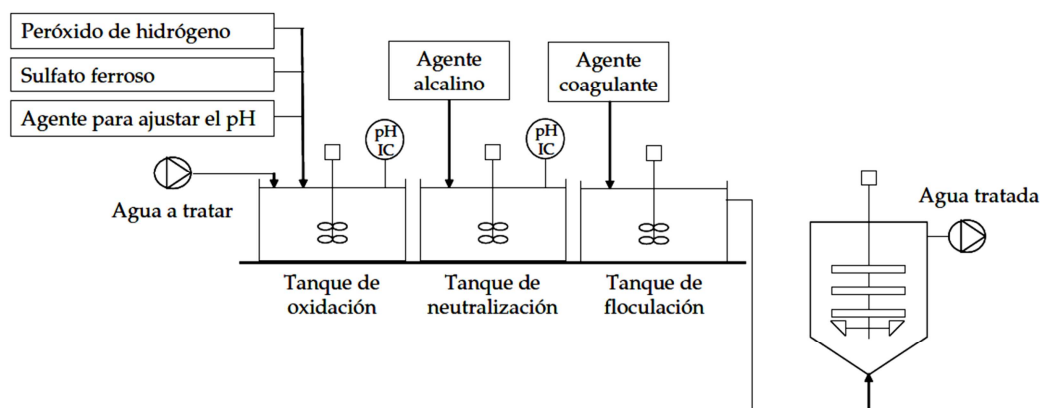


Figura 1-16. Esquema de tratamiento Fenton para aguas residuales.

Ejemplos de procesos comerciales son *oxy-pure*, el proceso *US Peroxide* y *Fentox® process* destinados a varias aplicaciones medioambientales e industriales, destacando la eliminación de cianuros, fenoles y otras especies orgánicas de aguas residuales con alta carga orgánica que operan en condiciones moderadas ($T = 25 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$). La empresa española FMC Foret ideó en el año 1997 una tecnología avanzada de depuración de aguas residuales denominada Proceso OHP (Oxidación Húmeda con Peróxido), basado en la intensificación del reactivo *Fenton* convencional, mediante el incremento de la temperatura hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$ y la presión hasta 1,5 bar. El proceso OHP emplea como reactivo agua oxigenada especialmente elaborada y hierro como catalizador en una concentración de 12 y $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que supone la generación de una elevada cantidad de lodos en la etapa de neutralización previa al vertido del efluente.

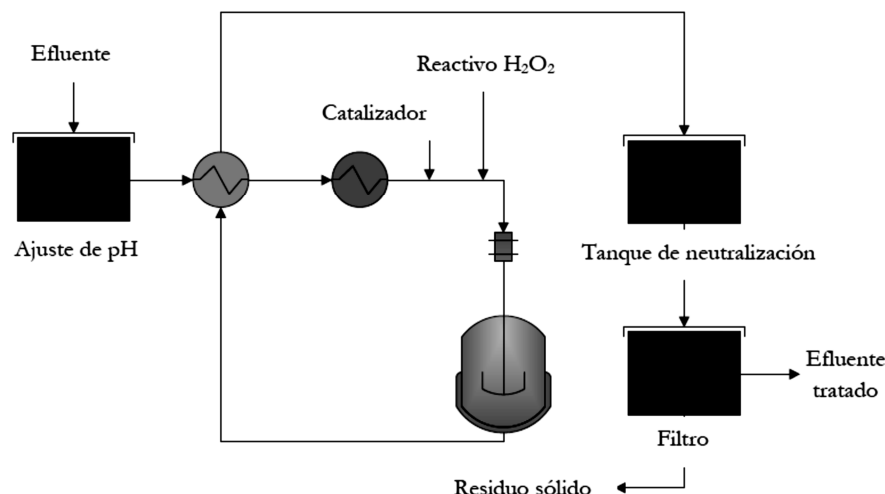


Figura 1-17. Esquema de la instalación para el tratamiento OHP de efluentes.

Existen otras tecnologías desarrolladas y escaladas a nivel industrial, con similitudes respecto al *CWPO*, como es en el proceso de oxidación húmeda con aire (*WAO*). Los procesos de oxidación húmeda con aire fueron propuestos por *Zimmermann* en 1958 [267] y se comercializó inicialmente con el nombre *Zimpro*. Los procesos implantados industrialmente operan en condiciones de 150-320 °C y 10-220 bar (procesos *Zimpro*, *Vertech*, *Wetox* o *Kenox*) [13]. Con el fin de aumentar las velocidades de oxidación, favorecer el grado de eliminación de los contaminantes y suavizar las condiciones de operación del proceso, se ha tratado de mejorar éste mediante dos vías: el uso de catalizadores (*CWAO*) y el de un iniciador como el peróxido de hidrógeno. El papel que juega este oxidante es el de reducir el lento período de inducción, típico de los mecanismos por radicales libres característicos del proceso *WAO* [268-271]. El proceso *LOPROX*, esquematizado en la Figura 1-18, emplea hierro como catalizador y opera a temperaturas y presiones de 140-200 °C y 5-20 bar, respectivamente. La reacción se lleva a cabo a pH = 2, para lo cual se adiciona ácido sulfúrico y se emplea el peróxido de hidrógeno en el proceso para aumentar la eficacia de la oxidación y disminuir el tiempo de reacción. La corriente alimento se calienta, inicialmente, con la corriente de salida del reactor mediante un intercambiador de calor, Figura 1-18, y después se le inyecta una corriente de oxígeno puro que se distribuye como pequeñas burbujas y se introduce al reactor que consiste en una columna de burbujeo. El efluente del reactor es enfriado por la corriente alimento, despresurizado mediante una válvula, y llevado a un recipiente donde se separan la fase líquida de la gaseosa [272, 273].

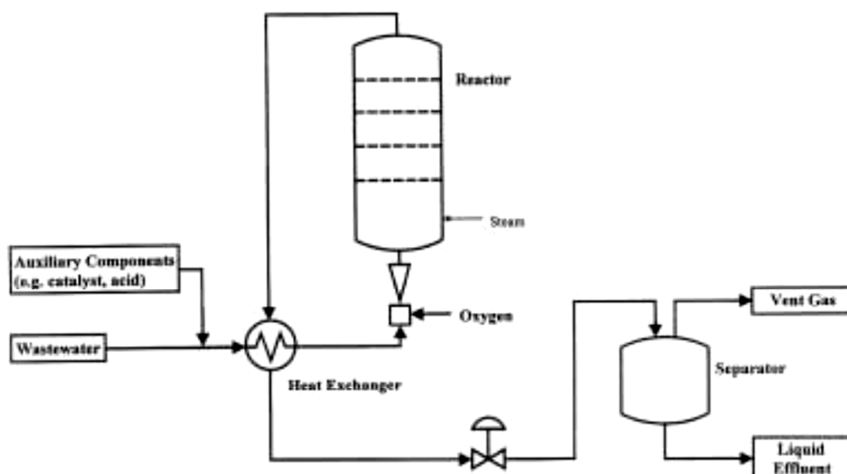


Figura 1-18. Diagrama simplificado del proceso Loprox [272].

El efluente líquido de este proceso debe ser neutralizado con cal, de manera que el ácido sulfúrico se recupere como sulfato cálcico y el Fe^{2+} se recupera como hidróxido.

En *CWPO* la presencia de un catalizador heterogéneo simplificaría las instalaciones de tratamiento convencionales al no ser necesarias las etapas de neutralización y floculación del proceso *Fenton* o *LOPROX*. Sin embargo, esta tecnología aún no ha sido implantada industrialmente.

La configuración del reactor del proceso *CWPO* a escala piloto o industrial depende del catalizador y de las condiciones de operación. Los trabajos realizados en investigación deben ir enfocados en aumentar las conversiones obtenidas (una mayor actividad del catalizador) y en garantizar un coste bajo (posibilidad de reutilización del catalizador y alta eficacia en el consumo del peróxido de hidrógeno). En este sentido, la temperatura del proceso debe ser optimizada, de forma que garantice conversiones suficientes, sin incrementar el coste del proceso. A temperatura ambiente, la configuración puede ser como en el proceso *Fenton* típico (Figura 1-16), *i.e.*, el reactor puede operar en abierto a la atmósfera y, como no es necesario alcanzar presiones elevadas para mantener el sistema en estado líquido, el coste puede ser bajo. A alta temperatura, la configuración del reactor sería distinta. El grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Rey Juan Carlos, tras probar con éxito el proceso *CWPO* en lecho fijo [70, 71], han escalado el proceso a planta piloto [148]. La Figura 1-19 muestra las instalaciones de ambos sistemas.

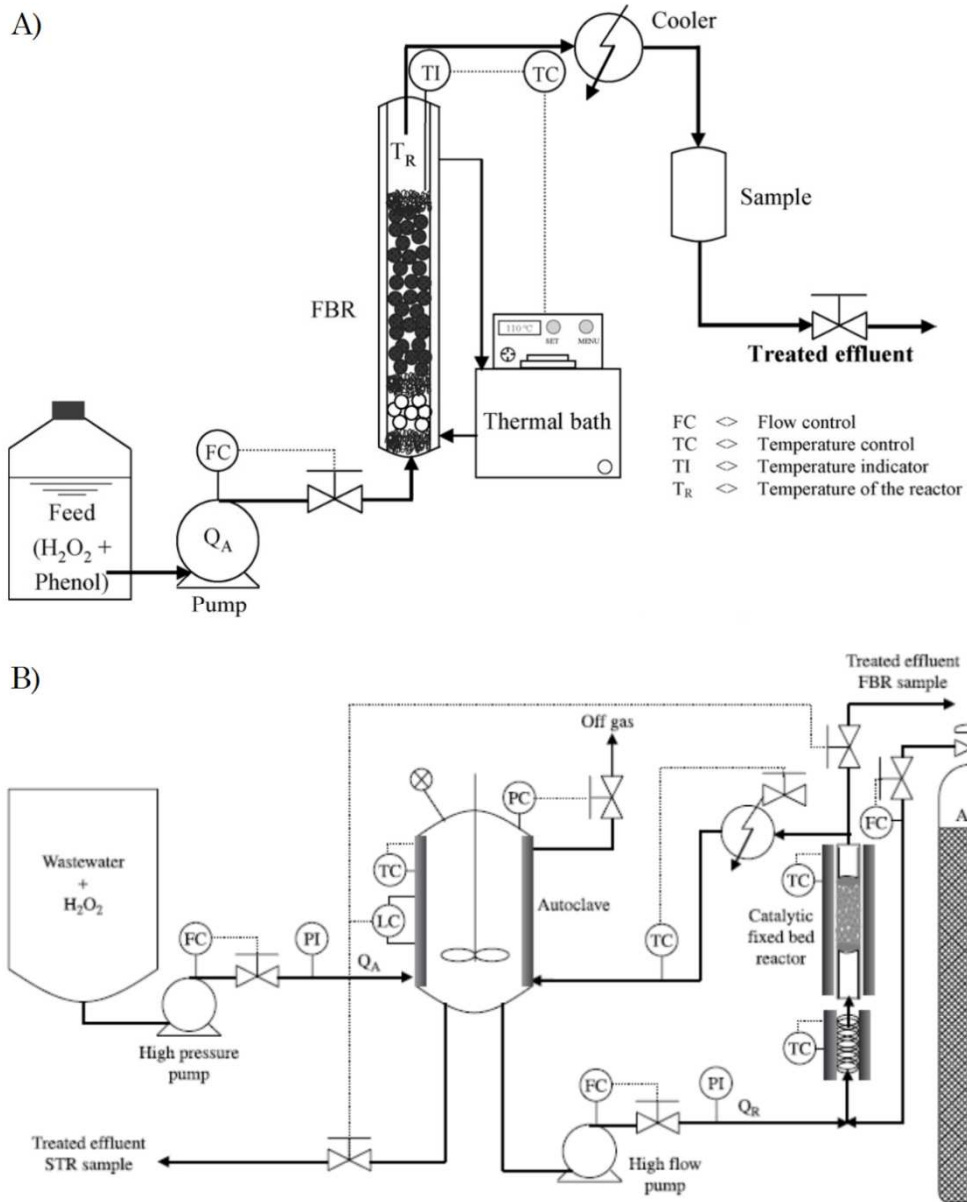


Figura 1-19. Instalación experimental y diagrama de flujo empleados en el desarrollo de CWPO por el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la URJC (Fuentes: [71] (A) y [148] (B)).

La planta piloto utilizada en el proceso CWPO ha sido diseñada para tratar en continuo efluentes contaminados mediante la combinación de un reactor de lecho fijo catalítico (FBR) que funciona en flujo ascendente y un reactor de tanque agitado (CSTR) sin catalizador. Éste último, mezcla el agua residual que entra al proceso con una fracción del efluente tratado procedente del FBR. Esta configuración da lugar a las siguientes ventajas: (i) el CSTR garantiza la homogenización de la corriente de alimentación, y (ii) tiene lugar una pre-oxidación

de los contaminantes con el peróxido de hidrógeno, que no haya reaccionado en el lecho y que, además, puede venir catalizado por el metal lixiviado desde el catalizador del *FBR*. La temperatura del *CSTR* se mantuvo constante a 80 °C y una corriente de aire se alimentó continuamente al sistema para mantener presurizada la instalación ($P_{O_2} = 2$ bar).

1.6.1 Simulación del proceso

La simulación de procesos es una herramienta útil en el diseño, desarrollo, análisis y optimización del desarrollo tecnológico y de procesos químicos. Programas como *ASPEN Plus*, *Aspen HYSYS*, *Chem-Cad*, *Speedup*, *Promax*, *UniSim* y *VMGsim* se utilizan ampliamente en el campo de la ingeniería química para este fin. Sin embargo, la simulación de este tipo de procesos, requiere del conocimiento de las propiedades termofísicas [274], de los componentes puros y las mezclas que participan en el proceso. Adquiriendo o desarrollando estos conocimientos, es posible realizar la simulación de un proceso, empleando modelos matemáticos de las operaciones unitarias que lo componen, mediante el uso de un ordenador y el software apropiado. El éxito de la simulación del proceso depende en gran medida la accesibilidad y la exactitud de la información física y cinética de los componentes implicados [275-278]. La simulación de un proceso puede basarse en simples ecuaciones y correlaciones donde los parámetros han sido ajustados con datos experimentales o en métodos de predicción donde las propiedades son estimadas teóricamente. Los simuladores comerciales contienen grandes bases de datos que incluyen información para numerosos componentes.

No existen artículos científicos en los que se presente la simulación del proceso *CWPO* u otro que implique el uso del peróxido de hidrógeno. Esto se debe, principalmente, a que el peróxido de hidrógeno es inestable, por lo que debe tenerse en cuenta su cinética de descomposición o de reacción con otras especies en todo momento y para cada operación unitaria del proceso. Además, el peróxido de hidrógeno puede evaporarse [279] y su cinética de descomposición en fase gas varía [280], por lo que sería necesario definir y describir adecuadamente dos cinéticas distintas para cada fase.

En química e ingeniería química, también se habla de simular cuando se reproducen datos experimentales a partir de un modelo que permita reproducir los

datos, sino estudiar también el sistema y predecir diferentes escenarios para un determinado proceso. Sin embargo, estos métodos presentan limitaciones, pues los modelos obtenidos difícilmente se pueden extrapolar o escalar a sistemas distintos del cual se extrajeron los datos experimentales para generar el modelo. Este tipo de simulación puede realizarse a partir de modelos cinéticos, Monte Carlo Cinético o *KMC* (en *AOPs*: [281-283]), redes neuronales artificiales o *ANN* (en *AOPs*: [284-288]) o, finalmente, de modelos de superficie de respuesta o *RSM* (en *AOPs*: [284, 289-294]) realizados en diseño estadístico de experimentos. Sin embargo, este tipo de simulaciones no permiten desarrollar o escalar un proceso químico, pues no consideran las propiedades termodinámicas o cinéticas del sistema.

1.6.2 *Diseño estadístico de experimentos aplicado a simulación de procesos*

El diseño estadístico de experimentos (*DoE* de *Design of Experiments*) consiste en aplicar una metodología basada en herramientas matemáticas y estadísticas, con el fin de (i) seleccionar una estrategia óptima de experimentos o casos que permitan obtener la información buscada con el mínimo número de experimentos y (ii) evaluar unos resultados de calidad provenientes de esos casos, que garanticen la máxima fiabilidad en las conclusiones obtenidas, más concretamente, en la influencia de unos factores sobre una o más variables de interés.

Un *DoE* puede aplicarse a varias situaciones, pero generalmente se emplea en química analítica (quimiometría) [295-298] y, cada vez más, en ingeniería química [299]. No obstante, se ha observado y empleado el potencial de estos diseños en la optimización de procesos industriales. La metodología ha sido aplicada a procesos de oxidación avanzada, especialmente *Fenton*, en los que se ha recurrido al diseño de experimentos con el fin de optimizar conversiones, selectividades o el consumo de peróxido de hidrógeno, además de estudiar el efecto de diferentes variables como temperatura, pH_0 o dosis de H_2O_2 , tal y como se hizo en un trabajo anterior [294]. Pese a su potencial para optimizar respuestas de un sistema o estudiar efectos complejos de diferentes variables o factores en un sistema, con un mínimo de casos o experimentos, sólo se ha encontrado un estudio en el que se ha aplicado el diseño experimental en simulación de procesos químicos, concretamente, la optimización del proceso *WAO* [300].

Un diseño de experimentos se puede definir como una serie de pruebas (experimentos o casos) en las cuales se introducen cambios deliberados en las variables independientes o factores ($k: x_1, x_2, \dots$), de manera que sea posible evaluar la influencia de esos cambios sobre diferentes respuestas (y_1, y_2, \dots) del sistema [301]. El objetivo del *DoE* es ofrecer una estrategia que permita obtener información de calidad sobre el efecto de los factores significativos. Una información adquirida de esta forma puede permitir desarrollar nuevos productos y procesos, comprender mejor un sistema (un proceso industrial, un procedimiento analítico,...) y tomar decisiones sobre como optimizarlo y mejorar su calidad, comprobar hipótesis científicas, etc.

El método tradicional de experimentación, que quizás surge de forma más intuitiva para estudiar un sistema, consiste en variar-un-factor-cada-vez (VUFCV), *i.e.*, se realizan experimentos en los cuales todos los factores se mantienen constantes excepto el que se está estudiando. Ésta estrategia experimental VUFCV presenta inconvenientes importantes cuando existe interacción entre factores, *i.e.*, cuando el efecto de uno depende de otro factor. Cuando existen tales interacciones, el método VUFCV no aporta suficiente información sobre los factores que la tienen, ni su influencia en la respuesta, e incluso el experimentador puede percibir que ha alcanzado un óptimo de su respuesta que puede encontrarse lejos del óptimo real.

El *DoE* proporciona el marco matemático para cambiar todos los factores simultáneamente, y obtener la información buscada con un número reducido de experimentos, es decir, con la máxima eficacia.

Los programas de simulación de procesos químicos no presentan limitaciones económicas directas para el estudio de casos (no existe consumo de reactivos u otros materiales). Sin embargo, si se desea estudiar un sistema con multitud de factores u observar el efecto de una variable o más y sus interacciones en un proceso complejo, *i.e.*, uno que consta de varios equipos e instrumentos conectados en serie y/o en paralelo, y con una serie de recirculaciones; el diseño estadístico de los casos o escenarios a simular puede facilitar la interpretación de resultados. De esta forma, se puede determinar la influencia de los factores, su interacción (si existe), optimizar respuestas del proceso y determinar la robustez del sistema o proceso.

Existen varios modelos de diseños estadísticos de experimentos que reducen el número de ensayos a realizar y que pueden ser empleados en diferentes situaciones. Si lo que se pretende es detectar factores influyentes en la respuesta analítica se emplean diseños de modelos de primer orden (diseños factoriales). Por otro lado, si se pretende aproximar una función de respuesta u optimizar un proceso, los diseños experimentales que se deben emplear son los correspondientes a modelos de segundo orden.

El diseño más popular de primer orden es el diseño factorial completo (*FullFD*), que propone una matriz de experimentos con todas las permutaciones posibles entre los niveles de los factores (k). En experimentación, generalmente se emplean dos niveles (-1, +1), 2^k . En software de simulación de procesos, el diseño factorial completo es fácil de programar definiendo el intervalo e incremento (niveles) de valores de cada factor (*case studie* en *Aspen HYSYS* o *Sensitivity Analysis* en *ASPEN Plus*). Sin embargo, con un número de niveles elevado (n), la cantidad de experimentos o escenarios requeridos para todas las permutaciones es considerablemente alto: n^k .

Los diseños estadísticos simétricos de segundo orden aseguran una mayor calidad y análisis de las respuestas. Estos diseños deben tener un mínimo de tres niveles para cada factor (tres valores) y, si es posible, cumplir con las premisas de ortogonalidad (coeficientes no correlacionados entre sí) y rotabilidad (varianza sólo dependiente de la distancia al punto central). En las herramientas *case studie* de *Aspen HYSYS* o *Sensitivity Analysis* de *ASPEN Plus* se implementarían mediante casos discretos introduciendo la matriz de experimentos del *DoE*. La matriz de experimentos describe los escenarios (f) a realizar para cada valor de los factores: $f_1(x_1, x_2, \dots, x_k)$; $f_2(x_1, x_2, \dots, x_k)$, etc.

Los *DoE* existentes de segundo orden más utilizados son el central compuesto (*CCD*) [289, 302], *Box-Behnken* (*BBD*) [297, 303] y la matriz de *Doehlert* (*DM*) [296, 304]. Estos diseños permiten ajustar la respuesta a modelos empíricos de segundo orden con un menor número de experimentos que el *FFD* a tres niveles y, además, cumplen o se aproximan a las premisas de ortogonalidad y rotabilidad.

En la Tabla 1-10 se recoge un ejemplo de las matrices experimentales para los 3 diseños a 3 factores cada uno. En el primer diseño (*CCD*), α representa el

valor del nivel axial (α), que generalmente toma el valor de 1 (diseño centrado en el cubo, *FCC*) o el que hace rotatable al diseño (*RCCD*), $\alpha = 2^{(k-q)/4}$.

Tabla 1-10. Matriz de experimentos de diseños simétricos de segundo orden.

<i>f</i>	<i>CCD</i>			<i>BBD</i>			<i>DM</i>		
	x_1	x_2 ($n = 5$)	x_3	x_1	x_2 ($n = 3$)	x_3	x_1 ($n = 5$)	x_2 ($n = 7$)	x_3 ($n = 3$)
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	$-\alpha$	0	0	-1	-1	0	1	0	0
3	α	0	0	1	-1	0	-1	0	0
4	0	$-\alpha$	0	-1	1	0	0,5	$\sqrt{3/4}$	0
5	0	α	0	1	1	0	-0,5	$\sqrt{3/4}$	0
6	0	0	$-\alpha$	-1	0	-1	0,5	$-\sqrt{3/4}$	0
7	0	0	α	1	0	-1	-0,5	$-\sqrt{3/4}$	0
8	-1	-1	-1	-1	0	1	0,5	$\sqrt{1/12}$	$\sqrt{2/3}$
9	1	-1	-1	1	0	1	-0,5	$\sqrt{1/12}$	$\sqrt{2/3}$
10	-1	1	-1	0	-1	-1	0,5	$-\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{2/3}$
11	1	1	-1	0	1	-1	-0,5	$-\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{2/3}$
12	-1	-1	1	0	-1	1	0	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$
13	1	-1	1	0	1	1	0	$-\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$
14	-1	1	1						
15	1	1	1						

La Tabla 1-11 las ventajas e inconvenientes de cada uno de estos diseños estadísticos.

La metodología de superficies de respuesta (*RSM*) consiste en investigar variables respuestas en el espacio de diferentes factores (dominio experimental), con el fin de alcanzar un valor óptimo deseado para esa respuesta. Para alcanzar este óptimo se debe realizar el ajuste de las variables dependientes a polinomios de segundo orden en función de los diferentes factores (Ecuación [1.6]), donde β_0 representa la intersección del modelo u ordenada en el origen; $\beta_{i, \ddot{u} o ij}$ son los coeficientes de los diferentes efectos de los factores y ε representa el error del sistema. La eficiencia de los *DoE* se suele medir como la relación entre el número de experimentos que propone (*f*) y el número de coeficientes más la intersección (*p*) [296, 297, 305]. La Tabla 1-12 presenta estos valores (*Cp* = número de puntos centrales).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i < j=1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad [1.6]$$

Tabla 1-11. Diferencias entre los diseños de segundo orden más ampliamente utilizados.

DISEÑO	Ventajas	Desventajas
<i>CCD</i> ($k \geq 2$) ($n=5$)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rotable para cualquier número de factores siempre que $\alpha = 2^{(k-q)/4}$. 2. Se puede observar el efecto principal de un único factor a partir de dos experimentos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Si se desea que sea rotatable los niveles son sólo equidistantes para $k-q=4$.
<i>BBD</i> ($k \geq 3$) ($n=3$)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Niveles equidistantes para todo k. 2. Se puede observar el efecto principal de un único factor a partir de dos experimentos. 3. Inserción de nuevos factores tras su uso, sin necesidad de repetir experimentos, siempre que se pueda considerar que el nuevo factor se encontraba en la posición intermedia (valor codificado = 0). 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Rotable o casi rotatable. 2. Aplica sólo 3 niveles a cada factor.
<i>DM</i> ($k \geq 2$) ($n=3-7$)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Requiere menos experimentos. 2. Niveles equidistantes para $k \leq 3$. 3. Secuenciación o traslación [304]. 4. Inserción de nuevos factores tras su uso, sin necesidad de repetir experimentos, siempre que se pueda considerar que el nuevo factor se encontraba en la posición intermedia (valor codificado = 0). 	<p><i>Capítulo 1.</i> Sólo es rotatable para $k=2$, aunque se considera que no se aleja de esta premisa [296].</p> <p><i>Capítulo 2.</i> No es posible observar directamente el efecto principal de la variable a 3 niveles.</p>

El diseño experimental más eficiente para la determinación de los coeficientes de un modelo empírico de orden dos, que reproduzca fielmente el valor de las respuestas de un sistema, es generalmente el diseño *Doehlert*.

El *DoE* ha sido aplicado con éxito en multitud de estudios en ingeniería química, con el fin de estudiar los efectos de diversos atores en un sistema o de optimizar conversiones y selectividades de un proceso. Su aplicación puede

encontrarse en estudios dedicados al tratamiento de aguas residuales mediante *AOPs*. Sin embargo, pese a su utilidad práctica en el estudio de efectos y optimización de estos procesos, únicamente se ha encontrado una publicación que presente el *DoE* como alternativa para la elección de casos o escenarios en la simulación de procesos químicos, *i.e.*, un trabajo no experimental. Éste es el estudio de *Lefèvre et al.* [300], que trata sobre el proceso *WAO* de fenol y se aplica un diseño *Box Behnken* de 5 factores (41 casos), con el fin de optimizar y estudiar la demanda energética del proceso.

Tabla 1-12. Número de experimentos necesarios (*f*) en diseños estadísticos simétricos de segundo orden y su eficiencia teórica (*f/p*).

<i>k</i>	<i>p</i>	<i>f</i>				<i>f/p</i> (%)			
		<i>FFD</i> 3^k	<i>CCD</i> (frac.)*	<i>DM</i>	<i>BBD</i>	<i>FFD</i> 3^k	<i>CCD</i> (frac.)*	<i>DM</i>	<i>BBD</i>
2	6	9	9	7	-	67	67	86	-
3	10	27	15	13	13	37	67	77	77
4	15	81	25	21	25	19	60	71	60
5	21	243	43 (27)	31	41	9	49 (78)	68	51
6	28	729	77 (45)	43	61	4	36 (62)	65	46
7	36	2187	143 (79)	57	85	2	25 (46)	63	42
8	45	6561	273 (145)	73	113	1	16 (31)	62	40
<i>k</i>	$\frac{1}{2}k^2 + \frac{3}{2}k + 1$	3^k	$\frac{2^{k-q} + 2 \cdot k}{+C_p}$	$\frac{k^2 + k}{+C_p}$	$\frac{2 \cdot k^2 - 2 \cdot k}{+C_p}$				

* la parte del CCD correspondiente a un diseño factorial si se hace fraccional: 2^{k-1} .

1.7 Objetivos y estructura del trabajo

La finalidad de la presente Tesis Doctoral es estudiar la aplicación de negros de humo como catalizador en el proceso *CWPO* de compuestos orgánicos refractarios: fenol y 4-nitrofenol (*4-NP*). El catalizador se seleccionó en base a los resultados de un trabajo realizado en el mismo grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta Tesis doctoral [193], ya que presentaba una actividad moderada, pero una alta estabilidad y eficacia en el consumo del peróxido de hidrógeno en el proceso *CWPO* de fenol. Con este punto de partida, se propuso evaluar la actividad del catalizador en condiciones de alta temperatura, desarrollar un modelo cinético

que permita describir el proceso y mejorar la actividad del catalizador mediante dopaje. Por último, se planteó simular la eficacia de este proceso en diferentes condiciones. Con el fin de alcanzar estas metas, se han propuesto los siguientes objetivos:

Objetivo 1. Desarrollar un modelo cinético completo que describa la velocidad de oxidación de fenol, consumo de peróxido de hidrógeno y, además, de aparición y desaparición de los intermedios de oxidación. Para esto se necesita:

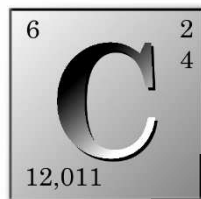
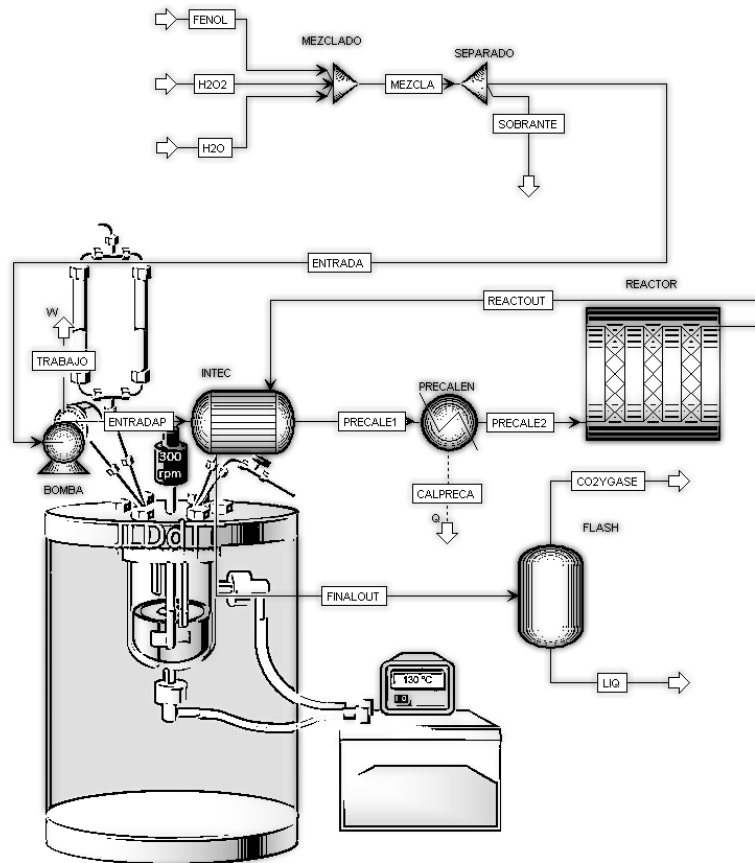
- 1.1. Analizar el efecto de variables del proceso *CWPO*, como el pH inicial, la concentración de catalizador y la temperatura de operación, en el grado de oxidación y mineralización y la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno.
- 1.2. Establecer una ruta de oxidación en el proceso *CWPO* de fenol catalizador por el negro de humo comercial, teniendo en cuenta todos los intermedios de oxidación producidos.

Objetivo 2. Mejorar la actividad del negro de humo comercial mediante dopaje con N, P y B, en el proceso *CWPO* de fenol y evaluar la versatilidad de los catalizadores dopados con otro contaminante, como es el 4-nitrofenol. Para este fin, se propuso:

- 2.1. Establecer la relación entre las propiedades físico-químicas y la actividad de los catalizadores dopados en el proceso *CWPO* de fenol y 4-nitrofenol.
- 2.2. Evaluar la estabilidad y las posibles causas de desactivación, así como la reutilización de los catalizadores dopados en el tratamiento de fenol y 4-nitrofenol.
- 2.3. Desarrollar modelos cinéticos capaces de describir el proceso *CWPO* de los dos contaminantes.

Objetivo 3. Optimizar el proceso *CWPO* de fenol, maximizando la conversión y mineralización de éste, y minimizando el contenido en intermedios de alta ecotoxicidad y los requerimientos energéticos. Para ello, es preciso:

- 3.1. Determinar las propiedades termodinámicas del sistema y construir un modelo termodinámico respaldado por datos experimentales. De forma que, además, se pueda estudiar la evolución del sistema y los parámetros finales de éste minimizando la energía libre de Gibbs.
- 3.2. Seleccionar un diseño estadístico de experimentos (*DoE*), entre los más eficientes, que asegure una predicción adecuada en la evolución del sistema *CWPO* de fenol simulado.
- 3.3. Aplicar el *DoE* en el proceso *CWPO* de fenol en el software de simulación, con el fin de realizar la optimización de éste.



CAPITULO 2.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los reactivos empleados (pureza, procedencia y uso), así como las instalaciones y procedimientos experimentales utilizados en la preparación de los catalizadores, los procesos de oxidación (*CWPO*) y la descomposición de peróxido de hidrógeno. Además, se incluye una descripción de las técnicas analíticas empleadas en la caracterización de los catalizadores y en la identificación y cuantificación de diferentes compuestos en el medio de reacción de los ensayos realizados. Finalmente, se explica la metodología de cálculo empleada en el ajuste de ecuaciones cinéticas, en la determinación de carbono orgánico total (COT), demanda teórica de oxígeno (DTeO), en el análisis de varianza, en los diseños estadísticos de experimentos y se describe la simulación del proceso *CWPO* realizado.

2.1 Reactivos empleados

Los reactivos empleados en el desarrollo de esta Tesis doctoral para la realización de los ensayos de *CWPO*, preparado de catalizadores, calibrado y técnicas de análisis con la pureza de cada uno, su suministrador y su aplicación en este trabajo se recogen en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Lista de reactivos empleados en esta Tesis.

Reactivo	Pureza	Suministrador	Función/análisis
DOPAJE Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES			
NH (~98 % C)	99,9%	<i>Chemviron</i>	Catalizador
Ácido nítrico(HNO ₃)	65%	<i>Panreac</i>	Oxidación del NH
Amoniac(NH ₃)	20%	<i>Panreac</i>	Dopaje del NH
Piridina(C ₅ H ₅ N)	99,8%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Urea(CH ₄ N ₂ O)	>99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
1,10-fenantrolina(C ₁₂ H ₈ N ₂)	>99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Ácido fosfórico(H ₃ PO ₄)	85%	<i>Panreac</i>	
Trifenilfosfina((C ₆ H ₅) ₃ P)	99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Ácido bórico(H ₃ BO ₃)	>99,5%	<i>Sigma</i>	
Ácido nítrico(HNO ₃)	65%	<i>Panreac</i>	
Nitrógeno (N ₂)	3X	<i>Praxair</i>	Generación de atmosfera inerte en los hornos, TGA y espectrómetro de masas cuadrupolar.
Hidróxido sódico (Na(OH))	98+%	<i>Panreac</i>	Determinación del PZC y cuantificación de centros ácidos y básicos
Ácido clorhídrico (HCl)	37%		
Fenolftaleína (C ₂₀ H ₁₄ O ₄)	-		
Nitrógeno líquido (N ₂)	-	<i>Air Liquide</i>	Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ .
PROCESO DE OXIDACIÓN Y ANÁLISIS DE LA FASE LÍQUIDA			
Fenol (C ₆ H ₅ OH) *	99%	<i>Sigma-Aldrich.</i>	Contaminante modelo
4-NP (O ₂ NC ₆ H ₄ OH) **	98 wt.%	<i>Acros Organics</i>	
Hidróxido sódico (Na(OH))	98+%	<i>Panreac</i>	Ajuste de pH
Ácido clorhídrico (HCl) *	37%	<i>Panreac</i>	
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄) **	96-98%	<i>Riedel-de-Haën</i>	
Aire sintético (N ₂ , O ₂)	3X	<i>Praxair</i>	Gas de arrastre para inyección de fenol y oxidante*
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	30% w/v	<i>Panreac</i> * <i>Fluka</i> **	Oxidante en reacción / calibrado espectrofotómetro
Sulfito sódico (Na ₂ SO ₃)	98 wt%	<i>Sigma-Aldrich</i>	Consumo de H ₂ O ₂ en muestras de reacción **
Oxisulfato de titanio (TiOSO ₄)	99+%	<i>RiedeldeHaën</i> *	Medida de H ₂ O ₂ *
	15 wt. %	<i>Sigma-Aldrich</i> **	

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

Reactivo	Pureza	Suministrador	Función/análisis
4-NP (O ₂ NC ₆ H ₄ OH)	98%	<i>Acros Organics</i>	Calibrado HPLC
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Catecol (C ₆ H ₄ (OH) ₂)	99%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
p-Benzoquinona (C ₆ H ₄ O ₂)	99+%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Hidroquinona (C ₆ H ₄ (OH) ₂)	99%	<i>Sigma</i>	
Resorcinol (C ₆ H ₆ O ₂)	99%	<i>Aldrich</i>	
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	96% 96-98%	<i>Panreac*</i> <i>Riedel-de-Haën**</i>	
Metanol (CH ₃ OH)**	HPLC grade	<i>Fisher chemical</i>	Fase móvil HPLC
Acetonitrilo (H ₃ C-CN)**	Analytical grade	<i>Fisher chemical</i>	
Ácido acético glacial (C ₂ H ₄ O ₂) **	grade		
Ácido acético (C ₂ H ₄ O ₂)	99+%	<i>Sigma-Aldrich</i>	Calibrado IC
Ácido fórmico (CH ₂ O ₂)	95%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Ácido fumárico (C ₄ H ₄ O ₄)	99+%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Ácido maleico (C ₄ H ₄ O ₄)	99+%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Ácido malónico (C ₃ H ₄ O ₄)	99+%	<i>Sigma-Aldrich</i>	
Ácido oxálico dihidratado (C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	99,5+%	<i>Fluka</i>	
Bicarbonato sódico (NaHCO ₃)	99,7%	<i>Merck</i>	Fase móvil en IC
Carbonato sódico anhidro (Na ₂ CO ₃)	99,8%	<i>Panreac.</i>	
Ácido clorhídrico (HCl)	37%	<i>Panreac</i>	Análisis COT
Ácido ortofosfórico (H ₃ PO ₄)	85%	<i>RiedeldeHaën.</i>	
Aire sintético N ₂ , O ₂	3X	<i>Praxair</i>	

* ensayos de oxidación de fenol.

** ensayos de oxidación de 4-NP.

2.2 Catalizadores

Los catalizadores empleados en esta Tesis han sido preparados a partir de un negro de humo comercial en polvo, suministrado por *Chemviron* (ref. 2156090), que cuenta con un alto contenido en carbono (~98%). Con el fin de aumentar su actividad en el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno, este material ha sido activado por oxidación y/o dopado con diferentes heteroátomos, a saber, nitrógeno, fósforo y boro, en paso previo a los ensayos *CWPO* en los que se ha utilizado. La activación por oxidación se ha realizado de dos formas distintas, la primera ha tenido lugar mediante un primer uso del negro de

humo en un ensayo de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno (catalizador A-NH) y, la segunda, por contacto directo con una disolución de ácido nítrico. El segundo caso ha sido empleado sólo como paso previo al proceso de dopaje. La Tabla 2-2 recoge la nomenclatura empleada para referirse a los catalizadores desarrollados en este trabajo con los precursores que han sido utilizados en su dopaje o preparación.

Tabla 2-2. Abreviaturas utilizadas para los diferentes catalizadores utilizados en la realización de esta Tesis.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Oxidado o dopado</i>	<i>Precursores</i>
NH	-	Negro de humo
A-NH	Oxidado	Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)
NH ₃ -HNO ₃ -NHD	Ambos	HNO ₃ y NH ₃
NH ₃ -NHD	Negros de Humo Dopados (NHD)	Amoniaco (NH ₃)
PYR-NHD		Piridina (C ₅ H ₅ N)
UREA-NHD		Urea (CH ₄ N ₂ O)
FENAN-NHD		1,10-fenantrolina (C ₁₂ H ₈ N ₂)
H ₃ PO ₄ -NHD		Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)
TPP-NHD		Trifenilfosfina ((C ₆ H ₅) ₃ P)
H ₃ BO ₃ -NHD		Ácido bórico (H ₃ BO ₃)

2.3 Procedimiento e instalación experimental

A continuación se describen los equipos utilizados en la preparación de los catalizadores y en la realización de los ensayos de reacción (descomposición de peróxido de hidrógeno y CWPO) para las que fueron empleados, junto con el procedimiento experimental desarrollado en cada caso.

2.3.1 Dopaje del negro de humo

El procedimiento empleado para dopar el negro de humo con nitrógeno, fósforo y boro ha consistido en un tratamiento térmico del propio negro de humo en presencia del precursor requerido y en atmósfera de nitrógeno. En todos los casos, la temperatura fue de 900 °C, el proceso duró 24 h y la corriente de nitrógeno fue de

50 mL/min. Las diferencias entre los catalizadores se deben al precursor utilizado y la forma en la que se ha dispuesto el precursor en contacto con el negro de humo. Los precursores usados se recogen en la Tabla 2-3 en función del heteroátomo a incorporar.

Tabla 2-3. Precursores empleados en el dopaje del negro de humo.

NITRÓGENO	FÓSFORO	BORO
Amoniaco (NH_3)	Ácido fosfórico (H_3PO_4)	Ácido bórico (H_3BO_3)
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)	Trifenilfosfina ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$)	
Urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)		
1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)		

Los precursores, cuyo estado es líquido en condiciones ambientales (amoniaco, piridina y ácido fosfórico), se han cargado en exceso dentro de un frasco lavador y se han calentado a su temperatura de ebullición. Alcanzada esa temperatura, se ha fijado el caudal de nitrógeno mencionado, el cuál burbujea a través del precursor quedando saturado en el compuesto. De esta forma, el precursor ha sido arrastrado hasta el interior del reactor u horno donde se combina con el negro de humo a 900 °C. El proceso ha sido reproducible en tanto que los catalizadores, obtenidos en distintas cargas, mostraron un comportamiento similar.

Los precursores sólidos (en condiciones ambientales), se han mezclado con el negro de humo en un mortero. Tras preparar esta mezcla en exceso de precursor (1 mol de precursor por mol de negro de humo aproximadamente) el material ha sido cargado en el horno.

Todos los materiales preparados han sido filtrados y lavados con agua desionizada, sucesivas veces, para asegurar que no quedara ningún residuo o precursor sin reaccionar. En los casos en los que se ha utilizado un ácido como precursor se han realizado los lavados necesarios hasta que esa agua no tuviera un pH similar al de partida.

De forma excepcional, un catalizador fue dopado con nitrógeno empleando amoniaco como precursor, con un tratamiento de oxidación previa en el catalizador, que consistió en poner en contacto directo el negro de humo comercial con ácido

nítrico (1 M) a razón de 2g/200 mL de disolución. Esta suspensión se mantuvo en agitación continua y temperatura ambiente durante 24 h. Tras esto, el catalizador se sometió al proceso de dopaje con amoniaco *supra cit.*

Las instalaciones utilizadas para el proceso de dopaje realizado han sido dos. La primera (Instalación A), consiste en un horno vertical diseñado y montado por *PIDEng&Tech* (Unit/Model: El, 0933UAMHERAS) formado por una pieza cerámica cilíndrica con resistencias que permiten alcanzar temperaturas de hasta 900 °C y un termopar en la parte superior e inferior. Dentro de ésta pieza cerámica, se aloja un tubo de cuarzo con otro termopar, para medir la temperatura interna real y una placa a media altura, que sostiene el negro de humo. Por el interior de este tubo de cuarzo circula nitrógeno en flujo descendente para no arrastrar el material cargado. El caudal de este gas se manipula con un controlador *Bronkhorst* F-211C-FGB-11-V. El control de este gas y de los termopares puede realizarse y/o programarse de forma manual mediante una serie de TOHOS TTM-005 dispuestos en un carcasa montada también por *PIDEng&Tech*, o se puede programar y registrar la temperatura del proceso mediante el software *Process@* desarrollado por *LabVIEW*. La corriente de nitrógeno burbujea a través de los precursores líquidos cargados en un frasco lavador, que se encuentra dentro de un baño de silicona (SI0025005P) calentada a una temperatura próxima a la de ebullición del precursor que contiene.

La segunda instalación (Instalación B), consiste en un horno con un tubo metálico dispuesto horizontalmente de *Nabertherm*, modelo R 60/750/12-C6. Este equipo es capaz de alcanzar una temperatura máxima de 1200 °C y el tubo horizontal ($\varnothing=60$ mm, L=750 mm) permite mayores cargas que el de la Instalación A. La carcasa con las resistencias que cubre el tubo dispone de otro controlador para la temperatura interna y, además, se ha dispuesto de otro termopar en el extremo final para ajustar la temperatura interna, que en este caso, sólo puede ser manual. Desde un lateral también se dispone de una entrada para introducir un cierto caudal de nitrógeno controlado por un rotámetro. En todos los casos se utilizó la Instalación A, a excepción del dopaje con boro, para el cuál se utilizó la Instalación B debido a la fragilización que ocasiona a altas temperaturas del cuarzo.

2.3.2 Sistema de reacción

Los experimentos realizados en reactores han sido, por un lado, experimentos de descomposición de peróxido de hidrógeno en ausencia de contaminantes y, por otro, experimentos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno con dos contaminantes distintos: fenol y 4-nitrofenol. Los catalizadores utilizados en estos procesos han sido los que se han descrito en el apartado 2.2 y la instalación fue diferente, en función de las condiciones de operación empleadas. A continuación se explica la metodología seguida y la instalación empleada en cada experimento.

2.3.2.1 Procedimiento e instalación utilizada en condiciones de operación suaves

El procedimiento llevado a cabo en esta instalación ha consistido en cargar 50 mL de la disolución a tratar (1-5 g/L de fenol o 5 g/L de 4-NP, dependiendo del contaminante a estudiar), iniciar la agitación, ajustar el pH inicial, calentar esta disolución hasta la temperatura de reacción deseada (50 – 90 °C), añadir el catalizador (2,5-5 g/L) y, finalmente, la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para la mineralización del contaminante. En los ensayos con 4-NP el pH de reacción ha sido ajustado con H₂SO₄ (1 M) y NaOH (1 M), mientras que en los ensayos con fenol se ajustó con HCl (1 M) o NaOH (1 M). La misma instalación ha sido empleada para los ensayos de descomposición térmica del peróxido de hidrógeno, en cuyo caso, el procedimiento fue el mismo, con la excepción de que la disolución inicial de 50 mL se componía sólo de agua.

En los ensayos realizados con 4-NP, se extrajeron dos muestras por cada tiempo de reacción fijado previamente. La primera muestra era mezclada con la cantidad necesaria de Na₂SO₃ para consumir la concentración máxima de peróxido de hidrógeno en exceso (6,5 mg por 0,1 mL de muestra) y detener la reacción. Con ésta muestra se analizó la concentración de 4-NP y sus productos. La segunda muestra se utilizaba para medir el peróxido de hidrógeno y los ácidos orgánicos presentes en el medio. En ambos análisis, no se añadía el sulfito sódico, pues podía interferir en las medidas, así que eran analizadas inmediatamente. Para ambas muestras, y antes de cada uno de los análisis, el negro de humo era separado del líquido por centrifugación de la muestra durante 1 min a 11 rpm. Tras eso se hacían las disoluciones pertinentes para cada análisis.

Las reacciones desarrolladas han tenido lugar en un matraz con tres bocas y una capacidad de 100 mL, sumergido en un baño de silicona para calentar el medio de reacción. Una de las bocas ha servido para colocar el termopar acoplado al controlador de la placa que calentaba el baño. En el orificio superior central del reactor se ha acoplado un condensador de reflujo. La tercera boca restante se ha utilizado para la extracción de las muestras del medio de reacción o las medidas de pH requeridas a diferentes tiempos durante la reacción.

2.3.2.2 Procedimiento e instalación utilizada en condiciones de operación severas

Los experimentos de CWPO de fenol a alta presión y temperatura se han realizado cargando al reactor, primero una disolución preparada de 370 mL de agua, con el pH fijado para la reacción a realizar con ácido clorhídrico (1 M) o sosa (1 M) y, posteriormente, el catalizador (de 0 a 4 g). Esta suspensión es agitada (200-400 rpm) y calentada con la silicona que impulsa el baño térmico a través de la camisa del reactor a una temperatura de 5 °C superior a la que se desea tener en el medio de reacción. Una vez alcanzada la temperatura de reacción (90-130 °C), se han inyectado a través de unos depósitos 10 mL de una disolución del contaminante (fenol) y 20 mL del oxidante (peróxido de hidrógeno) de forma secuencial al reactor, de forma que las concentraciones finales en el medio de reacción fueran las deseadas. En el caso, del peróxido de hidrógeno, la dosis añadida en todos los experimentos ha sido la cantidad estequiométrica necesaria para mineralizar el contaminante. La razón por la que se realizó una inyección secuencial, posterior al calentamiento de la mayor parte del agua, era para evitar la descomposición térmica de cualquiera de las especies, antes del comienzo de la reacción de oxidación que se deseaba estudiar. Aun cuando se observó la introducción total de la disolución de fenol y peróxido de hidrógeno, el nitrógeno que arrastraba las disoluciones de contaminante y oxidante se mantuvo hasta establecer una presión fija en todos los experimentos de 4 bar.

El progreso de la reacción se ha seguido mediante la toma periódica de muestras a través de un tubo de teflón con un diámetro 1/8" introducido en la vasija del reactor, mediante la apertura manual de una válvula. Se tomó el tiempo 0 en el momento en el que era introducido el peróxido de hidrógeno. La cantidad de muestra tomada (3 mL como máximo) se ha recogido en viales previamente

congelados para enfriar las muestras rápidamente y, por lo tanto, prevenir la continuidad de la reacción. Además, de forma inmediata y tras tomar la muestra, ésta ha sido filtrada utilizando un filtro para jeringa PTFE de $0,45\ \mu\text{m}$ (Scharlau) con el fin de retirar el negro de humo de la muestra. Una vez filtrada, la muestra era analizada inmediatamente.

Estos experimentos se han realizado en un reactor autoclave encamisado de vidrio tipo tanque agitado de Büchi (Ecoclave Tipo I), como el que se puede observar en la Figura 2-1.

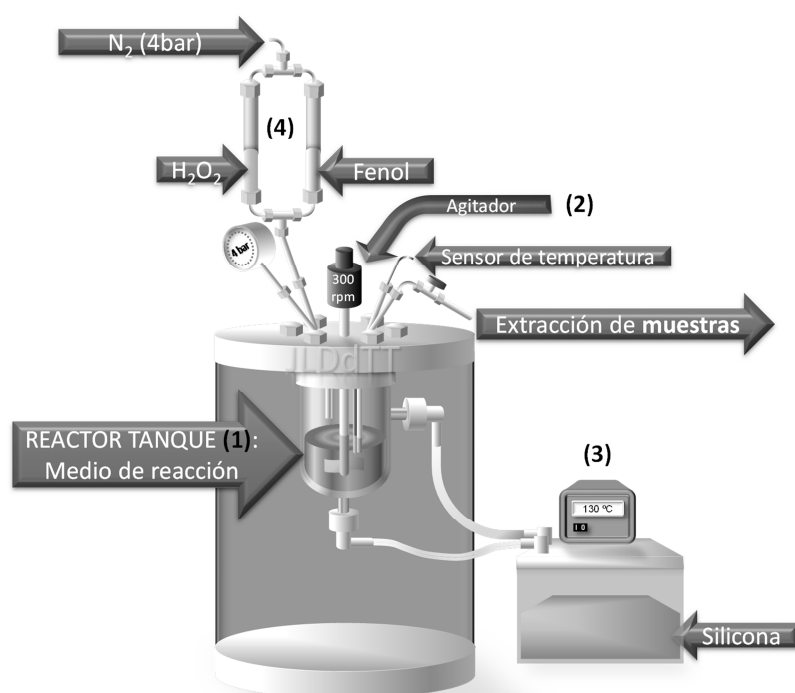


Figura 2-1. Esquema de la instalación experimental usada en la oxidación de fenol.

El sistema consta del tanque transparente encamisado (1), de un agitador (2), un baño termostático (3), unos depósitos para dispensar el contaminante modelo y/u oxidante (4), y de un controlador de presión. La instalación tiene un volumen útil de 500 mL y es capaz de operar con un valor máximo de presión y temperatura de hasta 6 atm y 150 °C, respectivamente. Un motor permite agitar el medio con una velocidad de giro comprendida entre 100 y 900 rpm. El movimiento se transmite por inducción magnética a unas palas de teflón, evitando la exposición de materiales metálicos en el medio de reacción. El baño termostático impulsa a

través de la camisa que rodea al reactor una silicona (SI0025005P) que permite operar a altas temperaturas. El control de la temperatura de reacción es manual, mediante un indicador de temperatura instalado en el interior del reactor y la manipulación del control del baño termostático. La presión interna del tanque se puede fijar en un intervalo de entre 1 y 7 bar mediante un control que actúa sobre una electroválvula que abre o cierra para aliviar la presión en el interior del reactor durante los experimentos. Para poder introducir diluciones a presión en el interior, el sistema cuenta con un juego de válvulas y depósitos de acero inoxidable, conectados en la parte superior por una entrada de nitrógeno a alta presión (4).

2.4 Métodos de análisis

La caracterización de los catalizadores y el análisis de las muestras líquidas del medio de reacción de los ensayos de *CWPO* y descomposición de peróxido de hidrógeno ha requerido del uso de diferentes técnicas instrumentales para determinar propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados, así como identificar y cuantificar las diferentes especies que componen el medio de reacción y su carbón orgánico total. A continuación se explican en detalle estas técnicas, primero las que se han empleado en la caracterización de los catalizadores y, segundo, las que fueron utilizadas en las muestras de reacción.

2.4.1 Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 2-4 se resumen todas las técnicas utilizadas para poder caracterizar los catalizadores y el lugar en el que fueron realizadas.

Tabla 2-4. Técnicas analíticas empleadas para la caracterización de los materiales carbonosos preparados.

Técnica analítica	Objetivo	Laboratorio
Adsorción/desorción de N ₂	Determinación de las isotermas de adsorción y desorción del nitrógeno Superficie específica	LIQ* (UAM)
AE: Análisis elemental (C,H,N,S)	Cuantificación de la composición química elemental (C,H,N,S)	SIIdI (UAM)
ICP-MS: Espectrometría de	Cuantificación del contenido en B	SIIdI (UAM)

Técnica analítica	Objetivo	Laboratorio
masas con plasma de acoplamiento inductivo	y P	
XPS: Espectroscopia electrónica de rayos X	Determinación de la concentración y naturaleza de los grupos superficiales	SCAI (UMA)
Valoraciones con HCl y NaOH	Determinación de centros ácidos y básicos de la superficie	LIQ* (UAM)
Determinación PZC	Determinación del potencial Z o punto de carga cero	LIQ* (UAM) y LCM (IPB)
CV: Voltamperometrías cíclicas	Caracterización electroquímica	LIQ* (UAM)
TGA: Análisis termogravimétrico	Cuantificación de la cantidad de masa pérdida de los materiales usados en <i>CWPO</i>	LIQ* (UAM)

* LIQ = Laboratorios de Ingeniería química.

2.4.1.1 Adsorción/desorción de N₂

La estructura porosa de los materiales preparados se ha analizado a partir de las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, en las que se cuantifica el volumen de N₂ adsorbido a diferentes presiones relativas (relación entre la presión absoluta y la presión de saturación) a una temperatura constante (77 K). Estas isotermas se obtuvieron en un equipo *Micrometrics Tristar 3000*. Previo al análisis, las muestras (0,1 g) fueron desgasificadas durante 16 horas a 160 °C y una presión residual de 0,001 Torr. A partir de los datos obtenidos del ciclo de adsorción y desorción se determinó la superficie BET de los materiales aplicando la ecuación desarrollada por *Brunauer, Emmett y Teller* (Ecuación [2.1]).

$$\frac{P/P_0}{V \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [2.1]$$

2.4.1.2 Análisis elemental (AE-C,H,N,S)

Esta técnica permite cuantificar el carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre porcentual de una muestra mediante su oxidación total por una combustión instantánea y completa. El analizador utilizado fue un LECO CHNS-932 acoplado

a una microbalanza, cuya resolución es de 0,1 µg y con rango de pesada de hasta 5,1 g. La combustión de las muestras en condiciones óptimas (T=950-1.100°C, atmósfera de oxígeno puro) permite convertir los elementos antes mencionados en gases simples (CO₂, N₂, H₂O y SO₂). Éstos son arrastrados por un gas portador (He) hasta unos sensores individuales y selectivos para CO₂, H₂O y SO₂ por celdas de infrarrojos. Estos gases, posteriormente, son eliminados para poder medir el nitrógeno por termoconductividad diferencial.

2.4.1.3 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

El contenido en fósforo y boro de los catalizadores dopados se determinó mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo, con detector de masas (ICP - MS) ICP-MS NexION 300XX de *Perkin-Elmer*. Se trata de una técnica de análisis que permite determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones desde porcentaje en peso hasta partes por millón. La técnica se basa en la excitación de un electrón, mediante un gas plasmógeno (Ar), desde su estado fundamental hasta un nivel energético superior, debida a la absorción de radiación electromagnética. El átomo así excitado vuelve nuevamente a su estado fundamental emitiendo radiación cuya energía es característica de cada elemento en particular, lo que permite detectar simultáneamente diferentes elementos, y cuya intensidad es proporcional a la cantidad de dicho elemento en la muestra analizada. Para llevar a cabo el análisis es necesario disolver completamente la muestra para lo que se utiliza un protocolo específico basado en agua regia y su digestión por horno microondas.

2.4.1.4 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de análisis químico englobadas bajo el nombre de *ESCA* (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) que permite determinar la composición atómica superficial de una muestra sólida y el estado de oxidación de sus elementos (a excepción del hidrógeno). El análisis se basa en el efecto fotoeléctrico, de forma que al irradiar una muestra con fotones de energía superior a la energía de ligadura de los electrones de sus átomos, tiene lugar la emisión de esos electrones con una energía cinética igual a la diferencia de energía entre el

fotón y la energía de ligadura del electrón. Sólo los electrones generados a unos pocos nanómetros de la superficie pueden ser emitidos desde el sólido, de forma que, sólo los electrones correspondientes a los compuestos superficiales pueden ser emitidos. Esta técnica es especialmente sensible para análisis químico superficial, proporcionando información química de las 5 - 10 primeras capas atómicas del sólido. Las variaciones de energía de enlace de un elemento, respecto a su estado no combinado, se deben a las diferencias en el potencial químico y en la polaridad de los compuestos, por lo que pueden usarse para identificar el estado químico de los elementos analizados, dado que cada elemento tiene un conjunto de energías de enlace características [306, 307]. En este trabajo se ha empleado la técnica XPS para determinar el grado de oxidación de los negros de humo en la superficie, la cantidad del elemento dopado en la superficie del catalizador y estudiar el tipo de grupo superficial formado por los heteroátomos.

Los espectros fotoelectrónicos se obtuvieron utilizando un espectrómetro *Physical Electronics*, modelo ESCA 5701, equipado con un analizador hemisférico y operando con una fuente de rayos X no monocromática. Para todas las muestras se realizó un primer barrido desde 1500.0 eV de energía de ligadura hasta 0,4 eV como análisis cualitativo o semicuantitativo. Tras eso se realizó un análisis cuantitativo en el espectro de energías de ligadura de los elementos que componían las muestras: C1s (200-300 eV), O1s (525-545 eV), N1s (394-414 eV), B1s (185-205 eV), P2p (127-147 eV). El factor de sensibilidad de los elementos ha sido de 7,439 (C1s), 18,619 (O1s), 12,215 (N1s), 11,94 (P2p) y 3,949 (B1s). La deconvolución de los espectrogramas se realizó mediante el software "*Multipak v8.2b*".

2.4.1.5 Valoraciones ácido-base

El método utilizado para determinar la cantidad de centros ácidos y básicos totales presentes en los catalizadores ha sido el que emplearon *Ribeiro et al.* [222]. Los centros ácidos de los materiales fueron medidos mediante la preparación de una disolución 0,02 M de NaOH, a la que se adicionó 0,2 g de catalizador por 25 mL de la disolución. La suspensión formada se dejó en agitación continua durante 48 h a temperatura ambiente y, posteriormente esa suspensión, fue filtrada para retirar el catalizador y realizar una revaloración de la disolución filtrada con otra 0,02 M de HCl. La cantidad inicial de centros ácidos se calculó a partir de la diferencia

entre la concentración inicial de NaOH en la suspensión y la cantidad determinada por valoración, entre la cantidad de muestra añadida a la suspensión. La concentración de centros básicos totales en la superficie del material se determinó de la misma forma, invirtiendo las soluciones utilizadas. Es decir, la suspensión del catalizador fue preparada con una disolución de HCl y se realizó una retrovaloración tras las 48 h en agitación con NaOH. En ambos casos se utilizó la fenolftaleína como indicador en la valoración.

2.4.1.6 Determinación del PZC

El punto de carga cero o el potencial Z (PZC) de los catalizadores se determinó siguiendo la metodología empleada por *Ribeiro et al.* [222]. Para ello, se prepararon disoluciones con pH inicial diferente (2-12), usando HCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) o NaOH ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) en 50 ml de NaCl ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizado como electrolito. Sobre estas disoluciones se dispersaron 0,15 g del catalizador y tras 24 h de agitación continua a temperatura ambiente se midió el pH final. El PZC fue determinado entonces a partir de la intersección entre la curva formada por las medidas de pH final respecto al pH inicial con la recta $\text{pH final} = \text{pH inicial}$.

2.4.1.7 Voltamperometrías cíclicas (CV)

La voltamperometría cíclica es un método que se basa en aplicar un voltaje lineal, denominado barrido de potencial, mientras se mide la intensidad de corriente frente a ese potencial aplicado. Este barrido se realiza tanto en sentido directo como inverso entre los límites de estabilidad del electrolito. El resultado es la representación de la corriente frente al potencial que da lugar a un voltagrama cíclico característico del electrolito empleado y de los electrodos empleados. Esta técnica permite determinar la carga coulombica y la intensidad de corriente de intercambio electrónico de los catalizadores (velocidad de transferencia de electrones entre el material y una solución electrolítica) [203]. Éstas medidas se han realizado a temperatura y presión ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos con un potenciostato controlado por ordenador (*Autolab PGSTAT 302, Eco Chemie*). Como electrodo de trabajo se ha empleado un electrodo de carbón vítreo de 33 mm de diámetro. El electrodo de trabajo permite medir el flujo de electrones entre el medio y el catalizador. Para equilibrar la corriente observada en

el electrodo de trabajo se utilizó un electrodo auxiliar de oro y, como referencia se empleó un electrodo de Ag/AgCl con el fin controlar el potencial del electrodo de trabajo.

Los análisis se realizaron en dos medios distintos para cada catalizador. Uno fue el fondo, en el que se empleó HCl (pH = 3,5) como electrolito y el otro, con la misma concentración de electrolito, tenía la cantidad necesaria de H₂O₂ (25 g/L) para determinar el comportamiento electroquímico de los catalizadores en presencia de éste oxidante. La disolución de trabajo se desoxigenó durante 20 min con el paso de una corriente continua de nitrógeno. Las muestras de catalizador a analizar fueron depositadas en el electrodo de trabajo como una tinta. Ésta se preparó a partir de 6 mg de los catalizadores que se dispersaron en 730 µL de agua Milli-Q con agitación por ultrasonidos (*Hyelscher, UP50H*) para obtener una suspensión homogénea. Entonces 10 µL de esta suspensión fueron depositadas cuidadosamente en el electrodo y se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 h. Este método de fijación del catalizador dio lugar a electrodos con una capa uniforme en su superficie. Seguidamente se procedió al ensayo en atmosfera de nitrógeno con un rango de potencial entre 0,6 y 1,0 V, y a una velocidad de barrido de 10 mV/s. A partir de los resultados obtenidos en estas condiciones se calculó la carga coulombica (CC) de los catalizadores utilizados en esta tesis, como el área alojada entre los ciclos de oxidación y reducción. Los electrodos de trabajo preparados han sido analizados también en presencia de peróxido de hidrógeno. En estas condiciones se determinó el potencial de circuito abierto (E_{ocp}) y la corriente de intercambio electrónico (I_0), parámetros obtenidos a partir de la Ecuación de *Tafel* [2.2].

$$(E - E_{ocp}) = m + b \cdot \log(I) \quad [2.2]$$

2.4.1.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

Esta técnica permite medir el peso y las variaciones en éste de una muestra (catalizador) con la temperatura y/o el tiempo de permanencia de la muestra en una atmosfera controlada. En este trabajo, se han realizado análisis de TGA en atmosfera inerte para observar las diferencias de peso en el catalizador recuperado del proceso de *CWPO* de fenol. Esta medida permite determinar qué cantidad de

fenol o productos de reacción pueden permanecer adsorbidos en su superficie. El equipo empleado en estos análisis fue una termobalanza *Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e* y el rango de temperaturas fue de 50 a 900 °C (10 °C/min).

2.4.2 Caracterización de la fase líquida

El análisis de las muestras líquidas de reacción se ha realizado por colorimetría, cromatografía líquida de alta resolución (*HPLC*), cromatografía iónica (*IC*) y mediante un analizador de COT. La primera técnica (colorimetría) ha sido empleada para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno mediante el uso de un colorante y un espectrofotómetro. Las técnicas cromatográficas han permitido cuantificar la concentración de los contaminantes modelo empleados en esta Tesis doctoral (fenol y 4-nitrofenol), además de sus primeros intermedios de oxidación, dihidroxibencenos, 1,4-benzoquinona y 4-nitrocatecol. Por último se ha determinado la concentración del carbono orgánico total (COT) mediante un analizador específico para poder calcular el grado de mineralización de las muestras de reacción.

A continuación se explican en detalle los equipos y las técnicas analíticas empleadas para el análisis de las muestras de la fase líquida de los experimentos de *CWPO* realizados.

2.4.2.1 Colorimetría mediante espectrofotómetro

La concentración del peróxido de hidrógeno se cuantificó mediante el método colorimétrico estándar con oxisulfato de titanio, TiOSO_4 [308]. Este método se basa en la reacción del oxisulfato de titanio con el peróxido de hidrógeno presente en la disolución para dar lugar a un complejo de color amarillo, cuya máxima absorbancia se encuentra a una longitud de onda de 410 nm. El procedimiento seguido para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución en las muestras de reacción consistió en añadir 0,5 mL de muestra a un vial con 4,5 mL de agua destilada y 0,5 mL de oxisulfato de titanio (99 %). Inmediatamente después, la muestra así preparada fue medida en un espectrofotómetro UV - VIS

modelo UV - 1603 de *Shimadzu*, determinando la absorbancia de la muestra a 410 nm.

Las medidas realizadas por este método pueden verse alteradas en el caso de muestras que presenten color amarillento, en cuyo caso fue necesario realizar un blanco previo en ausencia de TiOSO_4 para las reacciones realizadas con fenol. En el caso del 4-NP, dado que este compuesto se usa como indicador de color amarillo en volumetrías ácido-base, el procedimiento utilizado fue ligeramente modificado. Así pues, se añadió una disolución de H_2SO_4 a la muestra para asegurar un pH bajo, de forma que la muestra fuera totalmente transparente. En esta situación, los volúmenes añadidos para el análisis en orden de adición fueron 1 mL de H_2SO_4 1M, 0,1 mL de TiOSO_4 y 1 mL de muestra diluida. Después eran enrasados hasta 25 mL con agua desionizada e inmediatamente analizados por espectrofotometría.

2.4.2.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía líquida de alta resolución ha sido empleada para determinar y cuantificar los compuestos presentes en el medio de reacción de la oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno de fenol y de 4-nitrofenol. En los ensayos de oxidación de fenol se empleó para determinar la concentración de éste y de algunos de sus productos de reacción: resorcinol (RS), catecol (CTL), hidroquinona (HQ) y 1,4-benzoquinona (BQ). Para la separación de estos compuestos, se empleó una columna C-18 (*FORTIS* 150x4,6 mm con 5 μm de tamaño de partícula) como fase estacionaria y 1,3 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ de disolución 4 mM de H_2SO_4 en agua desionizada como fase móvil. La correcta identificación de los picos fue posible con un detector *DAD* (*Diode Array Detector*) modelo *Pro Star 240* (*Varian*) que permite registrar el espectro de absorbancia de los compuestos fijado entre 190 y 400 nm. La cuantificación de los compuestos se ha realizado mediante la relación entre el área del pico y la concentración del compuesto, que se obtuvo mediante previa calibración con disoluciones estándar de analito. Para fenol, RS, CTL e HQ, el área de pico era determinada mediante la integración de la señal a 210 nm. Sin embargo, la BQ presenta un espectro de absorción muy característico y su concentración era determinada a una longitud de 246 nm.

Las muestras procedentes de los experimentos de oxidación húmeda de 4-NP realizados fueron analizadas en otro sistema *HPLC* (*Jasco*), con un detector

UV-Vis (UV-2075 Plus). Se utilizaron dos métodos de análisis para la determinación, por una parte, de 4-NP e intermedios cíclicos de oxidación (HQ, BQ, 4-nitrocatecol (4-NC), CTL y fenol) y, por otra, para realizar un análisis cualitativo o semicuantitativo de los ácidos orgánicos generados. En el análisis de los primeros se empleó, una columna cromatográfica empleada fue similar a la anterior, columna *Kromasil* 100-5-C18 (15 cm × 4.6 mm; 5 μm de tamaño de partícula) y la fase móvil estaba compuesta por una mezcla de dos soluciones, A y B (40:60) compuesta por ácido acético (3%) y acetonitrilo (1%) en metanol (A); y ácido acético (3%) en agua desionizada (B). los compuestos fueron medidos a una longitud de onda de 277 nm.

La formación y evolución de los ácidos orgánicos formados en las reacciones de oxidación de 4-NP se siguió usando una columna *YMC – Triart* C18 (25 cm × 4,6 mm; 5 μm de tamaño de partícula). La fase móvil compuesta por 1 % de ácido sulfúrico en agua desionizada (A) y acetonitrilo (B) en una relación A:B de 95:5 circulaba a un caudal de 0,6 mL/min por el sistema. La longitud de onda utilizada en este caso fue de 210 nm, de forma que podía identificarse ácido nítrico, fórmico, acético, oxálico, malónico, maleico y málico.

2.4.2.3 Cromatografía iónica (IC)

Los ácidos de cadena corta formados en reacción fueron cuantificados mediante cromatografía iónica con supresión, modelo 790 *Personal IC*, *Metrohm*, empleando una columna *Metrosep A Supp 5* como fase estacionaria y como fase móvil 0,7 mL min⁻¹ de una disolución tampón de NaHCO₃ y Na₂CO₃, con concentraciones 1,0 mM y 3,2 mM, respectivamente. La detección de compuestos como ácido oxálico (OXA), fumárico (FUM), acético (ACE), fórmico (FORM), maleico (MALE) y malónico (MALO) se realizó, en base a sus tiempos de retención, mediante medidas de conductividad, de forma que la concentración se determinó mediante previo calibrado, teniendo en cuenta la relación entre el área del pico en la señal del cromatograma y la concentración.

2.4.2.4 Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

La concentración de carbono orgánico total (COT) fue determinada por la diferencia entre el carbono total y el carbono inorgánico cuantificados mediante un Analizador de Carbono *TOC - Vcsh*, de Shimadzu. La primera medida se obtiene mediante una oxidación de la muestra con aire a 680 °C en un reactor de cuarzo en presencia de catalizador de Pt/Al₂O₃. El CO₂ formado en el proceso es cuantificado mediante un detector de infrarrojo. Por otro lado, el carbono inorgánico se determina por inyección de una nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual es acidificada con ácido fosfórico al 25%. En estas condiciones, el carbono inorgánico debido a los carbonatos o bicarbonatos, se transforma en CO₂, cuya concentración es de nuevo analizada en el detector de infrarrojo.

2.5 Métodos de cálculo

La Tesis contiene un exhaustivo trabajo en el desarrollo y la aplicación de un modelo cinético que reúne la obtención de un sistema de ecuaciones cinéticas ajustadas a los datos experimentales obtenidos en los ensayos de la *CWPO* de fenol y 4-nitrofenol. Con el fin de adquirir un conjunto de ecuaciones cinéticas capaces de simular de forma aceptable la oxidación de esos contaminantes se han ido discriminando modelos en base a los parámetros de ajuste. Con esto, se han ajustado las ecuaciones cinéticas para describir las velocidades de aparición y desaparición del oxidante (H₂O₂), las diferentes especies orgánicas identificadas en el medio y el carbono orgánico total (COT). Además, se ha realizado el cálculo de la concentración de éste y la demanda teórica de oxígeno (DTeO) a partir de las concentraciones de las diferentes especies orgánicas en el medio de reacción. A continuación, se detalla el procedimiento matemático y estadístico desarrollado en el modelo cinético, el cálculo teórico de la concentración de COT y DTeO de un agua residual y el que se ha aplicado a los diseños estadísticos de experimentos.

2.5.1 Discriminación de ecuaciones cinéticas mediante análisis de varianza

Las ecuaciones cinéticas que se proponen en esta Tesis para simular la concentración del peróxido de hidrógeno, fenoles, intermedios y productos de su oxidación, además del carbono orgánico total, han sido ajustadas a los datos

experimentales de los ensayos de oxidación aplicando optimización no lineal con métodos numéricos iterativos (*Generalized Reduced Gradient – GRG – algorithm*). La función objetivo del método no lineal fue la suma de residuos al cuadrado total (S.C.T) de la ecuación a ajustar y el objetivo del método minimizar su valor. Las constantes cinéticas, así como la selectividad de las especies oxidadas hacia otros compuestos fueron los parámetros a los que el algoritmo asignaba diferentes valores para llegar a la solución óptima. Por otro lado, en cada caso se usaron restricciones de valor mínimo y máximo de cada uno de estos parámetros de forma que se cedía al algoritmo el dominio de posibles soluciones para cada problema de optimización. El valor mínimo y máximo de la selectividad de cada compuesto fueron definidas entre el 0 y el 100 %, de forma que nunca pudiera producirse un valor negativo de los intermedios o productos de reacción; ni tampoco pudiera generarse más de lo que la estequiometría de la reacción y/o el balance elemental del proceso permitieran. El valor mínimo de las constantes cinéticas fue fijado en cero y su valor máximo fue necesario iterarlo de forma manual conforme los resultados del ajuste. Definido el método de optimización, se empleó un algoritmo de cálculo numérico para problemas no lineales (GRG) con una convergencia de 0,000001, inicio múltiple, con un tamaño de población de 400 y valores de inicio aleatorios. Tras obtener la solución óptima del ajuste, las diferentes ecuaciones cinéticas propuestas para un compuesto ha sido contrastada o discriminada respecto a otras comparando ciertos parámetros estadísticos resultantes del análisis de varianza de las diferentes regresiones realizadas.

La tabla ANOVA de cada ajuste se ha determinado calculando cada parámetro (g.l. = grados de libertad; S.C. = suma de cuadrados; M.C. = media cuadrática) como se indica en la Tabla 2-5, (t = parámetros ajustados; n = número de observaciones o tamaño de la población; \hat{y}_i = valor simulado por la ecuación ajustada; \bar{y} = media de los valores experimentales; y_i = valor experimental; y F = razón de Fisher).

Determinando el valor del estadístico de contraste, F en este caso, se compara el valor con el de F significado y si es superior no permite rechazar la hipótesis nula y la ecuación se ajusta a los datos experimentales. El valor significativo de F o su valor crítico se obtiene a partir de la distribución F de Fisher que depende tanto de los grados de libertad de la ecuación o modelo ($t - 1$), de los del residuo ($n - t$) y del nivel de significación (α) al que se le asignó el valor común

de 0,05. En este trabajo se aprobó las ecuaciones cinéticas propuestas como válidas mediante el valor crítico de F y, posteriormente, se discriminaron esas ecuaciones entre sí comparando el valor de F asignada a cada ajuste, o en su defecto otros parámetros del ajuste. De esta forma, la ecuación cinética discriminada mediante el análisis de varianza fue aquella que adquiría un mayor valor de estadístico de contraste utilizado, F y/o menor S.C.R. El coeficiente de determinación (R^2) de las regresiones realizadas también fue calculado.

Tabla 2-5. Tabla ANOVA.

Fuente	g.l.	S.C.	M.C.	F de Fisher
Ecuación	$t - 1$	$S.C.E = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$M.C.E = \frac{S.C.E}{t - 1}$	$F = \frac{M.C.m}{M.C.r}$
Residual	$n - t$	$S.C.R = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$M.C.R = \frac{S.C.R}{n - t}$	
TOTAL	$n - 1$	$S.C.T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$		

2.5.2 Calculo de COT y DTeO

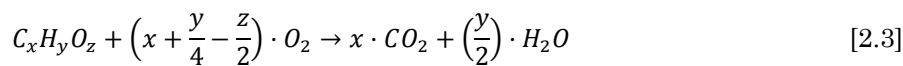
La concentración del carbono orgánico total de las muestras de las reacciones de oxidación se ha determinado de forma analítica mediante un analizador, como se detalló anteriormente. Sin embargo, para evaluar la existencia de especies orgánicas no identificadas en el medio, o para simular el propio COT a partir de la concentración descrita por las ecuaciones cinéticas ajustadas a las diferentes especies orgánicas, se calculó la concentración de COT a partir de los compuestos identificados y cuantificados mediante *HPLC* e *IC*. A partir de la fórmula molecular de cada una de estos compuestos identificados y su concentración en el medio es posible conocer la concentración molar o másica de COT como mg de carbono orgánico por mg de compuesto (Tabla 2-6).

La demanda teórica de oxígeno (DTeO) se puede determinar a partir de la relación estequiométrica entre el oxígeno y la especie a oxidar según la reacciones

de oxidación de este compuesto. Estas se recogen también en la Tabla 2-6, así como los mg de DTeO correspondientes a cada una de esas especies.

Tabla 2-6. Contribución a la DTeO y al COT del medio de reacción de cada una de las especies identificadas en la CWPO de fenol.

Especie	Reacción de oxidación	mgC/mg	mgDTeO/mg
Fenol (C ₆ H ₆ O)	C ₆ H ₆ O + 7 · O ₂ → 6 · CO ₂ + 3 · H ₂ O	0,76	2,38
HQ (C ₆ H ₆ O ₂)	C ₆ H ₆ O ₂ + 6,5 · O ₂ → 6 · CO ₂ + 3 · H ₂ O	0,65	1,89
CTL (C ₆ H ₆ O ₂)	C ₆ H ₆ O ₂ + 6,5 · O ₂ → 6 · CO ₂ + 3 · H ₂ O	0,65	1,89
RS (C ₆ H ₆ O ₂)	C ₆ H ₆ O ₂ + 6,5 · O ₂ → 6 · CO ₂ + 3 · H ₂ O	0,65	1,89
BQ (C ₆ H ₄ O ₂)	C ₆ H ₄ O ₂ + 6 · O ₂ → 6 · CO ₂ + 2 · H ₂ O	0,67	1,63
MALE (C ₄ H ₄ O ₄)	C ₄ H ₄ O ₄ + 3 · O ₂ → 4 · CO ₂ + 2 · H ₂ O	0,48	0,83
FUM (C ₃ H ₃ O ₄)	C ₃ H ₃ O ₄ + 0,75 · O ₂ → 3 · CO ₂ + 3 · ½ · H ₂ O	0,35	0,62
MALO (C ₃ H ₃ O ₄)	C ₃ H ₃ O ₄ + 0,75 · O ₂ → 3 · CO ₂ + 3 · ½ · H ₂ O	0,35	0,62
OXA (C ₂ H ₂ O ₄)	C ₂ H ₂ O ₄ + 0,5 · O ₂ → 2 · CO ₂ + H ₂ O	0,27	0,18
ACE (C ₂ H ₄ O ₂)	C ₂ H ₄ O ₂ + O ₂ → 2 · CO ₂ + 2 · H ₂ O	0,40	1,07
FORM (CH ₂ O ₂)	CH ₂ O ₂ + 0,5 · O ₂ → CO ₂ + H ₂ O	0,26	0,35



2.5.3 *Diseño estadístico de Experimentos (DoE)*

El *DoE* en esta Tesis doctoral ha sido aplicado para diseñar un número de casos en la simulación tal que con el mínimo número de estos se pudiera estudiar los efectos de diferentes factores (x_1, x_2, \dots) en respuestas del sistema (y_1, y_2, \dots) y que éstas fueran optimizadas en función de estos factores. Para ello, se ha aplicado la metodología de superficies de respuesta, ajustando éstas a modelos de orden 2, como el que se presentó en el Capítulo 1, Ecuación [1.6] y que, a modo de ejemplo, se presenta para dos factores, *i.e.*, $k = 2$, (Ecuación [2.4]). El ajuste ha sido respaldado por el análisis de varianza (Tabla 2-5) y el coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{\text{ajust.}}$). Estas ecuaciones son ajustadas asignando a las variables independientes sus valores codificados, *i.e.*, de -1 a 1 o más según el *DoE* aplicado. Esto significa que si el primer factor es la temperatura y se desea modificarlo entre 25 y 80 °C los límites máximos codificados, *e.g.* -1 y 1, se corresponden a esas temperaturas respectivamente y en el modelo ajustado se debe sustituir ese valor codificado. El valor codificado de los factores que se extraiga de la optimización de

una respuesta, $y_{\text{óptima}}$, podrá ser transformado a su valor real a través de la interpolación entre los límites mínimos y máximos entre los valores codificados y reales.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{11} \cdot x_1^2 + \beta_{22} \cdot x_2^2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \varepsilon \quad [2.4]$$

2.6 Simulación del proceso CWPO

La simulación del proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno de fenol se ha llevado a cabo con software *AspenTech* (*ASPEN Plus* y *HYSYS*, versión 8.4). Primero se realizó la construcción de un modelo termodinámico capaz de reproducir fiablemente los equilibrios de fase de los compuestos o de generar valores aceptables de diferentes propiedades termodinámicas de éstos (entalpías de formación, entalpía de mezcla, presión de vapor, equilibrio líquido-vapor de cada compuesto con la especie mayoritaria – el agua –). Este modelo termodinámico se creó con el software *ASPEN Plus* y, tras eso se simuló en el mismo software o se exportó el modelo termodinámico ajustado a *Aspen HYSYS*.

2.6.1 Desarrollo del modelo termodinámico

Para poder realizar la simulación con el software de *AspenTech*, se determinó previamente un modelo termodinámico adecuado al sistema de estudio, de forma que estuvieran dispuestas las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto y de las mezclas de los compuestos que conforman el sistema. Estas propiedades se requieren, por supuesto en las condiciones en las que se ha trabajado hasta ahora (50-130 °C y 4 bar). De acuerdo con esto, se ha evaluado los equilibrios de fase en el sistema del contaminante modelo, el H_2O_2 , de cada intermedio cíclico y ácido con el agua. Debido a las bajas concentraciones de los reactivos utilizadas se ha estudiado por separado un equilibrio de fase binario compuesto únicamente por cada uno de esos compuestos y por el agua.

El problema resulta complicado si todos los equilibrios considerados tienen que resolverse simultáneamente y utilizando los modelos implementados en los

simuladores de proceso. Debe tenerse en cuenta que estos modelos suelen ser de aplicación general y que muy excepcionalmente los simuladores comerciales de carácter generalista incorporan ecuaciones empíricas o modelos muy específicos en sus sistemas de propiedades. El modelo termodinámico se ha construido en *ASPEN Plus* y la simulación de proceso ha sido realizada en el mismo programa y *ASPEN HYSYS* integrando el modelo termodinámico mediante la herramienta *Aspen Properties*. *ASPEN Plus* contiene la mayoría de los parámetros binarios e individuales necesarios para los diferentes modelos termodinámicos empleados en el estudio de cada compuesto. Sin embargo, con el fin de mejorar la evaluación y la calidad de las estimaciones del simulador, al modelo final se ha llegado realizando regresiones en *ASPEN Plus* con datos experimentales procedente de diferentes bibliografías y determinando de nuevo los parámetros binarios del modelo termodinámico escogido (*UNIQUAC*). Gran parte de esta información fue obtenida mediante el acceso desarrollado en *ASPEN Plus* (a partir de la versión 7.0 de la suite *Aspen ONE*) a las bases de datos del National Institute of Standards and Technology (NIST) de los EEUU, mediante la herramienta computacional denominada Thermo Data Engine (TDE), que constituye la primera implementación completa del sistema *Dynamic Data Evaluation* desarrollada por *Frenkel et al.* [309] del *Thermodynamics Research Center (TRC)*, perteneciente al NIST. Los datos ELL de fenol-agua de la base de datos del NIST a las que accede el software de *AspenTech* asciende hasta 77 diagramas de equilibrio isoterms, isobáricos o en otras condiciones. Para el ELV del mismo sistema se puede acceder a 44 diagramas, para la mezcla binaria entre ácido acético y agua, alcanza 169 diagramas de ELV; y para el sistema bifásico compuesto por ácido fórmico y agua, un total de 89 diagramas de ELV. Considerando el exceso de datos en cada caso se realizó una criba comprobando varias de las publicaciones que ofrecía la base de datos, escogiendo aquellas con más datos y eliminando diagramas de equilibrio con datos redundantes. En la Tabla 2-7 se encuentran las publicaciones escogidas para la parametrización del modelo *UNIQUAC* de estos sistemas bifásicos y se muestra el intervalo de condiciones de aplicación de los equilibrios líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV) escogidos y empleados para los diferentes ajustes. Para el sistema resorcinol-agua sólo se ha encontrado una publicación con valores del ELV. Sin embargo, para los otros dos dihidroxibencenos (hidroquinona y catecol, HQ y CTL, respectivamente) y el ácido maleico no se han conseguido encontrar valores de ELV. No obstante, la base de datos dispone de otros datos que se han empleado

para la parametrización del modelo UNIQUAC, como son datos de densidad, tensión superficial y viscosidad para los tres y, además, otras propiedades termodinámicas que estaban disponibles para alguno de los tres compuestos. Los compuestos: 1,4-benzoquinona (BQ), ácido fumárico (FUM), ácido malónico (MALO) y ácido oxálico (OXA) están ausentes en el NIST y pese a los esfuerzos realizados por encontrar datos de propiedades físico-químicas de estos compuestos en otras publicaciones científicas, no se han encontrado datos al respecto. Para proceder con la simulación con estos compuestos, se han estimado sus propiedades por contribución de grupos en UNIFAC.

La necesidad de describir simultáneamente, en una simulación única y con un fin único todos los equilibrios involucrados en este proceso obliga también a emplear un modelo termodinámico único. Sin embargo, dada la enorme diferencia entre los equilibrios a describir, encontrar un modelo termodinámico que los describa razonablemente bien (con el menor margen de error posible) para las condiciones establecidas aquí resulta complejo. Los modelos evaluados fueron del tipo ecuación de estado y modelos de actividad. En el caso de los equilibrios G-L, adicionalmente, se consideró la posibilidad de definir a los gases O₂ y CO₂ como componentes Henry (según el formalismo utilizado en el sistema de propiedades del *ASPEN Plus* [310]).

Finalmente se adoptó como base el modelo UNIQUAC (Ecuaciones [2.5]-[2.15] de la Tabla 2-8), que calcula los coeficientes de actividad líquidos y se recomienda para sistemas químicos altamente no ideales y se puede utilizar para aplicaciones de ELV y ELL, como es este caso [332].

Las unidades de temperatura absolutas se asumen para los parámetros binarios a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , y d_{ij} , y pueden determinarse a partir del ELV y/o ELL mediante una regresión de datos con el propio *ASPEN Plus*. El sistema de propiedades físicas de *ASPEN Plus* cuenta con un gran número de parámetros incorporados para el modelo UNIQUAC. Los parámetros binarios que posee el *ASPEN Plus* proceden del Dortmund Databank, pero éste no diferencia entre unos datos u otros incluyendo datos que muchas veces son erróneos [333].

Tabla 2-7. Referencias bibliográficas y su intervalo de condiciones de aplicación que han sido utilizadas en la parametrización del modelo termodinámico para las mezclas binarias de cada compuesto con agua (X_i = fracción molar en la fase líquida del compuesto i).

Compuesto (i)	T (°C)	P (kPa)	X_i	Ref.
Fenol (ELL)	20-66	101,325	0,0166-0,0588	[311]
	-	101,325	0,755-0,5	[312]
	30-65	101,325	0,309-0,15	[313]
	0-68	101,325	0,37-0,099	[314]
H ₂ O ₂ (ELV)	44,5	3,656	0,514	[315]
	60	2,573-17,997	0,09-0,961	[315]
	60	2,346-17,997	0-0,910	[316]
	75	5,212-35,566	0-0,926	[316]
	75	5,696-35,566	0,074-0,960	[315]
	90	11,282-62,810	0,099-0,960	[315]
	105	55,111	0,499	[315]
O ₂ (ELV)	10,15-30,15	101	$3 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-5}$	[317]
	0-75,15	101	$3,95 \cdot 10^{-5}$ - $1,48 \cdot 10^{-5}$	[318]
	27,15	743-8708	$4,4 \cdot 10^{-4}$ - $1,71 \cdot 10^{-3}$	[319]
	287,93	11203-15317	$1,84 \cdot 10^{-3}$ - $6,19 \cdot 10^{-3}$	[320]
CO ₂ (ELV)	60,2	4058-9871	$9,6 \cdot 10^{-3}$ - $1,86 \cdot 10^{-2}$	[321]
	80,1	4296,5	$8,00 \cdot 10^{-3}$	[321]
	100,15	327,1-1935,1	$4,5 \cdot 10^{-4}$ - $3,28 \cdot 10^{-3}$	[322]
	120,15	591,6-1935,1	$7,1 \cdot 10^{-4}$ - $2,98 \cdot 10^{-3}$	[322]
	140,15	619,2-1799,8	$4,7 \cdot 10^{-4}$ - $2,58 \cdot 10^{-3}$	[322]
	160,15	832,7-1540,7	$3,9 \cdot 10^{-4}$ - $1,86 \cdot 10^{-3}$	[322]
	200,15	1832,8-2177,8	$5 \cdot 10^{-4}$ - $1,6 \cdot 10^{-3}$	[323]
	220,15	3009,3-3282,4	$1,96 \cdot 10^{-3}$ - $3,2 \cdot 10^{-3}$	[322]
RS (ELV)	0	0,570-0,590	0,020-0,098	
	15	1,570-1,680	0,020-0,116	
	18	1,970	0,075	[324]
	20	2,080-2,340	0,000-0,165	
	22	2,420-2,500	0,075-0,100	
	25	2,800-3,160	0,000-0,166	
ACE (ELV)	25	2,093-3,173	0,000-1,000	[325]
	298	1399,6-2778,6	0,000-1,000	[326]
	22-30	2,666	0,007-1,000	[327]
	243	3548,000	0,000-0,0160	[327]
FORM (ELV)	29	3,126-6,959	0,000-1,000	[328]
	80	37,144-52,062	0,000-0,963	[329]
	18-31	3,330	0,165-0,895	[330]
	134-144	313,300	0-1	[331]

Tabla 2-8. Modelo UNIQUAC (Ecuación [2.5] y desarrollo de cada término [2.6]-[2.15])

$\ln(\gamma_i) = \ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) - q'_i \cdot \ln(t'_i) - q'_i \cdot \frac{\sum_j \theta'_j \cdot \tau_{ij}}{t'_i} + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_i$ [2.5]	
$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_i x_i \cdot q_i}$ [2.6]	$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \cdot \ln(T) + d_{ij} \cdot T$ [2.7]
$\theta'_i = \frac{q'_i \cdot x_i}{\sum_i x_i \cdot q'_i}$ [2.8]	$a_{ij} \neq a_{ji}$ [2.9]
$\Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_i x_i \cdot r_i}$ [2.10]	$b_{ij} \neq b_{ji}$ [2.11]
$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) + 1 - r_i$ [2.12]	$c_{ij} \neq c_{ji}$ [2.13]
$t'_i = \sum_k \tau_{ik} \cdot \theta_k$ [2.14]	$d_{ij} \neq d_{ji}$ [2.15]

Los parámetros binarios obtenidos para cada mezcla de compuestos binarios (cada especie con agua que es el mayoritario) y, por consiguiente, los que completan el modelo termodinámico alcanzado y que va a ser utilizado en la simulación del proceso se recogen en la Tabla 2-9. El intervalo de temperaturas ha sido asignado por el programa, el usuario del software debe aplicar el software de forma adecuada, entendiendo que límites en las condiciones de operación son plausibles y cuando puede encontrarse el sistema en condiciones críticas o algún compuesto congelado o en estado sólido. En la simulación realizada para esta Tesis doctoral se ha realizado la simulación en condiciones de operación ubicadas en un intervalo de temperaturas y presiones entre 25 y 150 °C y 4 bar, respectivamente.

Tabla 2-9. Valor asignado a los parámetros binarios de cada compuesto con agua o el que se indique del modelo UNIQUAC para la simulación del proceso CWPO de fenol.

<i>i</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>a_{ji}</i>	<i>b_{ij}</i>	<i>b_{ji}</i>	T_{min} (K)	T_{max} (K)
CO₂	7,704327	1,592254	-6378,25760	-1816,906000	0,0000	810,930
O₂	0,000000	0,000000	-376,68790	255,000318	0,0000	1000,000
C₆H₆O	2,425187	-3,969134	-498,86604	696,592722	0,0000	1000,000
H₂O₂	0,513000	-0,340000	89,05450	147,824900	318,1500	363,150
HQ o BQ	-0,125420	1,050260	81,03470	-225,190000	280,5000	342,100
CTL	-1,220880	0,201203	348,27100	95,518500	295,7500	326,150
RS	-8,525242	2,302660	-10000,00000	-218,082000	0,0000	1000,000
MALE, MALO o FUM	1,536310	-1,965010	-18,26740	-2822,150000	278,1490	338,133
ACE o OXA	1,306828	0,046200	-768,98998	219,875521	0,0000	1000,000
FORM	0,465010	0,502277	-44,11186	71,727194	0,0000	1000,000
CO₂-O₂	1,463940	-8,299810	0,000000	0,000000	90,7700	110,460
O₂-N₂	-0,511115	1,068730	54,99840	-147,231000	64,8358	125,060

El peróxido de hidrógeno es un compuesto inestable cuya descomposición a oxígeno y a agua es favorable termodinámicamente en condiciones ambientes [279]. Su existencia se debe, por tanto, únicamente a que la cinética de esa descomposición es lenta [279]. Esto complica la simulación con este compuesto, pues es necesario considerar siempre que tiene lugar su descomposición y conocer su cinética a tener en cuenta para cualquier operación unitaria del proceso global donde pueda ser significativa. De hecho, no se han encontrado trabajos o publicaciones en las que se presenten simulación de procesos químicos en los que el peróxido de hidrógeno esté implicado. Para reproducir adecuadamente los resultados que pudieran tener lugar en un experimento con este compuesto, se ha realizado un estado del arte sobre los trabajos acerca de su estabilidad y su ELV con agua [279, 315, 316]. Así pues se ha considerado que efectivamente el peróxido de hidrógeno se evapora y puede encontrarse en la fase vapor, ya que existen procesos que utilizan el vapor de peróxido de hidrógeno (*VPH o VPHP, Vapor-Phase Hydrogen Peroxide*), e.g., para esterilizar o descontaminar superficies, equipos o instrumentos [334, 335]. No obstante, la cinética de descomposición térmica del peróxido de hidrógeno a agua y oxígeno varía en una fase u otra [280]. La complejidad que esto implica forzó a operar en el programa de simulación en condiciones de reacción, tales que el medio de reacción se encontrará continuamente en fase líquida. Para ello, se estudiaron los ELV de cada mezcla bifásica compuesta por cada especie con el agua y se fijaron condiciones de presión y temperatura, de tal forma que ningún compuesto se encontrará en fase líquida.

2.6.2 Descripción de la simulación

El esquema de proceso empleado en la simulación del proceso *CWPO* viene representado en la Figura 2-2. Algunas partes de este esquema fueron necesarias para programar adecuadamente el proceso de simulación sin errores o para poder manipular algunas variables del sistema propuestos en los *DoE*. Entre las limitaciones que presenta el software utilizado, se encuentra la capacidad de realizar un análisis de sensibilidad (*ASPEN Plus*) o estudio de casos (*Aspen HYSYS*) variando la composición de una corriente de entrada. No obstante, entre los factores que deseaban modificarse se encontraba la concentración del contaminante y la relación entre éste y el oxidante. Para poder modificar de forma fácil estas variables de concentración se propuso realizar la simulación con tres

corrientes puras de entrada (corrientes “FENOL”, “H₂O₂” y “H₂O”), aunque en la práctica se tuviera agua residual por un lado y peróxido de hidrógeno con agua por otro. De esta forma, se han manipulado el caudal de estas corrientes, para tener la concentración deseada en cada caso, y después se ha desechado un cierto porcentaje de la corriente (“SOBRANTE”), para que al sistema se introdujera siempre un mismo caudal (“ENTRADA”).

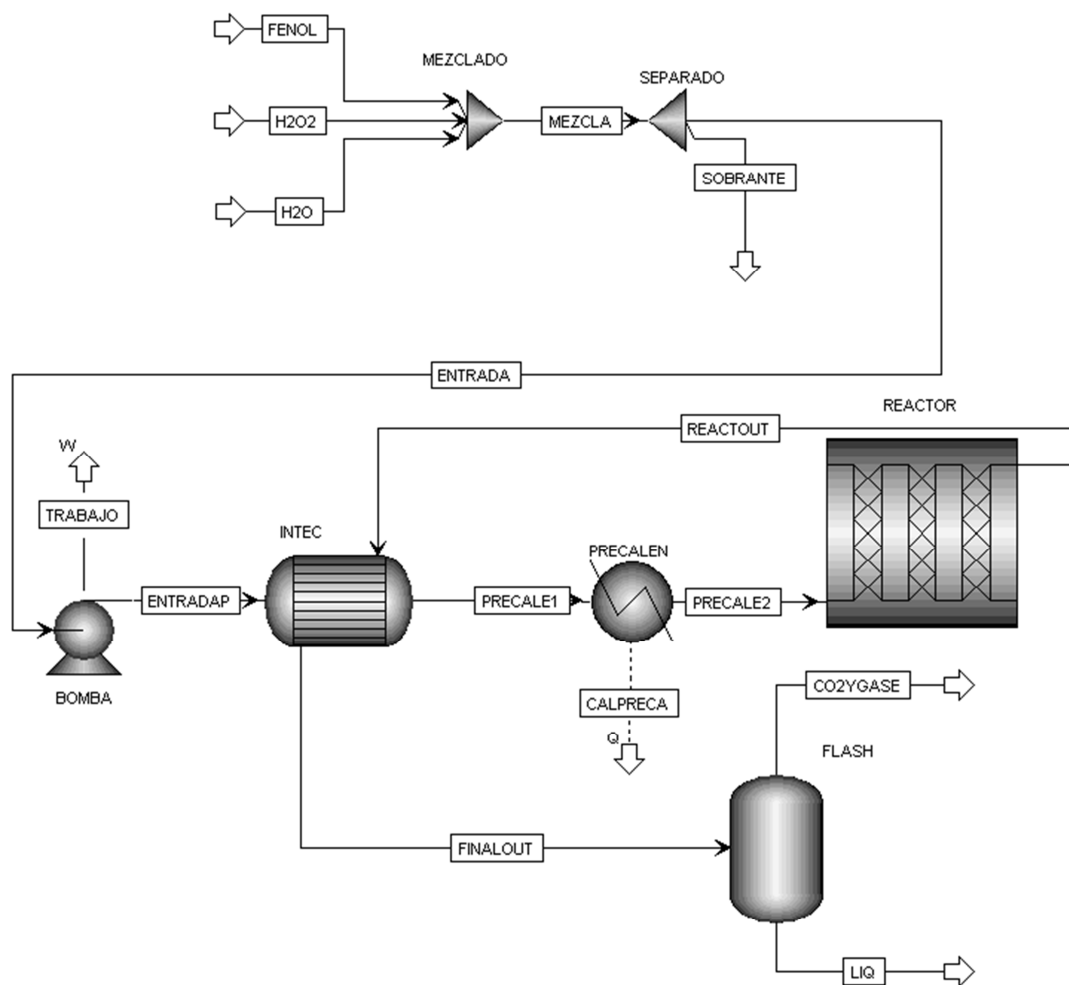
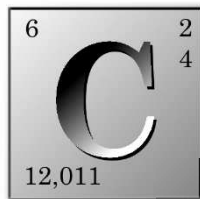
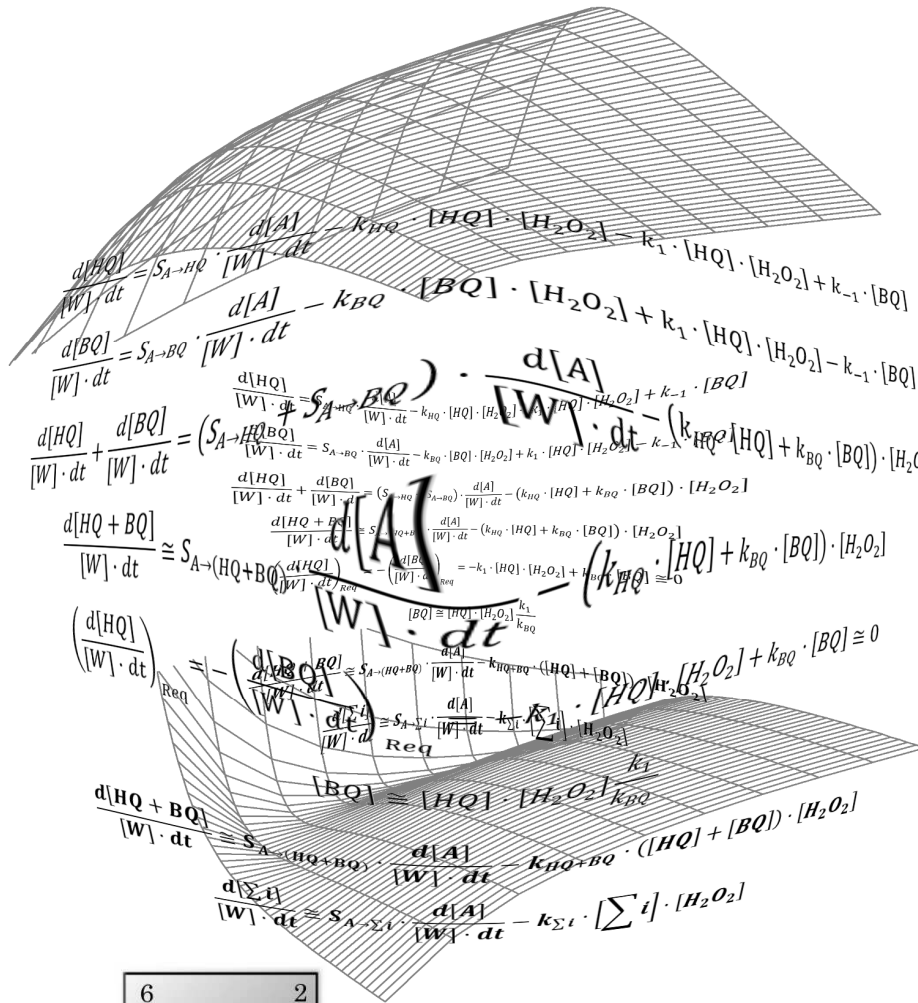


Figura 2-2. Esquema de proceso empleado en ASPEN Plus para la simulación del proceso CWPO.

Como base de cálculo se ha establecido un caudal de 5 kmol/h. Esto último es imprescindible en reactores cinéticos (mezcla perfecta o flujo pistón). Esta corriente (“ENTRADA”) atraviesa una bomba centrífuga para alcanzar la presión a la que va a tener lugar la reacción ($P = 4$ bar) (no se han considerado pérdidas de carga en este sistema) y, posteriormente el intercambiador de calor en

contracorriente, en el cual los reactivos son calentados con el calor residual de la corriente de salida del reactor. Tras esta etapa, la corriente "PRECALE1" es calentada de nuevo en el precalentador "PRECALEN" para alcanzar la temperatura de reacción deseada de cada caso de estudio impuesto previamente por los *DoE*. El objetivo de este estudio es que el calor desprendido o necesario en este precalentamiento sea nulo, de forma que el sistema sea "autotérmico", *i.e.*, que no sea necesario aportar energía calorífica al sistema de reacción, sino que el proceso *CWPO* pueda operar en continuo con el calor generado por la reacción exotérmica de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno y el resto de especies.

Tras el calentamiento de la corriente de entrada al reactor (PRECALE2), tiene lugar la reacción química correspondiente en el reactor (a modo ilustrativo, la Figura 2-2 contiene el esquema del reactor de flujo de pistón por defecto de *ASPEN Plus*), que opera en condiciones adiabáticas, con el fin de cuantificar el aumento de temperatura o el calor en la corriente de salida. La reacción química que tendrá lugar dependerá del reactor de estudio, en el caso del reactor Gibbs empleado en este trabajo, las reacciones vendrán definidas por la menor energía libre de Gibbs del sistema. Sin embargo, en los reactores cinéticos empleados (flujo pistón y mezcla perfecta), las reacciones químicas se han introducido manualmente en el programa de acuerdo a los resultados obtenidos en esta Tesis doctoral. Como consecuencia de las reacciones que tienen lugar, se forma una fase gas compuesto por O₂ y CO₂ (cuando se producen) o por el aumento de temperatura que da lugar vaporización de los compuestos más volátiles. Para simular el proceso sin problemas ha sido necesario evacuar esta fase (corriente "CO2YGASE") y considerar que en el intercambiador de calor sólo se ha aprovechado el calor de la fase líquida (corriente "LIQREAC"). La fase gas es eliminada del sistema en las mismas condiciones de presión en las que se opera (P = 4 bar) con el destilador "FLASH" (adiabático).



CAPITULO 3.

CWPO CON NEGRO DE HUMO

CAPITULO 3. CWPO CON NEGRO DE HUMO

Este capítulo se estudia el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno de fenol en condiciones de alta temperatura y presión, empleando un negro de humo comercial como catalizador. El negro de humo ha sido seleccionado en base a las conclusiones de una Tesis doctoral desarrollada en este mismo grupo de investigación [195]. De acuerdo con ese trabajo, el negro de humo usado mantiene su actividad en la oxidación húmeda catalítica de peróxido de hidrógeno en varios ciclos. Sin embargo, ésta actividad es moderada, frente a los catalizadores presentados en la literatura. En este capítulo se estudia la actividad catalítica del negro de humo, la influencia de las condiciones de operación (pH inicial, temperatura y concentración de catalizador) y se desarrolla un modelo cinético capaz de describir las velocidades de operación y desaparición de todos los compuestos implicados en el proceso *CWPO* de fenol.

3.1 Estudios previos

Con el objetivo de realizar un estudio completo del proceso se han establecido previamente unas condiciones de operación que permitan obtener resultados reproducibles. En este apartado inicial, se recoge la caracterización del catalizador y se evalúan las características del sistema de reacción, estableciendo unos valores

fijos para algunas condiciones de operación, como son el pH inicial y la velocidad de agitación del sistema.

3.1.1 Caracterización del negro de humo

El catalizador utilizado en los experimentos de *CWPO* de este capítulo ha sido un negro de humo comercial activado tras un primer uso en la *CWPO* de fenol [193]. El material ha sido caracterizado antes y después de esta activación. La superficie BET (S_{BET}), el porcentaje de centros ácidos (C.A.), básicos (C.B.), el punto de carga cero (PZC) y composición química elemental del negro de humo original (NH) y activado tras ser usado en el proceso de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno (A-NH) se recogen en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1. Superficie BET, porcentaje de centros ácidos (C.A.) y básicos (C.B.), PZC y composición química elemental de los materiales preparados.

Catal.	S_{BET} (m ² /g)	C.A. (%)	C.B. (%)	PZC	C (%)	H (%)	N (%)
NH	73	80	20	6,4	98,0	0,04	0,04
A-NH	66	83	17	6,2	97,2	0,10	0,03

Las propiedades texturales del material han sido caracterizadas mediante un análisis de adsorción y desorción de nitrógeno en condiciones isotermas a 77 K y, a partir del cual se ha determinado la superficie BET. El perfil de adsorción y desorción que han presentado ambos materiales es similar y puede clasificarse como una isoterma de TIPO II [336]. Esto significa que el material actúa como un adsorbente macroporoso o no poroso. A modo ilustrativo se incluye el perfil de adsorción/desorción del negro de humo comercial (NH) en la Figura 3-1.

El negro de humo (original y usado) destaca por presentar un mayor número de centros ácidos, que básicos. Sin embargo, de acuerdo al valor de PZC, presenta un carácter anfótero o ligeramente ácido. Esto indica que los centros ácidos pueden ser débiles y los grupos básicos que lo conforman ser centros básicos fuertes [222]. Tras reacción, muestra ser ligeramente más ácido, sin embargo las diferencias pudieran no ser significativas.

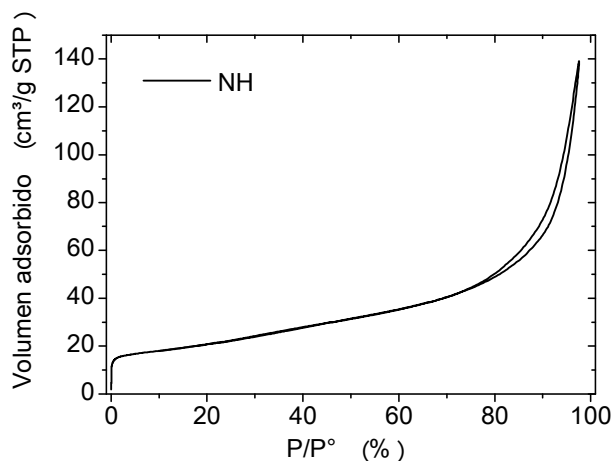


Figura 3-1. Isotermas de adsorción y desorción con N_2 a 77 K en el negro de humo.

El análisis elemental CHNS, indica que el catalizador NH no contiene azufre y, según las especificaciones del suministrador, tampoco contiene impurezas minerales que puedan intervenir en el proceso de oxidación. Esto significa que el catalizador está carente de especies metálicas que puedan lixiviar y contribuir a la conversión de la carga orgánica del agua mediante catálisis homogénea como *Fenton*, *cupro-fenton* o similar.

Ambos materiales también han sido caracterizados por XPS en el nivel interno C1s y O1s, con la finalidad de conocer su composición y los grupos funcionales de oxígeno en la superficie antes y después de su uso en reacción. Los resultados de los ensayos realizados mediante XPS indican un aumento considerable en la presencia de oxígeno en la superficie tras el uso del catalizador en la reacción. Concretamente, la concentración del oxígeno en la superficie del material cambia de un 3,9 %, en el NH, a un 14,2 % en el A-NH, tras actuar como catalizador en el proceso *CWPO* de fenol. Este resultado fue común en sucesivos análisis del catalizador recuperado de reacciones en condiciones similares. Esto significa que tiene lugar la oxidación de la superficie del material.

La Figura 3-2 representa los espectros C1s y O1s obtenidos en los catalizadores NH y A-NH, así como la deconvolución realizada con el fin de estudiar los enlaces oxígeno-carbono y los grupos funcionales característicos de estos materiales. La señal o espectro C1s de los negros de humo (Figura 3-2.A-B) se caracteriza por su forma asimétrica cuya intensidad decrece paulatinamente hacia mayores energías de ligadura indicando que existe contribución de grupos

funcionales oxigenados [208, 337-339]. Los espectros del nivel interno C1s se han deconvolucionado en siete bandas simétricas para los dos negros de humo según las asignaciones encontradas en la bibliografía [208, 339-344]. Además del pico principal correspondiente a carbono de tipo grafitico o aromático (C=C), con una energía de ligadura de 284,4 eV, se ha considerado un pico correspondiente a carbono alifático (C-C) en 285,1 eV, que indica la presencia de defectos estructurales [208, 339, 342, 344]. Otras tres contribuciones centradas a 286,0, 287,0 y 288,5 eV pueden asociarse en este orden con: enlaces sencillos (C-O) de grupos de tipo fenólicos o éter, doble enlace (C=O) en grupos de tipo carbonilo, y enlace del tipo (-COO-) característicos de grupos carboxílicos, anhídridos y/o lactonas. La señal centrada en 290,0 eV se ha asignado al grupo carbonato (-CO₃-) y, finalmente, el último pico centrado a mayor energía de enlace, 292 eV [239, 345], asociado con transiciones de tipo $\pi - \pi^*$.

El espectro en el nivel interno O1s también ha sido deconvolucionado en cinco picos simétricos [208, 339, 345, 346]. La Figura 3-2.C-D muestra esa deconvolución y el área sombreada del pico que ha variado de forma más significativa tras el uso del NH en el ensayo de oxidación de fenol. La diferencia de energía de ligadura para los distintos picos del oxígeno se debe, por una parte, al tipo de enlace del oxígeno presente en el material y, por otra, a la posición relativa de dicho enlace dentro de una misma estructura molecular. Por ello, la asignación de los picos del oxígeno a los diferentes grupos funcionales resulta muy compleja. El pico a menor energía de enlace (530,0 eV), denominado O-II, puede ser asignado a la unión de oxígeno con materia inorgánica presente en el carbón [208, 339]. En torno a 531,5 eV aparece otro pico asociado a uniones dobles oxígeno-carbono C=O características de grupos de tipo carbonilo y/o quinona. A 532,9 eV se observa otro pico que se asocia con la presencia de enlaces sencillos oxígeno-carbono C-O los cuales pueden estar relacionados con grupos de tipo fenólico, éteres, lactonas y/o anhídridos. La contribución al espectro de los grupos de tipo ácido carboxílico (O=C-O-H) aparece a valores de energía de enlace de 533,9 eV. Asimismo, existe una banda característica del agua quimisorbida que normalmente se encuentra en torno a 536,0 eV y que en algunos casos presenta una señal importante [208, 339, 340, 343, 347].

Las concentraciones relativas de los grupos oxigenados superficiales obtenidas por deconvolución de las regiones XPS C1s y O1s de NH y A-NH se

resumen en la Tabla 3-2. Como se puede observar, el aumento del contenido en oxígeno superficial se debe principalmente a los grupos O-II, COOH y el agua adsorbida. En cuanto al grupo carboxilo, su aumento en el nivel interior O1s, coincide con una menor disminución en el espectro C1s. Una mayor presencia de este grupo en el catalizador A-NH puede justificar que éste sea ligeramente más ácido.

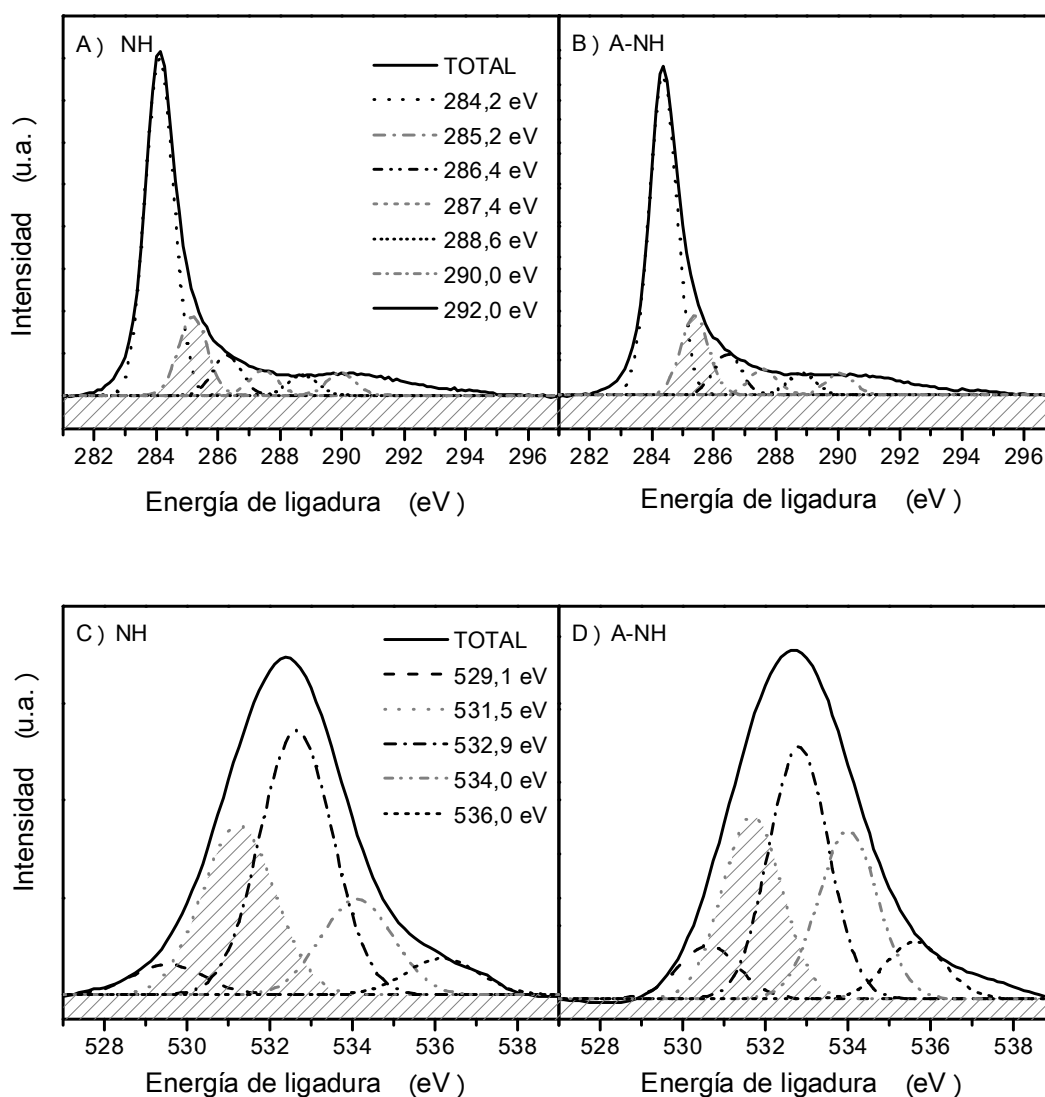


Figura 3-2. Espectros XPS y deconvolución de los catalizadores NH (A y C) y A-NH (B y D) en la región espectral C1s (A-B) y región espectral O1s (C-D).

La generación de más grupos oxigenados en la superficie del material y, por tanto, la formación de un mayor número de enlaces entre carbono y oxígeno, ha

dado lugar a que el carbono aromático sea el grupo con una mayor descenso tras el uso en reacción ($C=C_{A-NH}/C=C_{NH} = (\pi)-(\pi)_{A-NH}/(\pi)-(\pi)_{NH} = 0,87$). Como consecuencia, el número de enlaces simples C-C aumenta ligeramente respecto al aromático, esto ocasiona defectos estructurales en el carbono. Estos defectos geométricos, junto con la generación de grupos funcionales oxigenados en la superficie, son la causa de una mayor actividad del negro de humo en los ensayos de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno de fenol. Cabe decir que el porcentaje atómico de enlaces dobles C=C o de carbono aromático es considerablemente alto, al menos comparado con otro tipo de materiales carbonosos [208, 339] lo cual implica que este negro de humo muestra un ordenamiento alto, al menos, en la superficie.

Tabla 3-2. Porcentaje atómico para distintas energías de ligadura en el nivel interior C1s.

NIVEL o E.L. (eV)	Grupo	NH (%)	A-NH (%)	A-NH/NH	
C1s	-	96,1	85,8	0,89	
	284,2	C=C	59,6	52,0	0,87
	285,2	C-C	14,0	12,9	0,92
	286,4	C-O	7,03	6,6	0,94
	287,4	C=O	4,4	4,1	0,93
	288,6	O-C=O	3,7	3,5	0,95
	290,0	Carbonato	4,0	3,5	0,87
	292,0	(π)-(π)*	3,6	3,1	0,87
O1s	-	3,92	14,2	3,6	
	530,5	O-II	0,19	1,02	5,3
	531,6	C=O	1,06	3,42	3,2
	532,8	C-O	1,65	4,67	2,8
	533,9	COOH	0,60	3,04	5,1
	535,3	H ₂ O adsorbido	0,23	1,07	4,7

El contenido superficial en nitrógeno de estos materiales también ha sido analizado en la región del espectro N1s, en vista del contenido en nitrógeno según análisis elemental. Sin embargo, no se ha observado picos en la señal de espectro en ese nivel interno. Por tanto, el contenido en nitrógeno superficial de los elementos es nulo o, al menos, se encuentra por debajo del límite de sensibilidad de la técnica de análisis.

3.1.2 Análisis de limitaciones difusionales

La ausencia de porosidad descarta un efecto de la difusión interna en la velocidad del proceso. Con objeto de asegurar el control cinético durante los ensayos, se analizó la influencia de la velocidad de agitación en el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno. Para ello, se han realizado experimentos con el catalizador A-NH a 90°C, 4 bar, $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}}=5 \text{ g/L}$ y pH natural. Bajo estas condiciones se modificó la velocidad de agitación del sistema en diferentes experimentos con valores dentro del intervalo 200-400 rpm. La Figura 3-3 recoge la evolución de la conversión de fenol (X_{Fenol} , A), COT (X_{COT} , B) y peróxido de hidrógeno H_2O_2 ($X_{\text{H}_2\text{O}_2}$, C) en estos ensayos. Las diferencias entre los ensayos realizados a 300 rpm y 400 rpm se encuentran dentro del error experimental (error relativo máximo en conversiones de 2,5 % en ensayos realizados a las mismas condiciones de operación). Sin embargo, el experimento realizado a 200 rpm muestra conversiones inferiores y, por tanto, una ligera limitación de la transferencia de materia. La velocidad de giro seleccionada para los experimentos posteriores fue de 300 rpm.

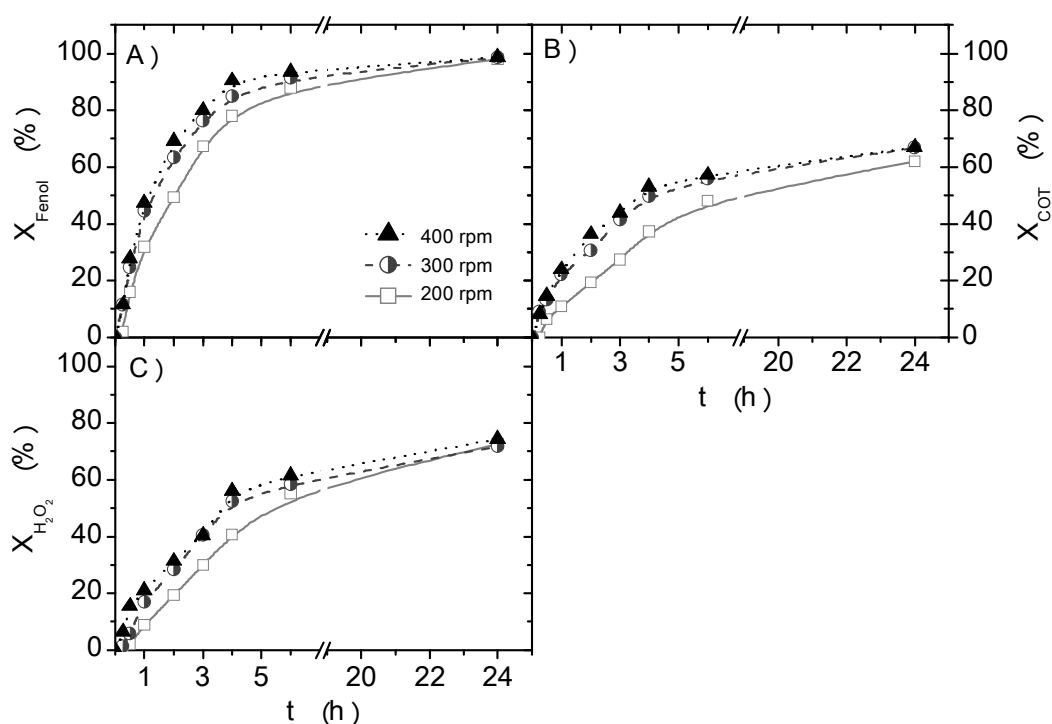


Figura 3-3. Efecto de la agitación en la velocidad de desaparición de fenol, COT y H_2O_2 a $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural, $C_{\text{cat}}=5 \text{ g/L}$, $T=90 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.3 Selección del pH inicial

Se han realizado reacciones de oxidación a un pH inicial (pH_0) de 3,5; 7 y 10,5. Estos valores se ajustaron con disoluciones 1M de HCl o NaOH, según se requiriese. No se utilizó ninguna disolución tampón para mantener el pH estable durante los ensayos, sino que se dejó evolucionar de forma natural a lo largo de la reacción de oxidación. El resto de condiciones de operación de los ensayos realizados se fijaron en: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$, $T = 90 \text{ °C}$ y $P = 4 \text{ bar}$. La Figura 3-4 recoge la evolución en la conversión de fenol (A), COT (B) y H_2O_2 (C) de estos experimentos de oxidación. Además, se incluye la variación en la eficacia del consumo del H_2O_2 (D) determinado como la relación entre conversión de COT y de H_2O_2 en cada momento.

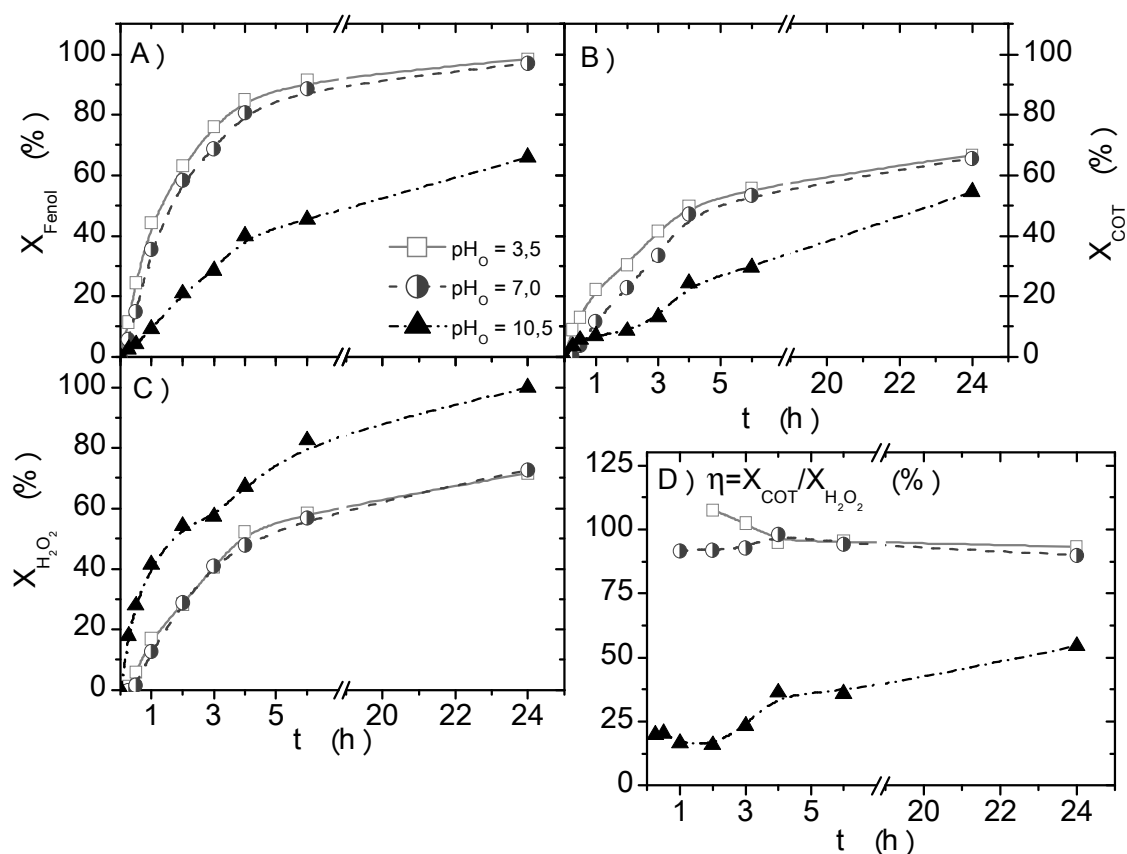


Figura 3-4. Efecto del pH inicial en la velocidad de desaparición de fenol (A), H_2O_2 (B), COT (C) y en la eficacia del consumo del H_2O_2 (D) a $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$, $T = 90 \text{ °C}$ y pH inicial de 3,5; 7,0 y 10,5.

Las variaciones más significativas en estas cuatro variables (conversión de fenol, COT, H_2O_2 o eficacia en el consumo de ésta) se puede observar cuando se emplea un valor de pH_0 igual a 10,5. En estas condiciones aumenta la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno, pero disminuye de manera significativa la velocidad de desaparición de fenol y COT (e.g. para $t_R = 4h$, $X_{COT} = 50\%$ a $pH_0 = 3,5$ o 7; y $X_{COT} = 25\%$ a $pH_0 = 10,5$) y, por tanto, se observa una eficacia en el consumo del peróxido de hidrógeno inferior. Esto significa que o bien cambia la ruta de descomposición del peróxido de hidrógeno o que los radicales hidroxilo o hidroperóxido formados son consumidos como consecuencia de otro tipo de reacción, como es la recombinación de estos radicales para dar lugar a la formación de oxígeno molecular (O_2) y agua (H_2O). Esta reacción, que actúa como reacción parasitaria, compite frente a la oxidación de la carga orgánica; y se ve desfavorecida a pH_0 básico, como se observa en la Figura 3-4. Por otro lado, un valor de pH inicial comprendido entre 3,5 y 7,0 apenas influye en la conversión de fenol, COT o H_2O_2 en las condiciones de operación estudiadas. Las diferencias observadas en los valores de conversión y de eficiencia de los ensayos realizados a esos valores de pH inicial, no son significativos. Las implicaciones inmediatas a este análisis es que el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno con el catalizador A-NH no requiere un pH_0 comprendido entre 2 y 4, en contraposición al proceso *Fenton* [348].

El pH del medio de reacción, independientemente de su valor inicial, evolucionó progresivamente a un valor más ácido en todos los experimentos realizados durante el transcurso de la reacción de oxidación (pH próximo a 3 tras 24 horas de reacción). La causa de esta evolución fue la formación de ácidos orgánicos carboxílicos.

En base a los estudios previos realizados se ha seleccionado finalmente unas condiciones de agitación de 300 rpm para evitar limitaciones por difusión externa y se ha establecido iniciar los ensayos de oxidación con el valor de pH que adquiera la disolución de forma natural, dejando evolucionar libremente el pH. Además, el catalizador, se ha empleado tras un primer uso en reacción, con el fin de disponer de un mayor número de grupos oxigenados superficiales que favorecen su actividad en el proceso *CWPO* de fenol [193].

3.2 Influencia de la temperatura y la concentración de catalizador

Considerando la actividad moderada del catalizador A-NH en condiciones suaves de reacción (hasta 90 °C y 1 atm), se valoró estudiar el efecto de la temperatura y la concentración de catalizador, con el fin de aumentar la velocidad y el grado de oxidación de fenol y los intermedios de oxidación producidos. Para ello, se realizaron experimentos a 90 °C, 110 °C y 130 °C y una concentración de catalizador de 5 g/L y 10 g/L para cada una de esas temperaturas. A 90 °C también se realizó un ensayo con una concentración de catalizador más baja: 2,5 g/L. Para todos los experimentos se fijaron las siguientes condiciones de operación iniciales: $C_{\text{Fenol},0} = 1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5$ g/L, $P = 4$ bar y pH_0 natural. La Figura 3-5 contiene los perfiles de conversión de fenol, COT y H_2O_2 de los siete ensayos realizados. En las gráficas se representan experimentos realizados con una misma concentración de catalizador (A, C y E) o una misma temperatura (B, D y F) y los valores obtenidos en cada uno de ellos de conversión de fenol (cuadrados), de COT (triángulos) o eficacia del peróxido de hidrógeno (barras).

Los resultados obtenidos en las condiciones de reacción que dan lugar a mayores velocidades y conversiones ($T = 130$ °C y $C_{\text{cat}} = 10$ g/L) se muestran en la Figura 3-6. Como se puede observar, en estas condiciones es posible alcanzar la conversión completa de fenol en 2 h de reacción y hasta un 72 % de conversión de COT en 6 horas (Figura 3-6.A). Si se comparan estos resultados con los que se ha obtenido con otros catalizadores (Tabla 1-6 y Tabla 1-7), se puede observar que las conversiones de fenol y COT obtenidas son similares a los obtenidos por otros autores; y la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno mejor dependiendo de las condiciones de operación en las que trabajen. Por ejemplo, en aquellos trabajos de los que se han podido leer datos a las 6 horas de reacción, se observan valores de conversión de fenol de 95 % [75], 100 % [70] y 43-62 % [190]; de conversión de COT de 40 % [75], 68% [70] y 40 % [68, 186]; y valores de eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno de 61,5 [75] y 68 % [70]. En estos casos en concreto, el A-NH a las condiciones de operación de 130 °C, 10 g/L y al mismo tiempo de reacción supera el valor de conversión de fenol, COT y eficacia, aunque las condiciones de operación difieren de las utilizadas por estos autores. A temperaturas más próximas a las empleadas en este trabajo (100 °C), se observan conversiones de COT de 55,8 % [34] y 56,3 % [31] en 1 y 1,5 horas de reacción, respectivamente. En

ambos casos, se han alcanzado conversiones superiores con el negro de humo activado, A-NH.

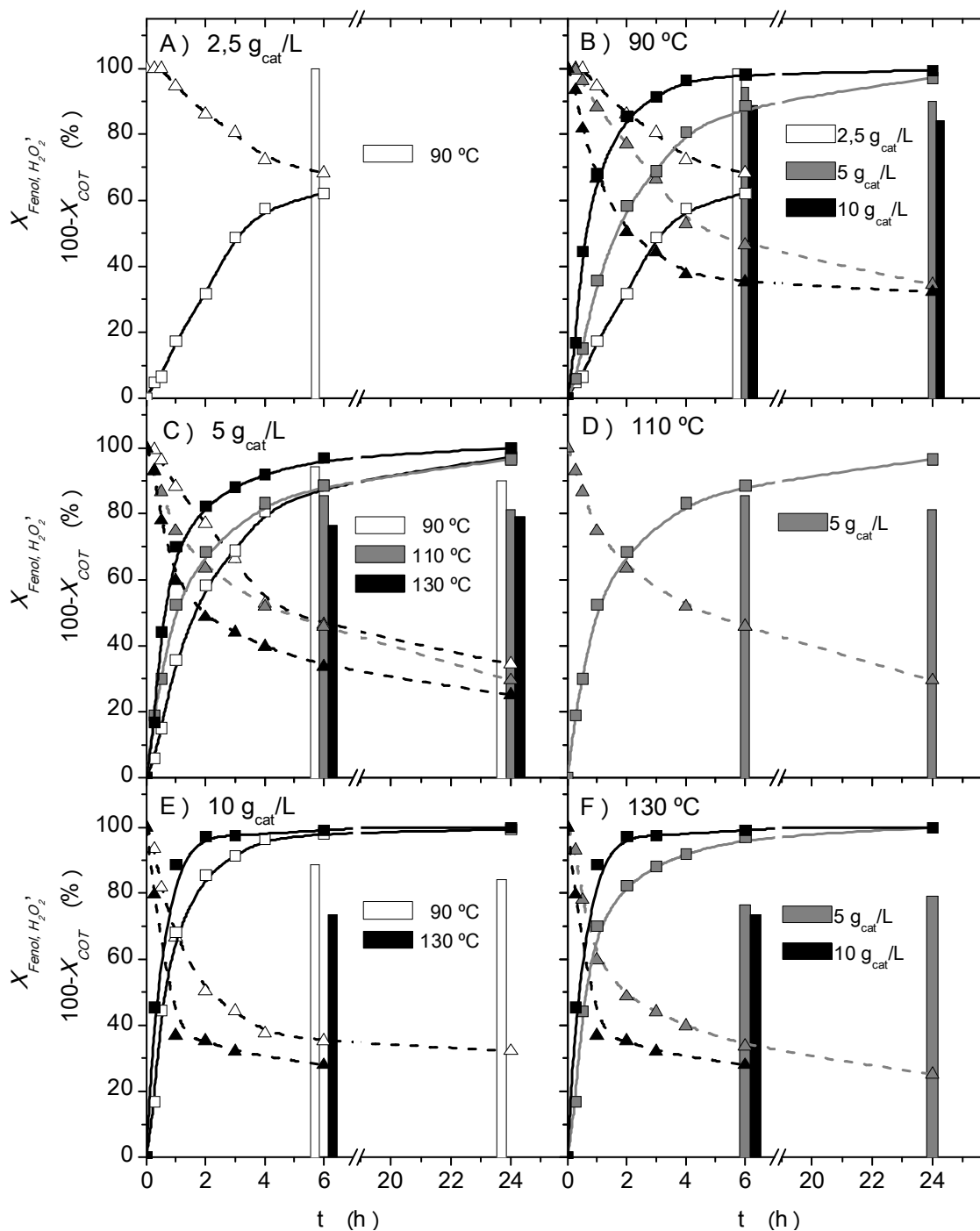


Figura 3-5. Efecto de la temperatura (A, C y E) a distintas cargas de catalizador y de la concentración de éste (B, D y F), a diferentes temperaturas, en la conversión de fenol, COT y H_2O_2 a $C_{Fenol,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L y $C_{cat} = 5$ g/L.

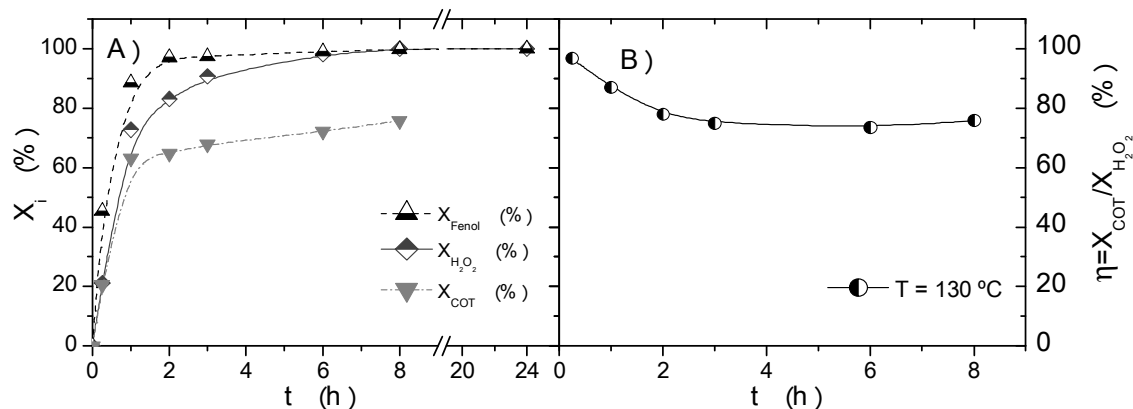


Figura 3-6. Evolución de la conversión de fenol, COT y H_2O_2 (A) y la eficacia en el consumo de H_2O_2 (B) a $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 10 \text{ g/L}$ (B) y $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ (A).

Los catalizadores metálicos soportados, permiten conseguir la conversión completa de fenol [59, 65, 74, 77, 167], o, al menos de un 90 % [68, 182] y alcanzar conversiones de COT próximas a las que se han conseguido o levemente superiores (60 % [74], 75 % [59, 65], 80 % [65, 167], 58-78 % [77]). Sin embargo, en estos trabajos, generalmente, se la lixiviación de la fase metálica y que, por tanto, es difícil discernir la actividad intrínseca el catalizador heterogéneo, pues en su proceso tienen contribución de catálisis homogénea, *i.e.*, un *Fenton*, *cupro-Fenton* o similar. Alguno de estos autores también cuantifica el efecto de la adsorción del material, alcanzado y que puede contribuir con una falsa conversión de un 15 % o un 45 % de fenol [65, 167]. En este sentido, el A-NH, que permite alcanzar conversiones similares, destaca especialmente por la ausencia de impurezas metálicas (no existe contribución homogénea), por una elevada estabilidad y por una adsorción de fenol despreciable, debido a su bajo desarrollo superficial.

Cabe decir que no se han encontrado trabajos sobre *CWPO* de fenol con temperaturas superiores a los 100 °C. Tampoco se han encontrado publicaciones con concentraciones de catalizador que superen 5 g/L, a excepción de un trabajo publicado por *Inchaurrondo et al.* [68] y otro de *Guo et al.* [43]. En este sentido, para comprobar que se emplea adecuadamente el A-NH y corroborar que no hay limitaciones difusionales cuando se trabaja con estas concentraciones de catalizador, se analizaron las velocidades iniciales de reacción para peróxido de hidrógeno, fenol y COT frente a la concentración de catalizador. Los resultados se muestran en la Figura 3-7. La conversión alcanzada a 2 horas de peróxido de hidrógeno, fenol y carbono orgánico total en las condiciones seleccionadas se

incluyen en la figura en tanto por ciento. Como se puede observar, el valor de cada una de las velocidades iniciales siguen una tendencia lineal frente al valor de la concentración de catalizador en el intervalo 0-10 g/L. Por tanto, es posible emplear una concentración de catalizador de hasta 10 g/L.

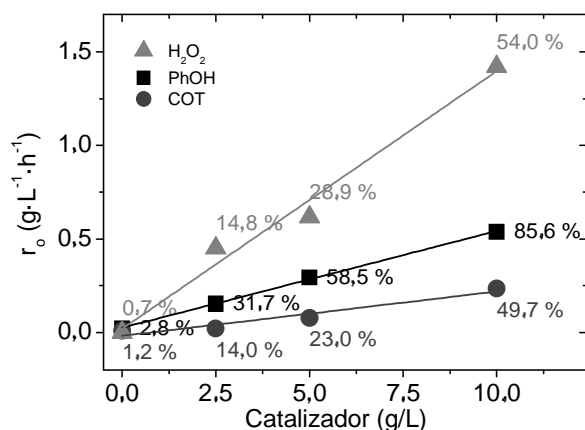


Figura 3-7. Velocidades iniciales observadas de fenol, COT y H₂O₂ para distintas cargas de catalizador a $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$ y $T=90 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3 Intermedios de oxidación de fenol

Los ensayos realizados de oxidación húmeda de fenol con peróxido de hidrógeno dan lugar a una serie de compuestos oxidados cuya distribución también se ha visto modificada por las condiciones de operación. Estos compuestos han sido, dihidroxibencenos, 1,4-benzoquinona y ácidos orgánicos de diferente peso molecular. Todos han sido identificados y cuantificados por HPLC (hidroquinona (HQ), resorcinol (RS) y catecol (CTL) y 1,4-benzoquinona (BQ)), o por cromatografía iónica (ácido fumárico (FUM), maleico (MALE), malónico (MALO), oxálico (OXA), acético (ACE) y el fórmico (FORM)). Estos compuesto, tanto los que presentan un anillo, como los ácidos, también han sido identificados en la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno por otros autores [21, 34, 40, 65, 67, 76, 77, 131, 179, 188, 190]. A continuación se muestran los perfiles de concentración de los compuestos identificados para tres de las reacciones realizadas a diferentes temperaturas y concentraciones de catalizador. Los tres ensayos seleccionados se corresponden con las condiciones más suaves ($T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$), intermedias ($T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{cat}} = 5,0 \text{ g/L}$) y severas ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{cat}} = 10 \text{ g/L}$) empleadas.

El perfil de concentraciones que presentan los tres dihidroxibencenos (HQ, RS y CTL) identificados y cuantificados en el proceso, así como la 1,4-benzoquinona en las condiciones indicadas queda recogida en la Figura 3-8. Como se puede observar, estos cuatro compuestos, que aparecen en el medio de reacción como consecuencia de la oxidación del anillo fenólico, son intermedios en el proceso de la oxidación de fenol y continúan oxidándose a otros productos. Su concentración alcanza un valor máximo en un intervalo de tiempo comprendido entre 15 minutos y más de cuatro horas dependiendo del compuesto en cuestión y de las condiciones de operación: temperatura y concentración del catalizador. Conforme aumenta la temperatura o la concentración del catalizador ese máximo, se observa a tiempos más cortos y la curva que describe es más estrecha, ya que aumentan tanto su velocidad de producción, como la de su propia oxidación. En todos los ensayos predomina la concentración de 1,4-benzoquinona (BQ), que alcanza 90 mg/L y es uno de los compuestos más ecotóxicos entre los cuatro producidos [349, 350]. Sin embargo, la concentración del resto de compuestos es similar y la relación entre ellos depende, considerablemente, de las condiciones de operación. Esto significa que algunos compuestos son más sensibles a la temperatura de reacción o, dicho de otro modo, muestran diferencias significativas en su energía de activación para su oxidación.

El perfil de concentración de los ácidos orgánicos correspondiente a los tres experimentos seleccionados se encuentra representado en la Figura 3-9. Tal y como se puede apreciar, la concentración de todos los ácidos orgánicos es considerablemente inferior (un orden de magnitud menos) a la de los intermedios cíclicos (dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona). De hecho, en las condiciones más suaves de reacción, 90 °C y 2,5 g_{cat}/L (Figura 3-9.A), la concentración de éstos ácidos no alcanza los 5 mg/L. No obstante, en condiciones más severas de reacción (Figura 3-9.B y C), su valor es significativamente mayor. En el caso de ácido fórmico y acético llega hasta 15 mg/L. El perfil descrito en estas condiciones muestra también un máximo en el valor de la concentración para el ácido maleico, malónico, fumárico y oxálico; aún más variable en el tiempo de reacción y más sensible a las condiciones de operación. Esto significa que, al igual que los intermedios cíclicos, estos ácidos también son oxidados por el peróxido de hidrógeno. Por el contrario, la concentración del ácido acético y fórmico aumenta progresivamente con el tiempo de reacción. Esto indica que estos ácidos son refractarios o que su oxidación no es

observable en el intervalo de tiempo estudiado, al menos, a las condiciones de reacción estudiadas.

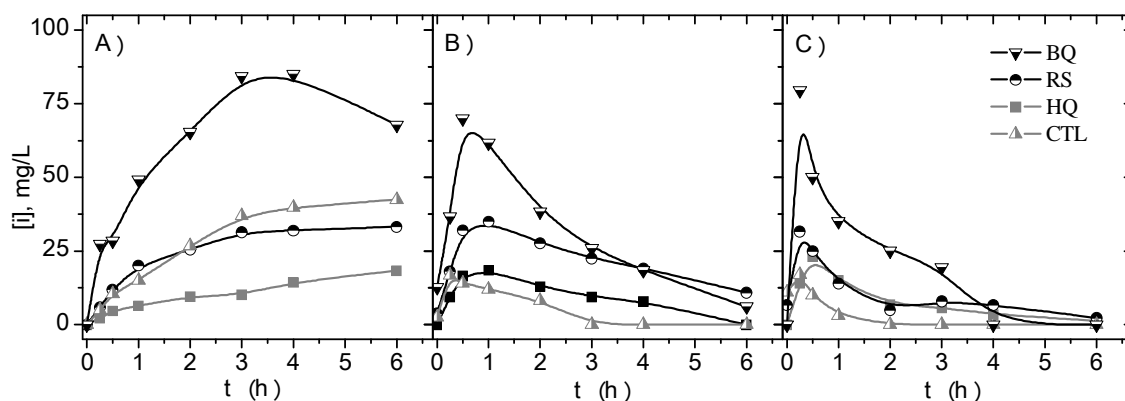


Figura 3-8. Perfil de concentraciones de los intermedios cíclicos de reacción con $C_{\text{Fenol},0} = 1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5$ g/L, pH_0 natural, con $C_{\text{cat}} = 2,5$ g/L y 90°C (A), 5 g/L y 110°C (B); y 10 g/L y 130°C (C).

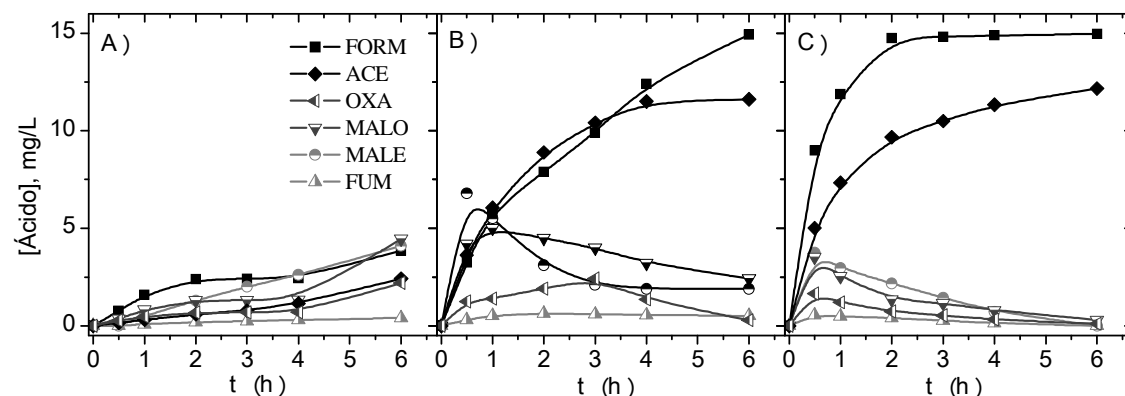


Figura 3-9. Perfil de concentraciones de los ácidos presentes en el medio de reacción con $C_{\text{Fenol},0} = 1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5$ g/L, pH_0 natural, con $C_{\text{cat}} = 2,5$ g/L y 90°C (A), 5 g/L y 110°C (B); y 10 g/L y 130°C (C).

3.3.1 Balance de carbono

La concentración de los ácidos orgánicos e intermedios cíclicos identificados es notablemente inferior a la de fenol. Si se determina el COT a partir de las concentraciones de los compuestos identificados como se indicó en la Tabla 2-6 (en la página 2-82), se observan diferencias entre el COT medido y el calculado. La Figura 3-10 recoge los perfiles del COT medido en reacción, así como el que se ha calculado a partir de la concentración de todos los compuestos que intervienen en el proceso en condiciones suaves ($T = 90^\circ\text{C}$, $C_{\text{cat}} = 2,5$ g/L), intermedias ($T = 110^\circ\text{C}$,

$C_{\text{cat}} = 5,0 \text{ g/L}$) y severas ($T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{cat}} = 10 \text{ g/L}$). Como se puede apreciar, la cantidad de COT no identificado (área sombreada) aumenta con el tiempo de reacción y llega a ser considerablemente alta (hasta un 25 % del COT inicial de fenol como máximo). Esta diferencia a partir de 4 horas de reacción varía levemente con el cambio en las condiciones de operación. Sin embargo, si se alcanza antes la diferencia máxima entre COT medido y calculado en el tiempo de reacción, cuanto más severas son las condiciones de reacción. Este producto o conjunto de productos no se ha podido identificar por medio de las técnicas analíticas disponibles. En el proceso *Fenton*, otros autores [255, 259, 261, 349, 351] asumen que se debe a la formación de uno o varios productos condensados u oligómeros a partir de fenol e intermedios cíclicos. *Zazo et al.* [259] han estudiado la presencia de estos productos en *Fenton* y pudieron observar que su concentración o que la diferencia entre el COT medido y el identificado era inferior cuanto mayor era la concentración de hierro o de agua oxigenada, independientemente de la relación entre ambos. Además, consiguieron extraer este/os producto/s en estado sólido, revelando un porcentaje en peso de C, H y O de 51,9; 3,4 y 44,6 %, respectivamente por análisis elemental. Tras su estudio llegaron a la conclusión de que el producto de condensación sólo podía tratarse de un producto de polimerización formado a partir del fenol, dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona.

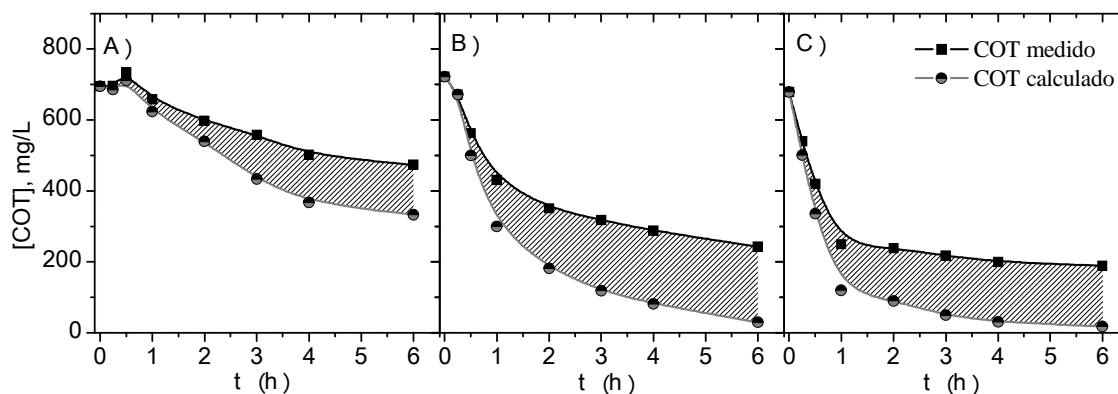


Figura 3-10. Perfil de concentraciones del COT y del COT teórico calculado a partir de la concentración de los compuestos identificados en el medio de reacción en las condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural, con $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A), 5 g/L y $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (B); y 10 g/L y $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (C).

3.4 Modelo cinético

Los modelos y las ecuaciones cinéticas que se encuentran en literatura sobre la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno en catálisis heterogénea son escasos (Tabla 1-9, en la página 1-42). En concreto, se suele presentar únicamente el ajuste a una ecuación cinética para la velocidad de desaparición del contaminante o el valor de su constante cinética aparente. En este apartado se propone, ajusta y discrimina una serie de ecuaciones cinéticas, con el fin de alcanzar un modelo cinético completo para el proceso de oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno de fenol con el catalizador A-NH. Este modelo incluye la velocidad de oxidación y mineralización de fenol, el consumo de peróxido de hidrógeno y la velocidad de producción del resto de compuestos identificados y del compuesto no identificado, determinado por la diferencia de COT medido y calculado. Para ello se presentarán los resultados del ajuste de las diferentes ecuaciones cinéticas propuestas a los datos experimentales de los ensayos presentados en el apartado anterior. Tras su ajuste estas ecuaciones serán discriminadas de acuerdo a los criterios estadísticos (F de Fisher) y de regresión (R^2) descritos en el Capítulo 2 (2.5 Métodos de cálculo, en la página 2-79). Finalmente, el modelo cinético seleccionado, permite discriminar la ruta de oxidación de fenol y sus intermedios de oxidación.

A continuación se presenta el análisis y las ecuaciones cinéticas propuestas de cada uno de los compuestos, en el siguiente orden: ajuste a los datos de concentración de peróxido de hidrógeno, fenol, intermedios cíclicos, ácidos orgánicos y el COT (medido y no identificado). Además éste apartado contiene un análisis de la eficacia del consumo del peróxido de hidrógeno y de la demanda química de oxígeno teórica (DTeO) del sistema. Las gráficas que se presentan a continuación muestran la evolución de la concentración con el tiempo de reacción de los datos experimentales (con símbolos) y los valores de concentración simulados con la ecuación cinética que mejor se ajuste a esos datos (con líneas).

3.4.1 Consumo del peróxido de hidrógeno

La descomposición del peróxido de hidrógeno para formar los radicales hidroxilo e hidroperóxido, responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos del medio de reacción, tiene lugar por el intercambio de electrones entre el peróxido de hidrógeno y los grupos funcionales del negro de humo [195]. Se ha propuesto una

cinética sencilla para el oxidante en pos de facilitar el modelado y el ajuste de todos los compuestos orgánicos que, al continuar oxidándose, dependen también de la concentración de peróxido de hidrógeno. Las ecuaciones cinéticas propuestas fueron de tipo potencial: Ecuación [3.1] para orden 1 y [3.2] para orden 2 de reacción. La Tabla 3-3 recoge los valores de ajuste de estas ecuaciones a los datos experimentales. Como puede observarse, los parámetros estadísticos de la ecuación cinética de orden 2 (Ec. [3.2]) son significativamente mejores que en el caso de la cinética de orden 1 (Ec. [3.1]), pues el coeficiente de determinación (R^2) es más próximo a 1 y el valor de F obtenido mediante el ajuste de la Ecuación [3.2] es significativamente superior. Se concluyó, por tanto, que la ecuación cinética de segundo orden era la más apropiada para simular la velocidad de desaparición del peróxido de hidrógeno. La Figura 3-11 muestra los perfiles de concentración de este oxidante medido (símbolos) y calculado (líneas) con la Ecuación [3.2], que como se puede observar reproduce los datos experimentales adecuadamente.

$$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = k_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2] \quad [3.1]$$

$$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = k_{H_2O_2} \cdot [H_2O_2]^2 \quad [3.2]$$

Tabla 3-3. Valores de las constantes y del análisis de varianza del ajuste realizado para la concentración del peróxido de hidrógeno.

Ec.	R^2	F	$F_{\text{sign.}}$	S.C.R (mg^2/L^2)	Ea (kJ/mol)	k_0^*
[3.1]	0,95	860	4,05	6296220	43±13	$(1,74 \pm 0,03) \cdot 10^5$
[3.2]	0,98	1913	4,05	3212	43±10	131,7±1,8

*($\text{l/s}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$) para [3.1] y ($\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$) para [3.2].

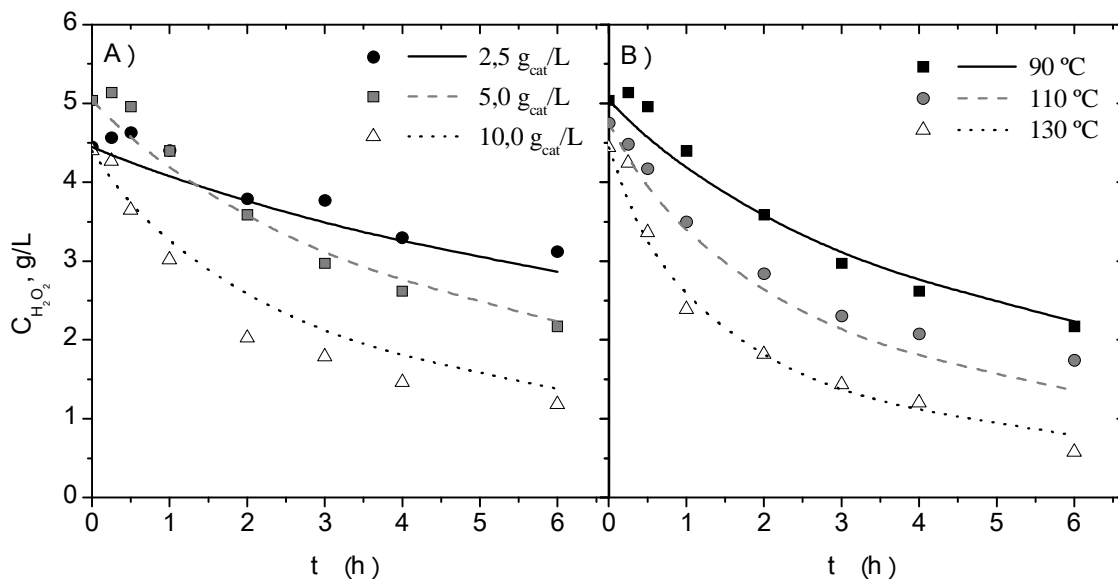


Figura 3-11. Evolución de la concentración del peróxido de hidrógeno con el modelo (líneas) y datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, pH_0 natural y $T = 90$ °C (A) o $5,0$ g_{cat}/L (B).

3.4.2 Desaparición de fenol

Las ecuaciones cinéticas, que se han propuesto en este trabajo, para su ajuste a los datos experimentales, contemplan tanto ecuaciones cinéticas potenciales, como hiperbólicas, considerando el fenómeno de la adsorción de fenol en los centros activos del negro de humo. Para las primeras ecuaciones, se ha considerado un orden de reacción de 1 ó 2 respecto al fenol y 0, 1 ó 2 para el peróxido de hidrógeno (Ecuaciones [3.3]-[3.7]). La última de éstas (Ecuación [3.7]) ha sido considerada bajo la hipótesis de que la oxidación de fenol pudiera tener lugar por diferentes mecanismos. Por otro lado, las ecuaciones cinéticas que tienen en cuenta el fenómeno de adsorción de fenol, incluso considerando la adsorción competitiva por los productos formados son las ecuaciones [3.8] y [3.9], respectivamente. La última propuesta, de acuerdo al trabajo de *Guo et al.* [43], considera una adsorción competitiva entre el fenol y los intermedios de su oxidación. Estos productos han sido integrados como el COT medido sin la contribución a éste del fenol.

La Tabla 3-4 recoge los valores del factor preexponencial (k_0) y energía de activación (E_a) de la constante cinética (k_{Fenol}), así como el valor de R^2 y F . Las constantes del proceso de adsorción (K_{Fenol}) han sido considerablemente superior al valor de la constante cinética, k_{Fenol} , (>500 veces superior). Por su parte, la

constante cinética secundaria k'_{Fenol} de la Ecuación [3.7] ha resultado nula. Según esto último y los resultados (R^2 y F) obtenidos en el ajuste de la ecuación [3.6], queda patente que la cinética de desaparición de fenol no sigue un orden 2 respecto al oxidante y que la adsorción es despreciable. Las ecuaciones que mejor pueden representar los datos experimentales han resultado ser las ecuaciones [3.5], [3.8] y [3.9]. Sin embargo, considerar la adsorción cuando esa etapa puede ser 500 veces superior es innecesario y, además, de acuerdo con los valores de la F de Fisher, la incorporación de más grados de libertad en el ajuste (debido a la incorporación de las constantes de adsorción) no está justificado, pues su valor desciende desde 3757 para la ecuación [3.5], hasta 720 y 519 para las ecuaciones [3.8] y [3.9], respectivamente. Ante estos resultados se seleccionó la ecuación cinética [3.5], ya que el parámetro F adquiere el mayor valor. En la Figura 3-12 están representados los datos experimentales (símbolos) y los valores calculados a partir de la ecuación [3.5] (líneas) con los parámetros recogidos en la Tabla 3-4 de concentración del fenol.

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = k_{Fenol} \cdot [Fenol] \quad [3.3]$$

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = k_{Fenol} \cdot [Fenol]^2 \quad [3.4]$$

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = k_{Fenol} \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2] \quad [3.5]$$

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = k_{Fenol} \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2]^2 \quad [3.6]$$

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = k_{Fenol} \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2] + k'_{Fenol} [Fenol] \cdot [H_2O_2]^2 \quad [3.7]$$

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = \frac{k_{Fenol} \cdot K_{Fenol} \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2]}{1 + K_{Fenol} \cdot [Fenol]} \quad [3.8]$$

$$-\frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} = \frac{k_{Fenol} \cdot K_{Fenol} \cdot [Fenol] \cdot [H_2O_2]}{1 + K_{Fenol} \cdot [Fenol] + K_{COT} \cdot [COT]} \quad [3.9]$$

Tabla 3-4. Valores de las constantes y del análisis de varianza del ajuste realizado para la concentración de fenol.

Ec.	R ²	F*	S.C.R (mg ² /L ²)	Ea (kJ/mol)	k ₀ **
[3.3]	0,970	1794	76519	28±3	9102±921
[3.4]	0,959	1155	164421	30±4	33,5±3,8
[3.5]	0,989	3757	69730	35±3	21,0±0,2
[3.6]	0,794	86	-	-	-
[3.7]	0,990	793	69730	35±3	21,0±0,2
[3.8]	0,990	720	61718	30±7	0,9±0,4
[3.9]	0,991	519	49674	26±10	~0±0

* Valor de F significativo ($\alpha=0,05$) = 4,05

** ($l \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$) para [3.3], [3.8] y [3.9]; ($l^2 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$) para [3.4], [3.5] y [3.7]; y ($l^3 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$) para [3.6].

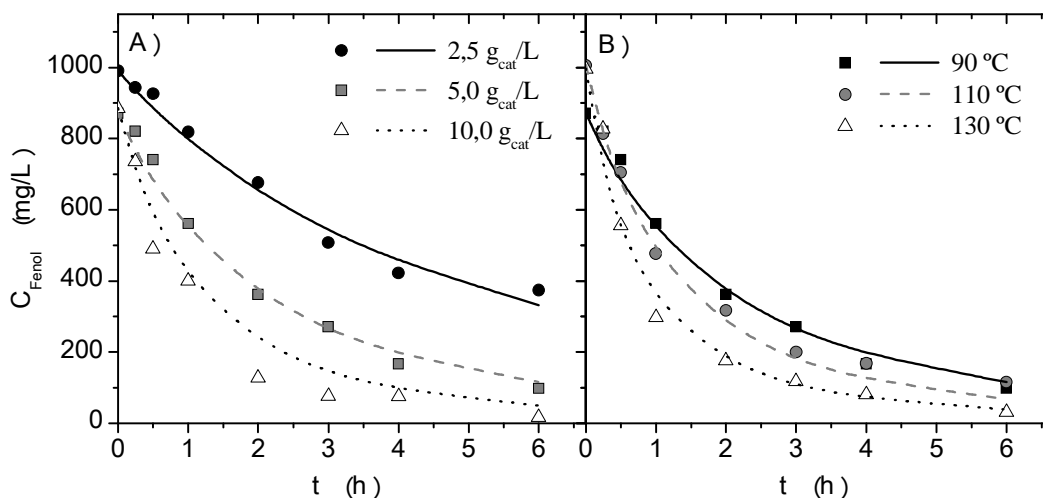


Figura 3-12. Evolución de la concentración del fenol con el modelo (líneas) y datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A) o $5,0 \text{ g}_{cat}/L$ (B).

3.4.3 Intermedios cíclicos

Los intermedios cíclicos obtenidos en este proceso (dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona), sobretudo hidroquinona y 1,4-benzoquinona, son más ecotóxicos que el propio compuesto de partida, el fenol [100, 349, 350]. Un modelo cinético capaz de simular sus concentraciones puede permitir conocer el tiempo de reacción o el volumen del reactor necesario para su desaparición y, por tanto, garantizar una ecotoxicidad baja del efluente de reacción.

El modelo cinético de los intermedios cíclicos puede plantearse de diferentes formas, dependiendo de la ruta de oxidación propuesta tanto en su formación, como en su desaparición por oxidación. En base a esto se ha propuesto una serie de modelos para su ajuste, esquematizados en la Figura 3-13.

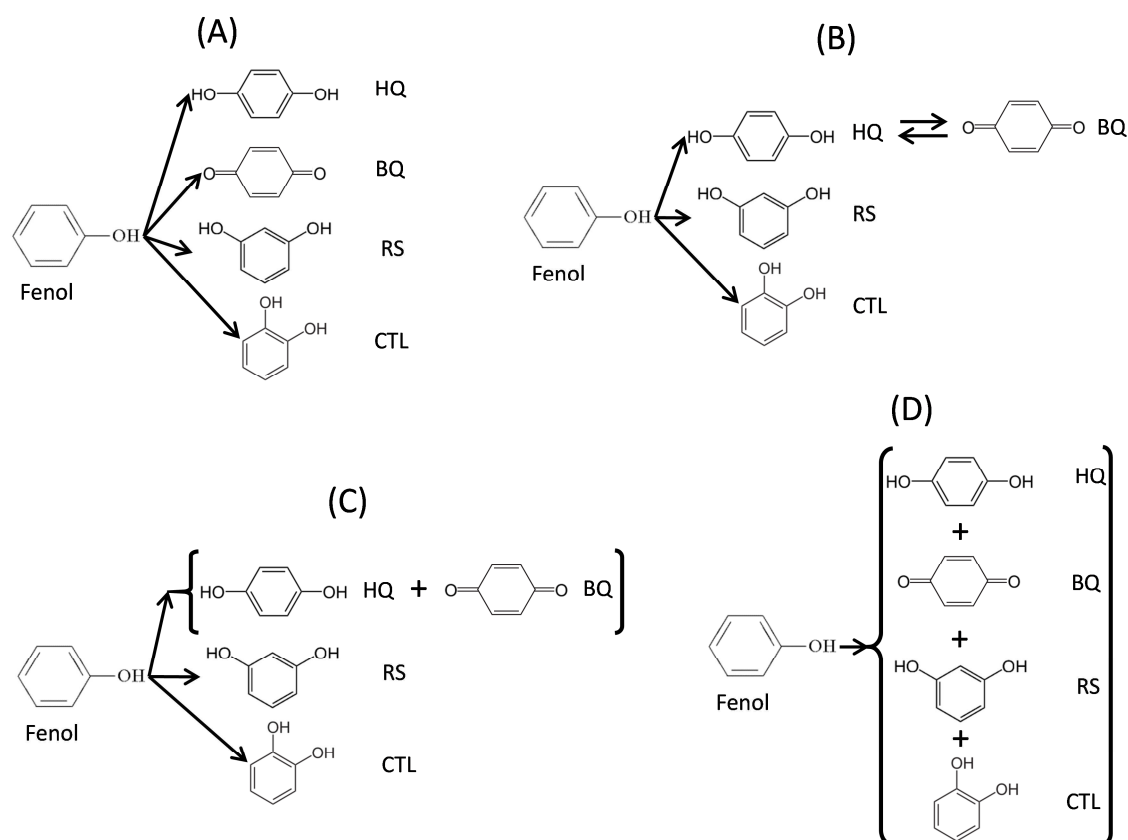


Figura 3-13. Esquema de reacción de fenol a sus intermedios cíclicos de oxidación, de acuerdo con los modelos planteados para el ajuste de las ecuaciones cinéticas de estos intermedios.

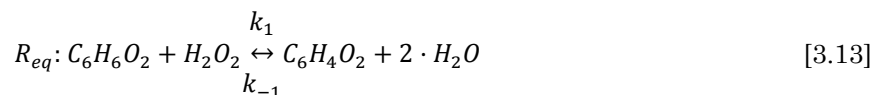
Las ecuaciones cinéticas planteadas para estos compuestos se componen de dos términos: el primero, se debe a su formación por oxidación de fenol; y, el segundo, se corresponde con su oxidación con peróxido de hidrógeno. En cuanto a éste último término, se planteó una ecuación cinética tipo potencial similar a la del fenol, *i.e.*, de orden 1 tanto para el compuesto intermedio como para el peróxido de hidrógeno a ácidos carboxílicos. En cuanto al primer término, se ha considerado que la velocidad de producción de estos compuestos era proporcional a la de desaparición del fenol (Ecuación [3.5]) teniendo en cuenta una estequiometría uno a uno entre fenol (A) y cada intermedio (ic), por lo que se ha incluido la selectividad ($S_{A \rightarrow ic}$) del fenol a cada compuesto (ecuaciones [3.10] y [3.11]). De acuerdo con esto,

se ha propuesto la ecuación cinética [3.12] para cada compuesto (Figura 3-13.A), considerando que la reacción de oxidación de cada intermedio cíclico tienen lugar en paralelo. Además, se ha considerado la existencia de un equilibrio químico entre la hidroquinona y la 1,4-benzoquinona (Ecuación [3.13] y Figura 3-13.B), tal y como reflejan algunos autores ([179], Figura 1-15). En este sentido, la velocidad de cada uno de estos compuestos vendría dada por las ecuaciones [3.14] y [3.15]. Dada la complejidad de estas ecuaciones, cuando es considerado este equilibrio, se resolvió ajustar la cinética de estos compuestos sumando ambas velocidades (ecuaciones [3.16] y [3.17]). Si la concentración de estas dos especies estuviera regida por su equilibrio, *i.e.*, las constantes cinéticas de oxidación fueran considerablemente inferiores a k_1 y k_{-1} , entonces la velocidad de ese equilibrio sería nulo (ecuación [3.18]) y la ecuación anterior [3.17] podría simplificarse considerando que las concentraciones de ambas especies serían proporcionales (ecuación [3.19]). Sin embargo, esta relación ha adquirido valores distintos entre los diferentes experimentos realizados y su valor no se mantiene en el tiempo en ninguno de esos ensayos de oxidación, por lo tanto no se aplicó. A modo de simplificar la ecuación de estas dos especies y la resolución analítica de la función [3.17], finalmente se propuso un “*lumping*” para ambas especies, *i.e.*, se consideraron un único compuesto de forma que la ecuación cinética [3.17] quedó reducida a la ecuación [3.20] (Figura 3-13.C). Esto implicaría que la constante cinética de oxidación de ambas especies es la misma. De la misma forma que con estas dos especies, se consideró agrupar cada uno los intermedios cíclicos identificados (dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona: $\sum ic$), como si fueran un único producto, a fin de simplificar el manejo de sus ecuaciones cinéticas y su simulación (Ecuación [3.21] y Figura 3-13.D).

$$\left(\frac{d[ic]}{[W] \cdot dt} \right)_{Producción} = S_{A \rightarrow ic} \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2] \quad [3.10]$$

$$S_{A \rightarrow ic} = \frac{[ic]_{producido}}{[A]_{convertido}} \quad [3.11]$$

$$\frac{d[ic]}{[W] \cdot dt} = S_{A \rightarrow ic} \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2] - k_{ic} \cdot [ic] \cdot [H_2O_2] \quad [3.12]$$



$$\frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} = S_{A \rightarrow HQ} \cdot \frac{d[A]}{[W] \cdot dt} - k_{HQ} \cdot [HQ] \cdot [H_2O_2] - k_1 \cdot [HQ] \cdot [H_2O_2] + k_{-1} \cdot [BQ] \quad [3.14]$$

$$\frac{d[BQ]}{[W] \cdot dt} = S_{A \rightarrow BQ} \cdot \frac{d[A]}{[W] \cdot dt} - k_{BQ} \cdot [BQ] \cdot [H_2O_2] + k_1 \cdot [HQ] \cdot [H_2O_2] - k_{-1} \cdot [BQ] \quad [3.15]$$

$$\frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} + \frac{d[BQ]}{[W] \cdot dt} = (S_{A \rightarrow HQ} + S_{A \rightarrow BQ}) \cdot \frac{d[A]}{[W] \cdot dt} - (k_{HQ} \cdot [HQ] + k_{BQ} \cdot [BQ]) \cdot [H_2O_2] \quad [3.16]$$

$$\frac{d[HQ + BQ]}{[W] \cdot dt} \cong S_{A \rightarrow (HQ+BQ)} \cdot \frac{d[A]}{[W] \cdot dt} - (k_{HQ} \cdot [HQ] + k_{BQ} \cdot [BQ]) \cdot [H_2O_2] \quad [3.17]$$

$$\left(\frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} \right)_{Req} = - \left(\frac{d[BQ]}{[W] \cdot dt} \right)_{Req} = -k_1 \cdot [HQ] \cdot [H_2O_2] + k_{BQ} \cdot [BQ] \cong 0 \quad [3.18]$$

$$[BQ] \cong [HQ] \cdot [H_2O_2] \frac{k_1}{k_{BQ}} \quad [3.19]$$

$$\frac{d[HQ + BQ]}{[W] \cdot dt} \cong S_{A \rightarrow (HQ+BQ)} \cdot \frac{d[A]}{[W] \cdot dt} - k_{HQ+BQ} \cdot ([HQ] + [BQ]) \cdot [H_2O_2] \quad [3.20]$$

$$\frac{d[\sum ic]}{[W] \cdot dt} \cong S_{A \rightarrow \sum ic} \cdot \frac{d[A]}{[W] \cdot dt} - k_{\sum ic} \cdot [\sum ic] \cdot [H_2O_2] \quad [3.21]$$

En resumen, las ecuaciones cinéticas propuestas para simular los datos experimentales de concentración de la HQ, RS, CTL y BQ fueron las ecuaciones: [3.12], [3.20] y [3.21] (presentadas en negrita). Estas ecuaciones fueron ajustadas a los valores de concentración tras la resolución de la integral analítica, teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores de fenol y peróxido de hidrógeno. Los resultados del ajuste de cada una de estas ecuaciones para cada uno de estos compuestos se recogen en la Tabla 3-5. El valor de la F de Fisher adquiere valores mayores si se adopta un modelo cinético que acoja únicamente la ecuación cinética [3.12] aplicada para cada intermedio individualmente, *i.e.*, considerando la formación de cada componente en paralelo y por separado, correspondiente al esquema A de la Figura 3-13. Esto significa que no es posible considerar que la constante cinética de la oxidación en todo sigue el mismo comportamiento, tal y como se puede observar de los valores del factor preexponencial y la energía de activación de cada uno en la ecuación cinética [3.12]. Para poder distinguir mejor las diferencias entre simular los valores de concentración con los modelos que pudieran considerarse, se ha

calculado la suma cuadrática de los residuos (S.C.R) del ajuste de las diferentes ecuaciones. Los resultados se encuentran en la Tabla 3-6. Como se puede observar el error asociado al ajuste de los datos experimentales con la ecuación [3.21] es considerablemente mayor que si se ajustan los datos con las otras dos ecuaciones cinéticas.

Tabla 3-5. Valores de las constantes y del análisis de varianza del ajuste realizado para la concentración de los intermedios cíclicos identificados.

Especie (i)	Ec.	$S_{A,i}$ (%)	F*	R ²	S.C.R (mg ² /L ²)	Ea (kJ/mol)	k ₀ **
HQ	[3.12]	3,0	125,1	0,95	264	66±21	(2,36±0,04) · 10 ⁵
RS	[3.12]	8,1	88,0	0,93	1582	48±5	1700 ±891
CTL	[3.12]	9,5	103,5	0,94	1497	86±23	6,74 ⁻⁸ ±4,07 · 10 ³
BQ	[3.12]	34,4	27,3	0,81	54201	70±9	(3,59 ±0,002) · 10 ⁶
BQ+HQ	[3.20]	41,7	31,6	0,83	54221	62±9	(3,08±0,01) · 10 ⁵
∑i	[3.21]	61,0	52,1	0,88	72210	61±9	(2,32±0,02) · 10 ⁵

* Valor de F significativo (α=0,05) = 2,82

** (l² · mol⁻¹ · s⁻¹ · g_{cat}⁻¹).

Tabla 3-6. Suma cuadrática (S.C.) del resultado de ajustar las ecuaciones cinéticas [3.12], [3.20] y [3.21] a los datos experimentales..

Ec.	∑S _{A,i}	∑S.C. (mg ² /L ²)
[3.12]	55%=3+8+9+34	57544
[3.12] y [3.20]	59%=42+8+9	57300
[3.21]	61%	72210

Las energías de activación obtenidas con la Ecuación [3.12] son distintas para cada uno de estos intermedios cíclicos, tomando valores desde 48 kJ/mol para el RS hasta 86 kJ/mol para el CTL (Tabla 3-5). Esto indica que el RS requiere menos energía para ser oxidado y, que esta reacción además, es menos sensible a cambios de temperatura que la del resto de compuestos. Por otro lado, la oxidación del CTL se ve más beneficiada que el del resto de intermedios por un aumento de temperatura, pudiendo lograr más fácilmente minimizar el valor del máximo de concentración que describe. En el rango de temperaturas estudiado, las constantes cinéticas adquieren un valor de mayor a menor, de forma que: $k_{CTL} > k_{BQ} > k_{RS} > k_{HQ}$.

Esto quiere decir que la hidroquinona, que es uno de los compuestos más ecotóxicos entre los cuatro ($EC_{50} = 0,04$ mg/L [349, 350]), es más difícil de oxidar mediante este proceso. Al menos, su presencia es minoritaria, pues la selectividad a este producto es la más baja entre los cuatro ($S_{A \rightarrow HQ} = 3$) y se consigue eliminarlo partir de 4 horas a 130 °C con una concentración de catalizador de 10 g/L. La 1,4-benzoquinona es otro compuesto de alta ecotoxicidad ($EC_{50} = 0,1-0,01$ mg/L [349, 350]) y, además, presenta una selectividad alta ($S_{A \rightarrow BQ} = 34,4$), lo que da origen a que sea el compuesto que alcanza una mayor concentración que el resto (de 6 a 2 veces mayor aproximadamente). Sin embargo, el valor de la constante cinética de desaparición de la 1,4-benzoquinona es mayor que para el resorcinol e hidroquinona y alcanza concentraciones próximas a la de estos compuestos a las 6 horas de reacción.

La Figura 3-14 muestra los valores de concentración experimentales (símbolos) y calculados con la ecuación [3.12] (líneas) de estos intermedios cíclicos en el medio de reacción.

Con el fin de explorar la influencia de la temperatura y la concentración de catalizador en un intervalo de condiciones de operación más amplio del experimental, se ha calculado el valor de las concentraciones de estos intermedios cíclicos para una temperatura de 60 a 150 °C; concentraciones de catalizador de 1,5 a 12,5 g/L y tiempos de reacción de 0 a 8 h. La Figura 3-15 recoge el perfil que describe la suma de las concentraciones de los intermedios cíclicos calculada con la ecuación cinética [3.12] frente al tiempo de reacción, con el fin de observar la influencia de la concentración de catalizador a una temperatura de 130 °C (Figura 3-15.A) y la influencia de la temperatura con una concentración del catalizador de 10 g/L.

Las condiciones iniciales utilizadas en éste cálculo han sido: $C_{Fenol,0} = 1$ g/L y $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, 130 °C. La Figura 3-15.A permite observar que la carga de catalizador no influye en el valor máximo que alcanza la concentración de los intermedios cíclicos frente al tiempo (~ 120 mg/L). Esto se debe a que, acorde a la ecuación cinética planteada (Ecuación [3.12]), tanto la velocidad de generación del intermedio como su oxidación mantienen una relación lineal con la carga de catalizador. Según esto la adición de más o menos catalizador no garantiza una menor presencia de estos compuestos a tiempos cortos de reacción (< 1 h).

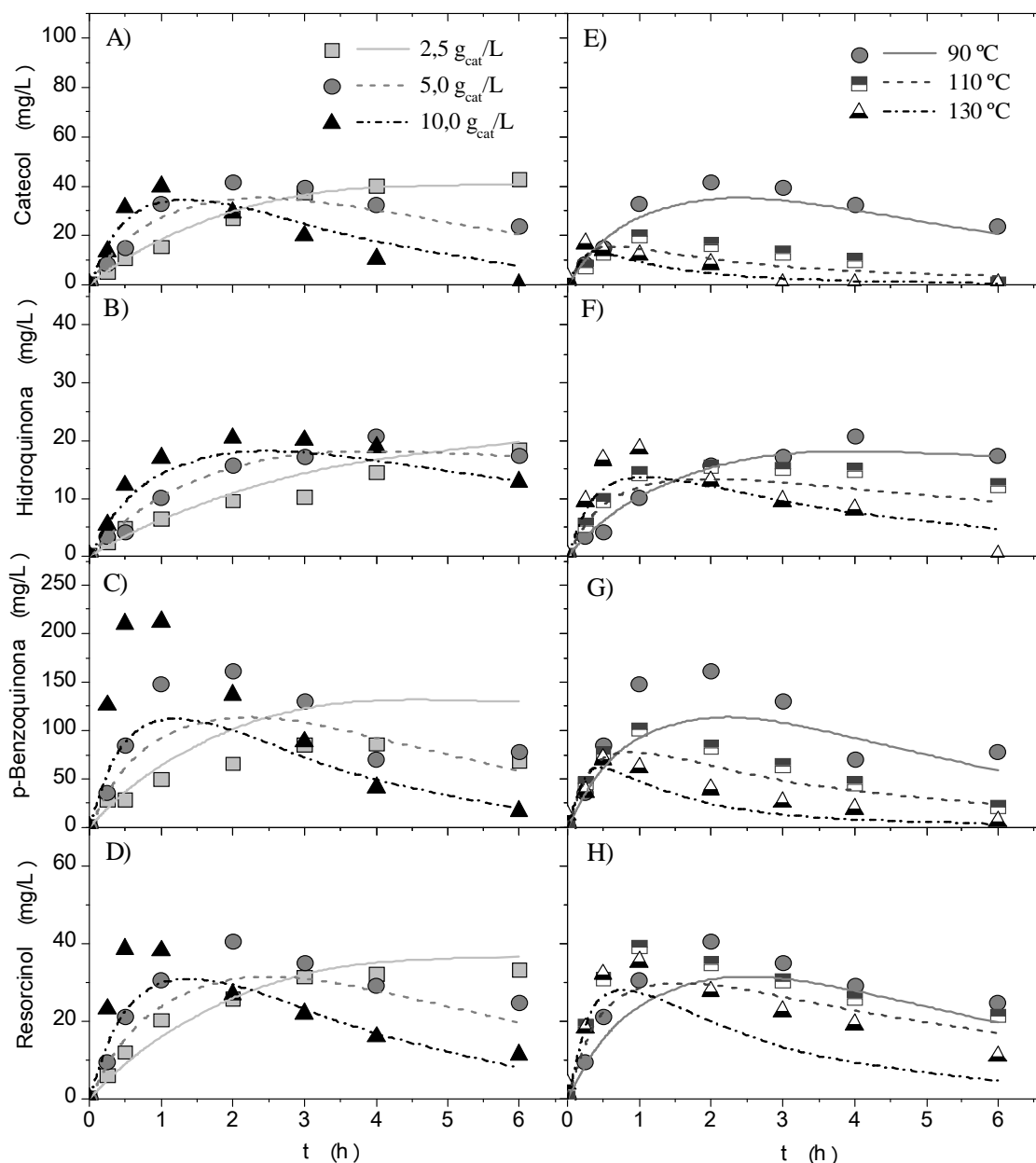


Figura 3-14. Evolución de la concentración de los intermedios cíclicos con el modelo (líneas) y datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A-D) o $5,0 \text{ g}_{cat}/\text{L}$ (E-H).

Aunque la concentración de catalizador no afecta a ese valor máximo, si se puede observar que la concentración de los intermedios cíclicos varía significativamente en el intervalo de concentraciones de catalizador comprendidas entre 0 y 6 g/L. Según esto podría ser crucial, por tanto, emplear cantidades de catalizador elevadas ($> 6 \text{ g/L}$), para conseguir que estos intermedios cíclicos no se acumulen en el medio de reacción y alcanzar conversiones altas de éstos. En cuanto a la temperatura de reacción (Figura 3-15.B), esta variable muestra una clara

influencia en el máximo de concentración alcanzado de los intermedios cíclicos frente al tiempo, disminuyendo este notoriamente cuanto mayor es la temperatura.

La Figura 3-16 muestra la concentración de cada uno de los intermedios cíclicos para un intervalo de temperaturas de 80 a 140 °C a 10 g_{cat}/L. El valor del máximo de concentración entre compuestos depende principalmente del valor de la selectividad ($S_{Fenol-i}$) de cada uno (Tabla 3-5). Los valores del máximo de concentración de 1,4-benzoquinona son mayores, debido a su selectividad. Sin embargo, ese máximo de concentración puede reducirse hasta 6 veces su valor si se incrementa la temperatura desde 80 °C a 140 °C. La variación del valor del máximo de concentración frente al tiempo varía de forma distinta para cada intermedio cíclico, *e.g.*, este valor en las concentraciones de HQ y RS no muestra un cambio tan drástico con la temperatura, como presentan el CTL y la BQ (Figura 3-16). Esto es de esperar, de acuerdo con las energías de activación estimadas en el ajuste de sus concentraciones: 66, 48, 86 y 70 kJ/mol para la HQ, el RS, CTL y la BQ, respectivamente.

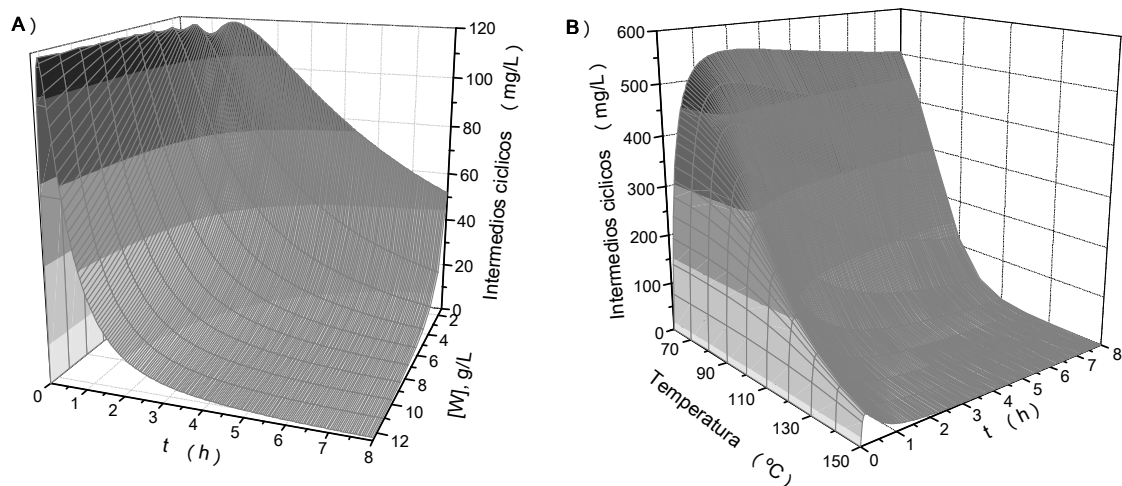


Figura 3-15. Perfil de la concentración total de los intermedios cíclicos producidos durante la oxidación con el tiempo para $C_{Fenol,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L y 130 °C (A) y 10 g/L de catalizador (B).

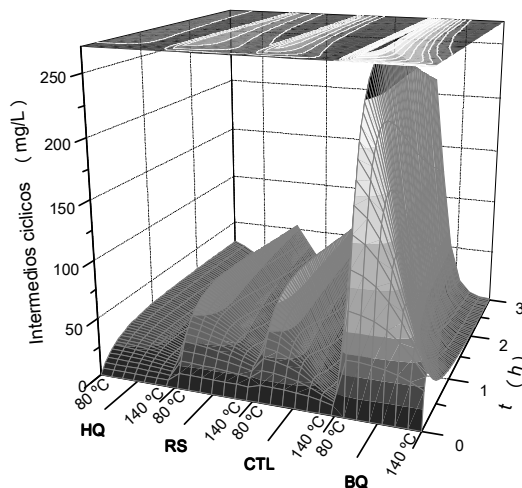


Figura 3-16. Perfil de la concentración de cada intermedio cíclico producido durante la oxidación con el tiempo en función de la temperatura de reacción para $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$ y 10 g/L de catalizador.

3.4.4 Producción de ácidos orgánicos

Los ácidos identificados en el medio de reacción son: maleico (MALE), fumárico (FUM), malónico (MALO), oxálico (OXA), acético (ACE) y fórmico (FORM). Su velocidad se ha formulado mediante un término de generación, debido a su formación a partir de la oxidación de compuestos de mayor peso molecular (fenol e intermedios cíclicos), y un término de consumo, con el fin de tener en cuenta su propia oxidación con peróxido de hidrógeno. Sin embargo, en este caso, se ha considerado la formación de estos ácidos a partir tanto de la oxidación del propio fenol (A), como de los intermedios cíclicos (*ic*: dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona). Además, en el caso de los ácidos de cadena más corta (*acc*, C1-C2: OXA, ACE y FORM), se ha incluido la posibilidad de que pudieran proceder también de la oxidación de ácidos carboxílicos de mayor peso molecular (*acm*, C3-C4: FUM, MALO y MALE), tal y como queda reflejado en la Figura 3-17. Para describir la evolución de la concentración de los ácidos de mayor peso molecular (*acm*) con el tiempo de reacción se ha propuesto Ecuación [3.22]. Por su parte, la concentración de los ácidos orgánicos de menor peso molecular (*acc*: OXA, ACE y FORM) se ajustaron a la ecuación cinética [3.23], que de forma más simplificada (considerando $im = ic$, *acm* o A), se puede expresar como la Ecuación [3.24]. Además, en este caso para los ácidos acético y fórmico no se consideró el término de consumo ($-k_{acc} \cdot [acc] \cdot [H_2O_2]$), pues sus perfiles de concentración sólo muestran un aumento continuo. El valor de los parámetros ajustados (k_0 , Ea), así como los

resultados en la regresión (R^2) y en el análisis de varianza (SC y F) quedan recogidos en la Tabla 3-7. La presencia de un mayor número de grados de libertad, debido a la consideración de la selectividad de fenol e intermedios a cada ácido, se refleja en el valor de F que, como puede apreciarse, es inferior al que se ha observado en el ajuste de la concentración de peróxido de hidrógeno ($F = 1913$), fenol ($F = 3757$) y la mayoría de los intermedios cíclicos ($F = 88-125$). Sin embargo, el valor de F comparado con su valor crítico, permite aceptar los modelos y el coeficiente de determinación indica que la regresión realizada es aceptable.

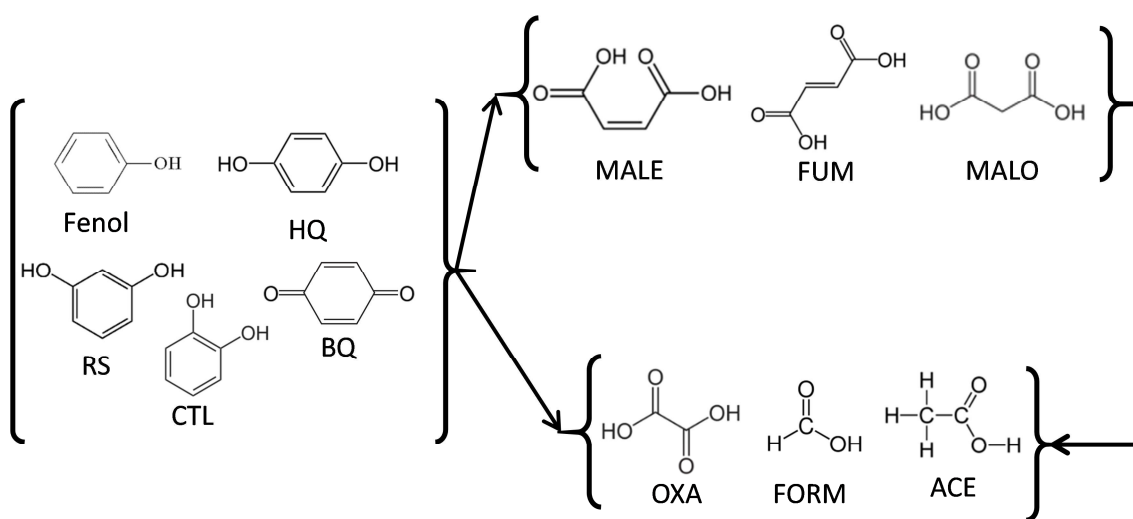


Figura 3-17. Esquema de reacción de fenol y sus intermedios cíclicos de oxidación a ácidos orgánicos con cadenas C1-C4 y de ácidos C3-C4 a ácidos C1-C2.

$$\frac{d[acm]}{[W] \cdot dt} = \left(S_{A \rightarrow acm} \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2] + \sum_{ic=1}^4 S_{ic \rightarrow acm} \cdot k_{ic} \cdot [ic] \cdot [H_2O_2] \right) - k_{acm} \cdot [acm] \cdot [H_2O_2] \quad [3.22]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[acc]}{[W] \cdot dt} = & S_{A \rightarrow acc} \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2] + \left(\sum_{ic=1}^4 S_{ic \rightarrow acc} \cdot k_{ic} \cdot [ic] \cdot [H_2O_2] \right) \\ & + \left(\sum_{j=1}^3 S_{acm \rightarrow acc} \cdot k_{acm} \cdot [acm] \cdot [H_2O_2] \right) - k_{acc} \cdot [acc] \cdot [H_2O_2] \end{aligned} \quad [3.23]$$

$$\frac{d[acc]}{[W] \cdot dt} = \left(\sum_{im=1}^8 S_{im \rightarrow acc} \cdot k_{im} \cdot [im] \cdot [H_2O_2] \right) - k_{acc} \cdot [acc] \cdot [H_2O_2] \quad [3.24]$$

Tabla 3-7. Valores de las constantes y del análisis de varianza del ajuste realizado para la concentración de los ácidos orgánicos de cadena media (j) y corta (m).

<i>a_{cm-c}</i>	F*	R ²	S.C.R (mg ² /L ²)	E _a (kJ/mol)	k ₀ **
MALE	34,0	0,94	38,25	91±22	1,00 · 10 ⁹ ± 3,99 · 10 ³
FUM	23,6	0,91	0,31	102±30	1,31 · 10 ¹⁰ ± 5,27 · 10 ³
MALO	21,8	0,90	11,87	41±6	200±109
OXA	16,1	0,92	37,21	117±12	3,01 · 10 ¹² ± 4,27 · 10 ³
ACE	95,6	0,98	7,62	-	-
FORM	53,4	0,96	83,41	-	-

* Valor de F significativo ($\alpha=0,05$) = 2,29 y 2,15 sólo para el ácido oxálico (OXA)

** ($\text{l}^2 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Las energías de activación del ácido maleico (91 kJ/mol), fumárico (102 kJ/mol) y oxálico (117 kJ/mol) son considerablemente mayores que la de sus compuestos de partida, *i.e.*, que la de los intermedios cíclicos (46-86 kJ/mol) o el fenol (35 kJ/mol). Esto significa que su oxidación se ve aún más afectada por la temperatura, pudiendo alcanzar mayores conversiones de estos compuestos cuánto mayor es la temperatura. Debido a las diferentes energías de activación, las constantes cinéticas obtenidas presentan un cruce de valores en el intervalo de condiciones de operación. A 90 y 110 °C, el valor obtenido de las constantes cinéticas sigue de mayor a menor la tendencia: $k_{\text{MALO}} > k_{\text{MALE}} > k_{\text{OXA}} > k_{\text{FUM}}$; mientras que a 130 °C adquieren el siguiente orden de mayor a menor: $k_{\text{OXA}} > k_{\text{MALE}} > k_{\text{MALO}} > k_{\text{FUM}}$. La diferencia en las tendencias evidencia la sensibilidad de éstos ácidos a la temperatura y que, por ejemplo, es posible aumentar la eliminación de ácido oxálico aumentando el valor de ésta, si fuera necesario. En cualquier caso, el ácido fumárico muestra ser el ácido orgánico más persistente, al menos, entre estos cuatro, pues el ácido fórmico y ácido acético se han mostrado refractarios al proceso.

La Figura 3-18 y la Figura 3-19 representan el perfil de concentraciones calculado a partir de las ecuaciones cinéticas ajustadas (líneas) junto con los datos experimentales (símbolos) para los ácidos de mayor peso molecular (MALE, FUM y MALO); los ácidos de menor peso molecular (OXA, ACE y FORM), respectivamente. El ácido fumárico (Figura 3-18.B-E) describe un máximo de concentración en un tiempo de dos horas, que el modelo no es capaz de predecir. Sin

embargo, el resto de los perfiles sigue de manera aceptable la tendencia que presentan los datos experimentales.

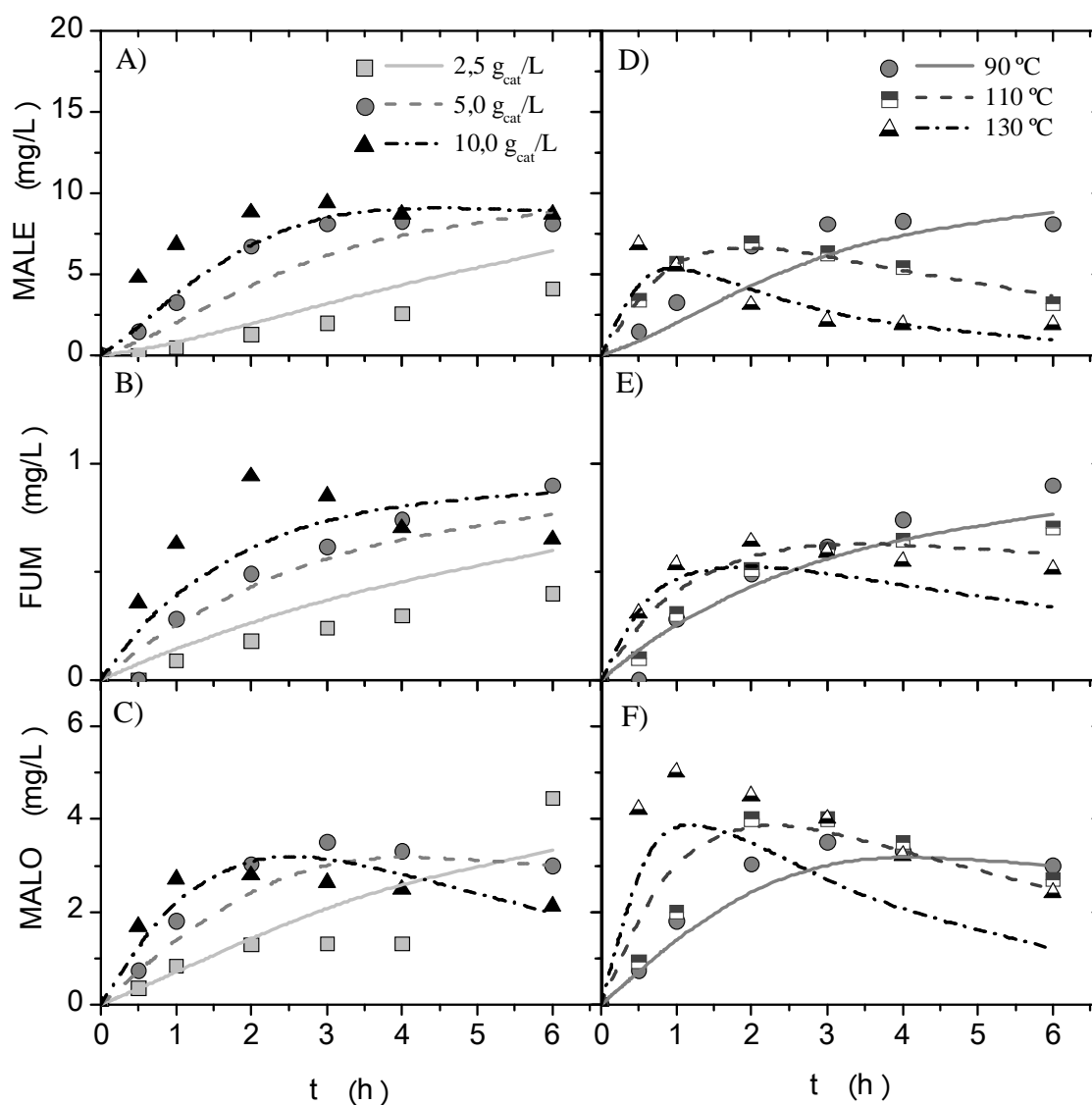


Figura 3-18. Evolución de la concentración de los ácidos de cadena media (j: MALE, FUM y MALO) con el modelo (líneas) y los datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A) o $5,0 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ (B).

Los valores de la selectividad de fenol e intermedios cíclicos a cada uno de los ácidos se muestra en la Tabla 3-8. Como puede observarse, la contribución de fenol a la formación de los ácidos no es tan significativa, como la determinada de éste a los intermedios cíclicos (55 %). Estos intermedios, de acuerdo a las selectividades determinadas, dan lugar a la formación de ácidos orgánicos C4-C1 y,

a su vez, los de mayor peso molecular (C4-C3: MALE, FUM y MALO) se oxidan para dar lugar a los ácidos de cadena más corta (C2-C1: OXA, ACE y FORM).

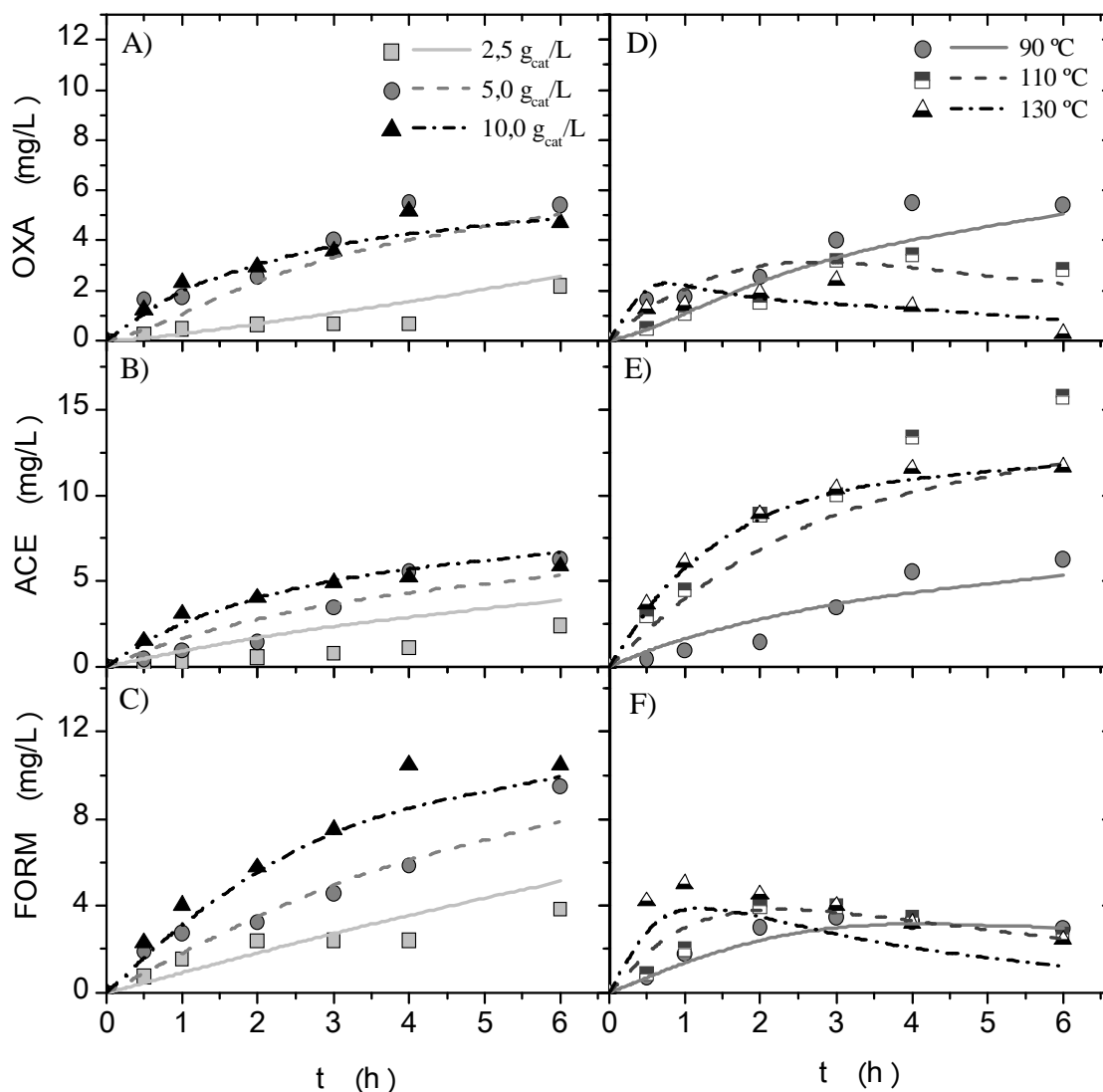


Figura 3-19. Evolución de la concentración de los ácidos de cadena corta (*m*: ACE, FORM y OXA) con el modelo (líneas) y los datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A) o $5,0 \text{ g}_{cat}/\text{L}$ (B).

La suma de las selectividades de cada compuesto no alcanza en ningún caso el 100 %, *i.e.*, el consumo de cada especie aún no viene descrita por la formación de las que han sido cuantificadas y cuya concentración ha sido ajustada. Cabe esperar que puedan contribuir a la formación del producto de condensación (P.C.) o, en su defecto, que se oxiden directamente a CO₂ y agua.

Tabla 3-8. Valores de selectividad de fenol e intermedios (B) a cada ácido generado (acc,acm) de acuerdo a las Ecuaciones [3.22] y [3.24] tras el ajuste realizado.

Ácidos (acc-m)	COMPUESTO DE PARTIDA (B)							
	Fenol	HQ	RS	CTL	BQ	MALO	MALE	FUM
MALE	0,19%	0,0%	0,0%	18,6%	0,0%	-	-	-
FUM	0,06%	1,91%	0,33%	0,0%	0,01%	-	-	-
MALO	0,26%	0,0%	2,32%	0,0%	2,73%	-	-	-
OXA	0,0%	0,0%	9,45%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
ACE	0,75%	16,3%	0,0%	2,32%	0,0%	0,0%	39,9%	0,0%
FOR	0,89%	0,0%	14,3%	0,0%	0,0%	100,0%	0,0%	100,0%
ΣY	2,15%	18,2%	26,4%	20,9%	2,7%	100,0%	39,9%	100,0%

3.4.5 Generación del producto de condensación (COT no identificado)

Los valores de concentración del COT no identificado han sido ajustados asumiendo que se trata de un único compuesto formado por un oligómero o polímero de condensación. Según se indicó en el apartado anterior dedicado al análisis del balance de carbono orgánico del medio de reacción (apartado 3.3.1, en la página 3-107), este producto sólo puede haber sido generado a partir de fenol, dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona. Se propuso entonces ajustar este COT no identificado, considerando que su formación sólo podía deberse a esas especies, pero sin considerar un término de consumo, ya que la diferencia entre la concentración del COT medido y calculado no disminuye en ningún caso con el tiempo (Figura 3-10). La ecuación cinética propuesta fue la Ecuación [3.25] y los valores de los parámetros ajustados (selectividad de fenol (A) e intermedios cíclicos al producto de condensación), de regresión (R^2) y de análisis de varianza (S.C. y F) se encuentran en la Tabla 3-9. El criterio F permite aceptar el modelo y valor del coeficiente de determinación indica una correlación aceptable entre los datos experimentales y el modelo.

$$\frac{d[P.C.]}{[W] \cdot dt} = \left(S_{A \rightarrow PC} \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2] + \sum_{ic=1}^4 S_{ic \rightarrow PC} \cdot k_{ic} \cdot [ic] \cdot [H_2O_2] \right) \quad [3.25]$$

Tabla 3-9. Valores de las constantes y del análisis de varianza del ajuste realizado para la concentración del COT no identificado (P.C.).

Ec.	$S_{A \rightarrow P.C.}$	$S_{HQ \rightarrow P.C.}$	$S_{RS \rightarrow P.C.}$	$S_{CTL \rightarrow P.C.}$	$S_{BQ \rightarrow P.C.}$	R^2	F	$F_{significativa}$	S.C.R (mg ² /L ²)
[3.23]	24,6 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0,96	159	2,82	31051

Los valores ajustados de la selectividad de fenol e intermedios cíclicos permiten concluir que el COT no identificado, designado como P.C., sólo se debe a la oxidación de fenol y que los otros compuestos no participan en su producción, de acuerdo a los valores obtenidos en la regresión: $S_{ic \rightarrow P.C.} = 0$. La Figura 3-20 muestra los perfiles de concentración de los datos experimentales (símbolos) y calculados (líneas) a partir de la ecuación [3.25].

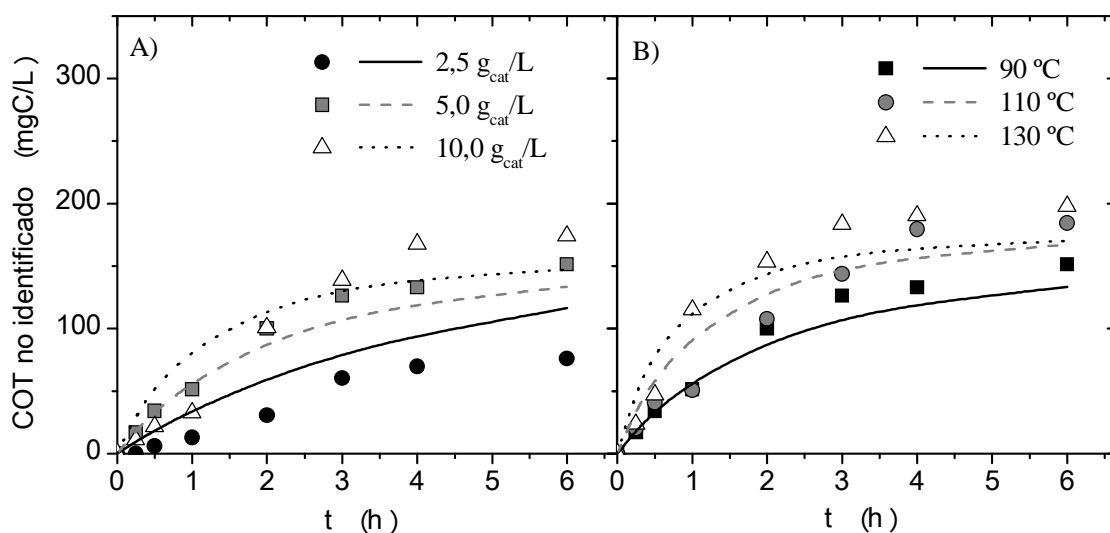


Figura 3-20. Evolución de la concentración del COT no identificado con el modelo (líneas) y datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90^\circ\text{C}$ (A) o $5.0 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ (B).

3.4.6 Evolución del carbono orgánico total (COT)

La concentración del COT puede ser obtenida a partir de las concentraciones calculadas mediante las ecuaciones cinéticas seleccionadas del P.C. (Ecuación [3.25]), los ácidos (Ecuaciones [3.22] y [3.24]), los intermedios cíclicos (Ecuaciones [3.12]) y el fenol (Ecuación [3.5]), considerando la contribución de cada compuesto al carbono orgánico del medio (Tabla 2-6, en la página 2-82). La Figura 3-21 muestra los valores de concentración de COT medidos (símbolos) y los calculados a

partir del conjunto de ecuaciones anteriores (líneas discontinuas). Como se puede observar, el cálculo del COT mediante las ecuaciones ajustadas a todas las especies que intervienen en el proceso representa adecuadamente la concentración del COT del medio de reacción.

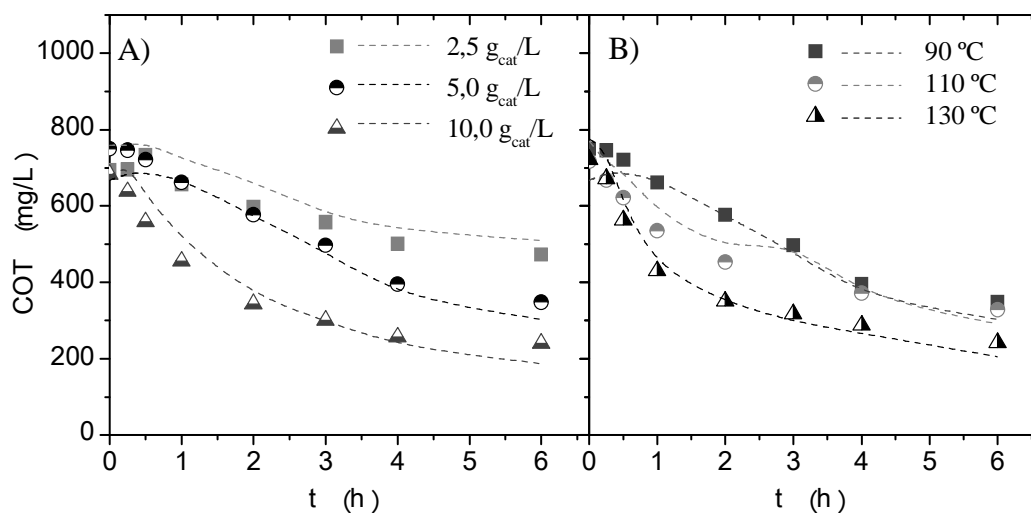


Figura 3-21. Valores del COT determinados con el modelo (línea continua), simulado con las ecuaciones de todos los componentes (línea discontinua) y según los datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A y C) o $5,0 \text{ g}_{cat}/\text{L}$ (B y C).

Determinar la concentración del COT, a partir de las ecuaciones cinéticas seleccionadas para cada una de las especies orgánicas, implica una gran complejidad y además, un mayor error en su cálculo, dado que su error es implícitamente la suma de cada uno de los errores absolutos que vienen del cálculo del resto de ecuaciones cinéticas. Por este motivo, se procedió a simplificar el cálculo del COT, mediante el ajuste de su concentración a ecuaciones cinéticas más simples, considerando el COT como un único compuesto que reacciona con el peróxido de hidrógeno. Para esto, se proponen las ecuaciones cinéticas [3.26] (Modelo 1) y [3.27] (Modelo 2), que difieren en el orden de reacción del COT: 1 y 2, respectivamente. Además de estos dos modelos, se consideraron otros dos más, en los que se asumió el valor de la concentración del COT como un conjunto de tres subgrupos de componentes designados como COT_A , COT_B y COT_C , con el fin de aproximar la aparición de grupos de compuestos con diferentes velocidades de oxidación y naturaleza. En este sentido, el primer grupo (COT_A) englobaría a los compuestos fácilmente oxidables (dihidroxibencenos y 1,4-benzoquinona), el

segundo (COT_B) se correspondería con los ácidos más susceptibles a la oxidación (MALE, FUM y OXA) y finalmente, el COT_C , se correspondería con los productos refractarios al proceso. Entendiendo que estos subgrupos aparecen secuencialmente en la reacción, el esquema de oxidación de estos bloques sería como el que se representa en la Figura 3-22. Siguiendo este orden secuencial de aparición, y acorde a las ecuaciones cinéticas propuestas para los compuestos, se propuso el sistema de ecuaciones cinéticas [3.28]-[3.31] para la concentración del COT (Modelo 3). Varios autores [255, 261] indican que el COT se ajusta mejor a una cinética de tipo potencial de orden dos respecto al COT y, por este motivo, se propuso también el sistema de ecuaciones [3.28] y [3.32]-[3.34] (Modelo 4).

$$-\frac{d[COT]}{[W] \cdot dt} = k \cdot [COT] \cdot [H_2O_2] \quad [3.26]$$

$$-\frac{d[COT]}{[W] \cdot dt} = k \cdot [COT]^2 \cdot [H_2O_2] \quad [3.27]$$

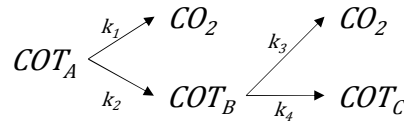


Figura 3-22. Esquema de reacción del COT desglosado en tres grupos distintos (COT_A , COT_B y COT_C).

$$COT = [COT_A] + [COT_B] + [COT_C] \quad [3.28]$$

$$-\frac{d[COT_A]}{[W] \cdot dt} = (k_1 + k_2) \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2] \quad [3.29]$$

$$\frac{d[COT_B]}{[W] \cdot dt} = k_2 \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2] - (k_3 + k_4) \cdot [COT_B] \cdot [H_2O_2] \quad [3.30]$$

$$\frac{d[COT_C]}{[W] \cdot dt} = k_4 \cdot [COT_B] \cdot [H_2O_2] \quad [3.31]$$

$$-\frac{d[COT_A]}{[W] \cdot dt} = (k_1 + k_2) \cdot [COT_A]^2 \cdot [H_2O_2] \quad [3.32]$$

$$\frac{d[COT_B]}{[W] \cdot dt} = k_2 \cdot [COT_A]^2 \cdot [H_2O_2] - (k_3 + k_4) \cdot [COT_B]^2 \cdot [H_2O_2] \quad [3.33]$$

$$\frac{d[COT_C]}{[W] \cdot dt} = k_4 \cdot [COT_B]^2 \cdot [H_2O_2] \quad [3.34]$$

La Tabla 3-10 recoge los datos de ajuste de los cuatro modelos propuestos. Como se puede observar, los modelos 1 y 2 se ajustan peor (coeficiente de determinación más bajo), pero su valor de F de Fisher es considerablemente mayor. Pese a esto, ninguno de estos modelos se ajusta adecuadamente al valor experimental del COT a las seis horas de reacción (hasta 6 veces más error que con los modelos 3 y 4). Por este motivo, si se desea simular el proceso a tiempos largo de reacción es mejor emplear los modelos que consideran el COT como tres subgrupos. Entre estos, se observa que no hay diferencias significativas entre el coeficiente de determinación y el valor de F. Sin embargo, la suma cuadrática de los residuos en cada regresión, indica que el de orden 1 da lugar a un 15 % menos de error. Por este motivo, se ha escogido finalmente este modelo (3) para representar el COT del medio de reacción (Ecuaciones [3.28]-[3.31]).

Tabla 3-10. Valores de las constantes cinéticas y del análisis de varianza del ajuste realizado para la concentración medida COT.

Modelo: Ec.	R ²	F	F signif.	S.C.R (mg ² /L ²)	Ea (kJ/mol)	ko**
Modelo 1: [3.26]	0,958	1038	4,05	63800	31±2	2,4±90
Modelo 2: [3.27]	0,964	1239	4,05	63096	37±2	0,03±1,26
Modelo 3: [3.28]-[3.31]	0,969	262,4	2,44	46472	COT _A : 2±0,4 COT _B : 52±2 COT _C : -	COT _A : 9170±4 COT _B : 587±645 COT _C : 0
Modelo 4: [3.28], [3.32]-[3.34]	0,970	269,1	2,44	54463	COT _A : 285±50 COT _B : 53±1 COT _C : -	COT _A : (3,1±0,9) ·10 ⁴ COT _B : (6,1±0,1) ·10 ³ COT _C : 0

* (l²·mol⁻¹·s⁻¹·g_{cat}⁻¹) para [3.26] y el modelo [3.28]-[3.31]; y (l³·mol⁻²·s⁻¹·g_{cat}⁻¹) para [3.27] y el modelo [3.28], [3.32]-[3.34].

La Figura 3-23 recoge el perfil de concentraciones del COT experimental (puntos), el que se ha calculado mediante el Modelo 3 (Ecuaciones [3.28]-[3.31], en línea continua) y el que se ha determinado a partir de las ecuaciones cinéticas de las especies orgánicas del medio de reacción (Figura 3-23.A y B). Además, se representa el COT calculado a partir de ambos modos (Modelo 3 y mediante las ecuaciones cinéticas de las especies orgánicas) frente al COT experimental para todos los puntos ajustados (Figura 3-23.C). Como se puede observar, el COT del medio de reacción se puede estimar de ambas formas correctamente, sin

desviaciones considerables de los valores tomados en los experimentos (Figura 3-23.C). Por lo tanto, el modelo es capaz de reproducir adecuadamente la concentración del COT en el tiempo.

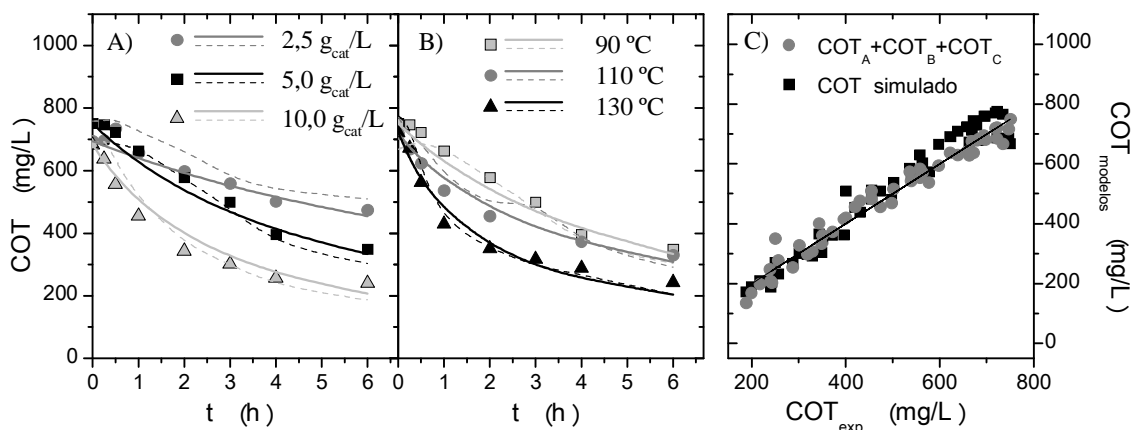


Figura 3-23. Valores del COT determinados con el modelo (línea continua), simulado con las ecuaciones de todos los componentes (línea discontinua) y según los datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A y C) o $5,0 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ (B y C).

3.4.7 Producción de CO_2

La desaparición del carbono orgánico total del medio de reacción se debe a su oxidación a CO_2 , de forma que el carbono abandona el medio líquido durante el transcurso de la reacción. En el sistema estudiado, esta producción puede ser simulada desde las ecuaciones cinéticas representadas hasta el momento, teniendo en cuenta que la suma del valor de la selectividad a cada producto, desde una misma especie, debe alcanzar el 100 % ($\sum S = 100 \%$). Así, para el fenol, el valor de este parámetro alcanzó los valores que figuran en la Tabla 3-11. De acuerdo con esto, la suma total de la selectividad del fenol al resto de compuestos identificados (intermedios cíclicos y ácidos), más P.C. alcanza un 81,8 %. El resto del fenol oxidado sólo puede estar dando lugar de forma directa a la producción de CO_2 . De igual forma, ocurre con la selectividad total del resto de intermedios a otros, *i.e.*, su suma no alcanza el 100 % (Tabla 3-8, en la página 3-126). Así pues, se va a tomar la diferencia entre el 100 % y la suma de las selectividades de cada compuesto en el medio, de forma que se asume la producción directa a CO_2 desde cada una de las especies orgánicas que se oxidan (Tabla 3-12). Con esto, y considerando la

producción de CO₂ generada por la diferencia de carbono en la formación de productos desde otros de cadena más larga (Tabla 3-13), se puede calcular la generación de CO₂ en las diferentes condiciones de reacción estudiadas. Los valores calculados de esta forma pueden ser comparados con los valores experimentales de carbono orgánico total inicial (COT₀) menos el COT en cada momento de la reacción (Ecuación [3.42]), considerando que cada mol de carbono que desaparece del medio líquido de reacción, se debe a la formación de un mol de CO₂. La Figura 3-24 muestra los perfiles de ese COT consumido calculado (líneas continuas) y los datos experimentales (puntos). Las diferencias encontradas entre los valores calculados y experimentales se deben a la suma de los errores de cada ecuación cinética utilizada.

Tabla 3-11. Valores de selectividad desde el fenol como componente origen.

$S_{Fenol \rightarrow Producto}$											
HQ	RS	CTL	BQ	MALE	FUM	MALO	OXA	ACE	FOR	P.C.	Σ
3,0%	8,1%	9,5%	34,4%	0,19%	0,06%	0,26%	0%	0,75%	0,89%	24,6%	81,8%

Tabla 3-12. Reacción de oxidación directa a CO₂ de las especies no refractarias.

	REACCIÓN	Ec.
FENOL → CO ₂	$C_6H_6O + 14 \cdot H_2O_2 \rightarrow 17 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[3.35]
HQ → CO ₂	$C_6H_6O_2 + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow 16 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[3.36]
RS → CO ₂	$C_6H_6O_2 + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow 16 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[3.37]
CTL → CO ₂	$C_6H_6O_2 + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow 16 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[3.38]
BQ → CO ₂	$C_6H_4O_2 + 12 \cdot H_2O_2 \rightarrow 14 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[3.39]
MALE → CO ₂	$C_4H_4O_4 + 2 \cdot H_2O_2 \rightarrow 4 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[3.40]
OXA → CO ₂	$C_2H_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.41]

$$\frac{d[CO_2]}{dt} \cong \frac{d[COT_0 - COT_{medido}]}{dt} \quad [3.42]$$

Tabla 3-13. Reacciones de oxidación a productos de cadena más corta y el CO₂ generado.

	REACCIÓN	Ec.
FENOL → MALE	$C_6H_6O + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 9 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.43]
FENOL → FUM	$C_6H_6O + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 9 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.44]
FENOL → MALO	$C_6H_6O + 10 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_3H_4O_4 + 11 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[3.45]
FENOL → OXA	$C_6H_6O + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + 15 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[3.46]
FENOL → ACE	$C_6H_6O + 10 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 11 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[3.47]
FENOL → FORM	$C_6H_6O + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 10 \cdot H_2O + 5 \cdot CO_2$	[3.48]
HQ → FUM	$C_6H_6O_2 + 7 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.49]
HQ → ACE	$C_6H_6O_2 + 9 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 10 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[3.50]
RS → FUM	$C_6H_6O_2 + 7 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.51]
RS → MALO	$C_6H_6O_2 + 11 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_3H_4O_4 + 12 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[3.52]
RS → OXA	$C_6H_6O_2 + 12 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + 14 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[3.53]
RS → FORM	$C_6H_6O_2 + 10 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 12 \cdot H_2O + 5 \cdot CO_2$	[3.54]
CTL → MALE	$C_6H_6O_2 + 7 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.55]
CTL → ACE	$C_6H_6O_2 + 9 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 10 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[3.56]
BQ → FUM	$C_6H_4O_2 + 6 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 6 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.57]
BQ → MALO	$C_6H_4O_2 + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_3H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[3.58]
MALE → ACE	$C_4H_4O_4 + 2 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 2 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.59]
FUM → FORM	$C_4H_4O_4 + 5 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 6 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[3.60]
MALO → FORM	$C_3H_4O_4 + 4 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 3 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[3.61]

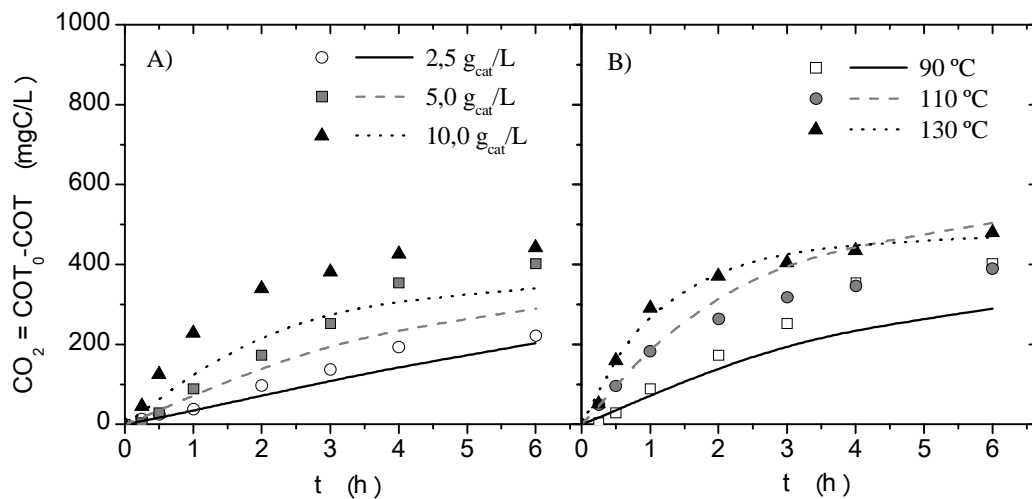


Figura 3-24. Evolución en la producción de CO₂ como $[COT_0 - COT]$ calculada a partir de las ecuaciones cinéticas de los compuestos orgánicos (líneas) y experimental (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A) o $5,0 \text{ g}_{cat}/\text{L}$ (B).

La distribución de los valores de selectividad, de acuerdo con la simulación realizada, queda tal y como se presenta en la Figura 3-25. Según esto, un gran porcentaje de aromáticos y 1,4-benzoquinona deben dar lugar a la formación directa de CO₂ en su oxidación para poder simular adecuadamente la generación de este compuesto, tal y como proponen *Domínguez et al.* en su publicación [253].

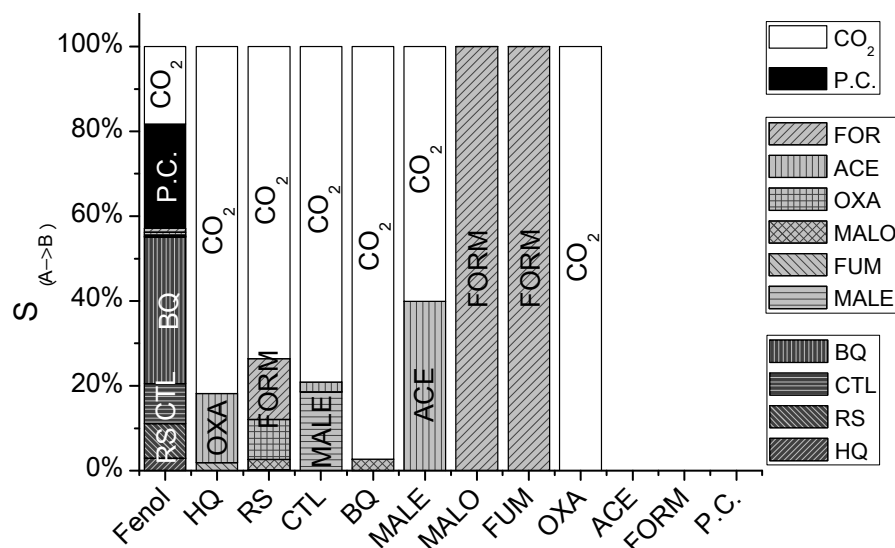


Figura 3-25. Distribución de los valores de la selectividad a cada uno de los productos (B) desde los compuestos que se oxidan en el medio (A).

La simulación del dióxido de carbono puede ser mejorada bajo la consideración de la ecuación [3.42] y los modelos anteriores del COT (Ecuación [3.62]). La Figura 3-26 muestra la cantidad de CO₂ que se produciría calculado con el modelo propuesto para el COT del medio de reacción (líneas continuas), así como la concentración según la simulación anterior (líneas discontinuas) y los datos experimentales de COT₀-COT_{medido} frente al tiempo. Como puede observarse, estos datos experimentales, se reproducen mejor a través del modelo de COT propuesto.

$$\frac{d[CO_2]}{dt} \cong \frac{d[COT_0 - COT_{medido}]}{dt} = \frac{d[COT_0]}{dt} - \frac{d[COT_{medido}]}{dt} = - \frac{d[COT_{medido}]}{dt} \quad [3.62]$$

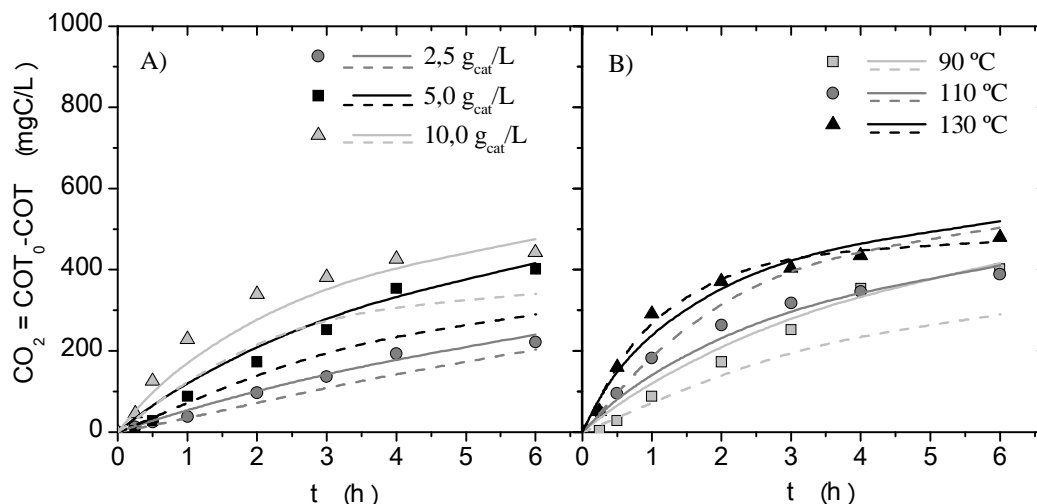


Figura 3-26. Evolución en la producción de CO_2 como $[\text{COT}_0 - \text{COT}]$ calculada con el modelo (Ecuaciones [3.28]-[3.31], líneas continuas), simulado a partir de las ecuaciones cinéticas de las especies orgánicas (líneas discontinuas) y experimental (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A) o $5,0 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ (B).

3.4.8 Resumen del modelo cinético

En base a diferentes rutas de oxidación, propuestas para el CWPO de fenol hacia sus intermedios y cada uno de estos a otros, hasta la formación de CO_2 por parte de cada especie orgánica, se han formulado diferentes ecuaciones cinéticas. Éstas se han ajustado para describir adecuadamente la velocidad de desaparición y aparición en el medio de reacción de todas las especies implicadas en el proceso en base a su ajuste a los valores de concentración de cada compuesto. A partir de la bondad de los parámetros de ajuste, regresión y de análisis de varianza, se han seleccionado las ecuaciones cinéticas y ruta de oxidación correspondiente. Ésta ruta ha sido discriminada mediante la obtención de selectividades nulas para unos intermedios a otros.

En la Figura 3-27 se muestran esquema de oxidación que se han considerado en este trabajo para el ajuste de la concentración de cada compuesto (flechas grises y negras) y las que, de acuerdo con los resultados obtenidos, son más probables y, al menos, contemplan las selectividades en las ecuaciones cinéticas ajustadas (flechas negras). Para alcanzar este esquema, ha sido necesario suponer una contribución directa del fenol a CO_2 , tal y como indican Domínguez *et al.* [253] que podía haber. Cabe decir que, a diferencia de otras rutas propuestas en WAO [21, 352, 353], Fenton [259] o, más recientemente, en CWPO [179], los datos

experimentales no permiten ajustar correctamente una ecuación cinética que establezca la existencia de un equilibrio entre 1,4-benzoquinona e hidroquinona. Tampoco se ha podido establecer, mediante una ecuación cinética de tipo potencial, la generación de 1,4-benzoquinona desde hidroquinona, como otros autores señalan que podría ocurrir en *CWPO* [40, 76, 190]. Esto ha sido así, debido a que la velocidad de desaparición de hidroquinona es muy inferior a la velocidad de aparición de 1,4-benzoquinona.

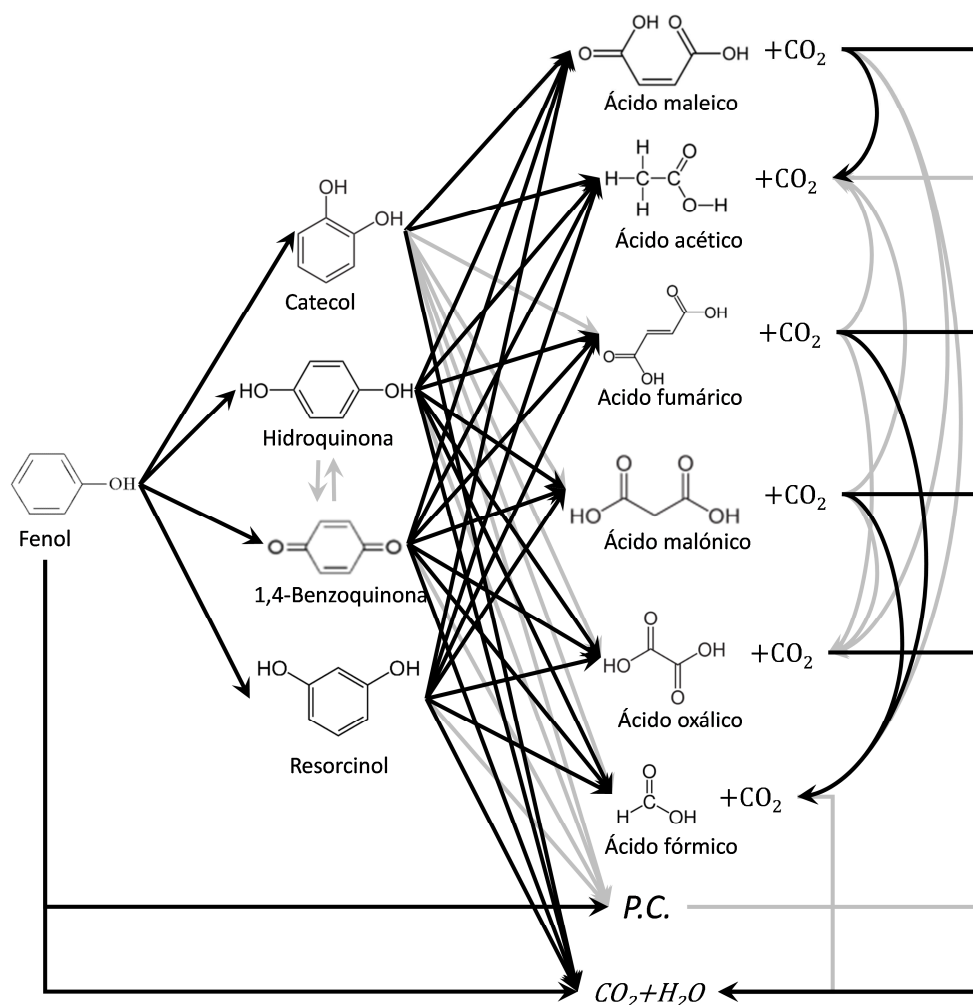


Figura 3-27. Esquema de la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno con todas las rutas de oxidación contempladas (flechas grises y negras) y la ruta que el modelo cinético sigue (sólo flechas negras).

El conjunto de ecuaciones cinéticas seleccionadas que permiten determinar la concentración de cada una de las especies involucradas en el proceso estudiado ($P = 4$ bar, $C_{cat} = 0-10$ g/L, $T = 90-130$ °C, pH_0 natural y $t_R \leq 6$ h) para cualquier tiempo de reacción queda recogido en la Tabla 3-14. Las unidades de concentración

de cada especie recogida en la tabla se expresan en mol/L y la energía de activación en kJ/mol.

Tabla 3-14. Velocidades de producción y consumo de peróxido de hidrógeno, fenol e intermedios y productos de su oxidación involucrados en el proceso CWPO de fenol con A-NH (A representa al fenol, las concentraciones se expresan en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

COMPUESTO	Ec.
$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = 131,7 \cdot \exp\left(\frac{-43}{R \cdot T}\right) \cdot [H_2O_2]^2$	[3.63]
$-\frac{d[A]}{[W] \cdot dt} = 21,0 \cdot \exp\left(\frac{-35}{R \cdot T}\right) \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$	[3.64]
$\frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} = \left[0,030 \cdot k_A \cdot [A] - 2,4E5 \cdot \exp\left(\frac{-66}{R \cdot T}\right) \cdot [HQ]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.65]
$\frac{d[RS]}{[W] \cdot dt} = \left[0,081 \cdot k_A \cdot [A] - 1700 \cdot \exp\left(\frac{-48}{R \cdot T}\right) \cdot [RS]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.66]
$\frac{d[CTL]}{[W] \cdot dt} = \left[0,095 \cdot k_A \cdot [A] - 6,7E8 \cdot \exp\left(\frac{-86}{R \cdot T}\right) \cdot [CTL]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.67]
$\frac{d[BQ]}{[W] \cdot dt} = \left[0,344 \cdot k_A \cdot [A] - 3,6E6 \cdot \exp\left(\frac{-70}{R \cdot T}\right) \cdot [BQ]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.68]
$\frac{d[MALE]}{[W] \cdot dt} = \left[(0,0019 \cdot k_A \cdot [A] + 0,186 \cdot k_{CTL} \cdot [CTL]) - 1,0E9 \cdot \exp\left(\frac{-91}{R \cdot T}\right) \cdot [MALE]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.69]
$\frac{d[FUM]}{[W] \cdot dt} = \left[\left(0,0006 \cdot k_A \cdot [A] + 0,0191 \cdot k_{HQ} \cdot [HQ] + 0,0033 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + 0,0001 \cdot k_{BQ} \cdot [BQ]\right) - 1,3E10 \cdot \exp\left(\frac{-102}{R \cdot T}\right) \cdot [FUM]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.70]
$\frac{d[MALO]}{[W] \cdot dt} = \left[\left(0,0026 \cdot k_A \cdot [A] + 0,0232 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + 0,0273 \cdot k_{BQ} \cdot [BQ]\right) - 200 \cdot \exp\left(\frac{-41}{R \cdot T}\right) \cdot [MALO]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.71]
$\frac{d[OXA]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0945 \cdot k_{RS} \cdot [RS] - 2,4E5 \cdot \exp\left(\frac{-66}{R \cdot T}\right) \cdot [OXA]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.72]
$\frac{d[ACE]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0075 \cdot k_A \cdot [A] + 0,163 \cdot k_{HQ} \cdot [HQ] + 0,0232 \cdot k_{CTL} \cdot [CTL] + 0,399 \cdot k_{MALE} \cdot [MALE]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.73]
$\frac{d[FORM]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0089 \cdot k_A \cdot [A] + 0,143 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + k_{MALO} \cdot [MALO] + k_{FUM} \cdot [FUM]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.74]
$\frac{d[P.C.]}{[W] \cdot dt} = 0,246 \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$	[3.75]
SIMPLIFICACIÓN PARA EL CÁLCULO DE COT Y CO₂:	
$[CO_2] \cong [COT]_0 - [COT] = [COT]_0 - [COT_A] - [COT_B]$	[3.76]
$-\frac{d[COT_A]}{[W] \cdot dt} = 9170 \cdot \exp\left(\frac{-2}{R \cdot T}\right) \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2]$	[3.77]
$\frac{d[COT_B]}{[W] \cdot dt} = k_{COT_A} \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2] - 587 \cdot \exp\left(\frac{-52}{R \cdot T}\right) \cdot [COT_B] \cdot [H_2O_2]$	[3.78]

El modelo cinético desarrollado para este proceso se ajusta adecuadamente como se ha podido observar para cada especie. La Figura 3-28 muestra la bondad de los ajustes en términos de conversión medida y calculada de peróxido de hidrógeno, fenol, COT simulado (a partir de las ecuaciones cinéticas de todas las especies y teniendo en cuenta su contribución al COT teórico), COT (desde el modelo bicomponente: COT_A y COT_B) y, finalmente, CO_2 (como la diferencia del COT_0 y el COT desde el modelo anterior).

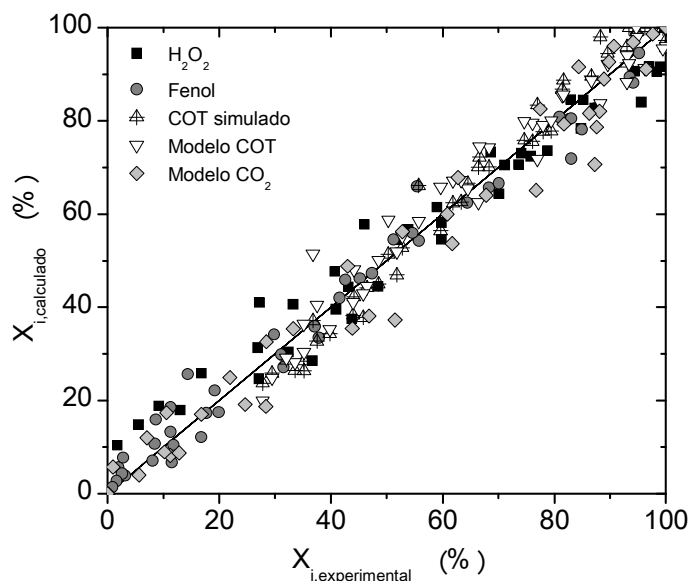


Figura 3-28. Representación entre los valores determinados a partir de las ecuaciones cinéticas seleccionadas y los valores medidos.

El desarrollo de un modelo que permita determinar la cantidad de CO_2 generada, es interesante para estimar de forma aproximada el aumento de presión que pudiera tener lugar, debido al gas producido, para el tratamiento de aguas residuales con altas cargas orgánicas. Por otra parte, este modelo permite estimar la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para alcanzar cualquier valor límite en la concentración de una especie determinada. Así, es posible evaluar la viabilidad económica del proceso en tanto que, como indican algunos autores [68, 71, 175], es esta variable una de las principales condicionantes en la economía del proceso. Asimismo, el modelo cinético desarrollado permite calcular el tiempo o volumen del reactor necesario a unas determinadas condiciones, para alcanzar la conversión deseada de cualquier especie.

Los valores de energía de activación de fenol (Ecuación [3.64]) y peróxido de hidrógeno (Ecuación [3.63]) son del mismo orden de magnitud, aunque levemente inferiores a los que han calculado otros autores [68, 169] (Tabla 1-9). Esto significa que la energía requerida para que tenga lugar la oxidación del fenol con el catalizador A-NH es inferior. Una energía de activación inferior también implica que la constante cinética no varía de forma considerable con la temperatura. Esto concede una mayor estabilidad al proceso frente a variaciones importantes de la temperatura mientras éste se encuentre en funcionamiento. También destaca la relación entre las energías de activación del fenol y el peróxido de hidrógeno. Mientras que en la literatura se observa que suele ser mayor la energía de activación obtenida en la oxidación del fenol que la de descomposición del peróxido de hidrógeno, en este sistema catalizado por A-NH se ha observado lo contrario.

3.4.9 Propuesta del mecanismo de reacción

De acuerdo a varios autores [194-200], es posible describir el mecanismo de descomposición de peróxido de hidrógeno a radicales hidroxilo e hidroperóxido en base a un proceso redox, el cual transcurre mediante reacciones cíclicas de intercambio de electrones con los grupos superficiales o con los electrones π deslocalizados de los planos basales de un material de carbono. Tras esto, los radicales generados reaccionan con el fenol e intermedios de oxidación, que se encuentran en las proximidades del catalizador o adsorbidos sobre él. Comúnmente, se presupone que las especies que componen la carga orgánica del agua residual son adsorbidas en el catalizador. En este caso, se ha considerado que esta carga orgánica puede ser adsorbida por los grupos superficiales oxigenados del A-NH y que, después, reaccionan con los radicales libres de oxidación formados en la descomposición del peróxido de hidrógeno. En base a esto, se han propuesto una serie de reacciones químicas que pudieran ocurrir en el proceso recogidas en la Tabla 3-15 (Ecuaciones desde [3.79] a [3.85]). La Figura 3-29 representa la formación de los radicales hidroxilo e hidroperóxido mediante diferentes rutas, de acuerdo a las reacciones [3.79] a [3.81].

Tabla 3-15. Reacciones que tienen lugar durante el proceso CWPO del fenol en presencia de un negro de humo empleado como catalizador.

	REACCIÓN QUÍMICA	Ec.
Reducción H ₂ O ₂ :	$H_2O_2 \xrightleftharpoons[-e^-, k_{-1}]{ +e^-, k_1 } HO^\bullet + OH^-$	[3.79]
Oxidación H ₂ O ₂ :	$H_2O_2 \xrightleftharpoons[+e^-, k_{-2}]{ -e^-, k_2 } HOO^\bullet + H^+$	[3.80]
Descomposición redox H ₂ O ₂ :	$2 \cdot H_2O_2 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{ k_3 } HO^\bullet + HOO^\bullet + OH^- + H^+$	[3.81]
Adsorción de compuesto orgánico:	$C_xH_yO_z + * \xrightleftharpoons[k_{-4}]{ k_4 } C_xH_yO_z^*$	[3.82]
Oxidación vía 1:	$C_xH_yO_z^* + HO^\bullet \xrightarrow{k_5} C_mH_nO_n^* + \left(\frac{y+1-n}{2}\right) \cdot H_2O + (x-m) \cdot CO_2$	[3.83]
Oxidación vía 2:	$C_xH_yO_z^* + HOO^\bullet \xrightarrow{k_6} C_mH_nO_n^* + \left(\frac{y+1-n}{2}\right) \cdot H_2O + (x-m) \cdot CO_2$	[3.84]
Desorción de intermedio:	$C_mH_nO_n^* \xrightleftharpoons[k_{-10}]{ k_{10} } C_mH_nO_n + *$	[3.85]

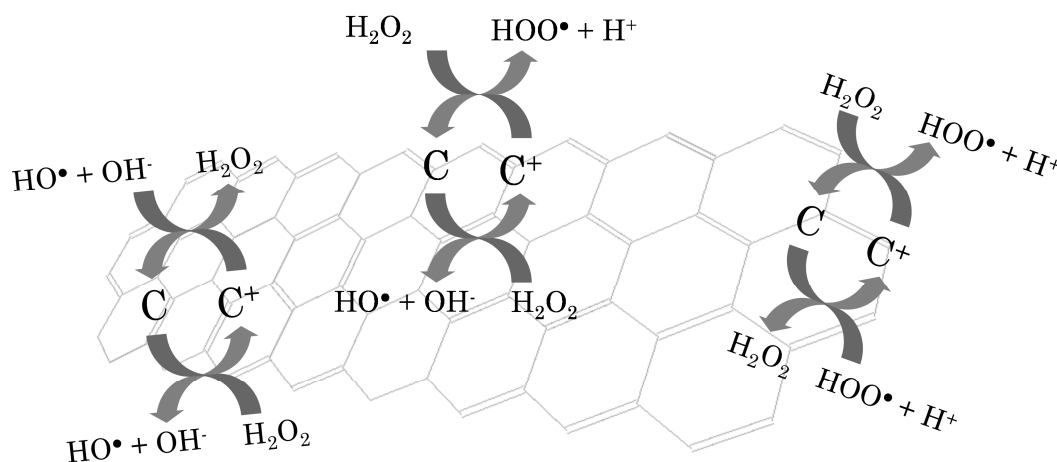


Figura 3-29. Descomposición del peróxido de hidrógeno vía reacciones cíclicas de intercambio de electrones con los grupos funcionales y/o con los electrones π deslocalizados de los planos basales de un material de carbonoso.

Las velocidades de generación de las especies radicalarias pueden describirse a partir de las reacciones planteadas ([3.79] y [3.80]), mediante las ecuaciones [3.86] y [3.87]. Si se considera la hipótesis de estado *pseudoestacionario* para los radicales libres, que asume que la concentración de una especie radicalica

es muy pequeña y se mantiene constante, entonces la velocidad neta de producción se puede considerar nula (Ecuaciones [3.88] y [3.89]). A partir de éstas, se puede establecer que la concentración de los radicales es proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno de la que se dispone en el medio de reacción (Ecuaciones [3.90] y [3.91]).

$$\left(\frac{d[HO\bullet]}{dt}\right)_{R1} = k_1 \cdot [H_2O_2] - k_{-1} \cdot [HO\bullet] \cdot [OH^-] \quad [3.86]$$

$$\left(\frac{d[HOO\bullet]}{dt}\right)_{R2} = k_2 \cdot [H_2O_2] - k_{-2} \cdot [HOO\bullet] \cdot [H^+] \quad [3.87]$$

$$\left(\frac{d[HO\bullet]}{dt}\right)_{R1} = k_1 \cdot [H_2O_2] - k_{-1} \cdot [HO\bullet] \cdot [OH^-] \cong 0 \quad [3.88]$$

$$\left(\frac{d[HOO\bullet]}{dt}\right)_{R2} = k_2 \cdot [H_2O_2] - k_{-2} \cdot [HOO\bullet] \cdot [H^+] \cong 0 \quad [3.89]$$

$$[HO\bullet] \cong \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[H_2O_2]}{[OH^-]} \quad [3.90]$$

$$[HOO\bullet] \cong \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot \frac{[H_2O_2]}{[H^+]} \quad [3.91]$$

La velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno puede ser formulada como en la Ecuación [3.92], considerando la Reacción [3.81]. Si se toma las equivalencias de concentración entre las especies radicálicas y el peróxido de hidrógeno (ecuaciones [3.90] y [3.91]), puede obtenerse la ecuación [3.93]. Esta puede reducirse, de modo que la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno viene establecida por la ecuación [3.94]. Esta ecuación cinética es la que se ha obtenido de forma empírica, en el modelo cinético propuesto para el proceso *CWPO* de fenol.

$$-\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_{R3} = k_3 \cdot [H_2O_2]^2 - k_{-3} \cdot [HO\bullet] \cdot [HOO\bullet] \cdot [OH^-] \cdot [H^+] \quad [3.92]$$

$$-\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_{R3} = k_3 \cdot [H_2O_2]^2 - \left(\frac{k_{-3} \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{k_{-1} \cdot k_{-2} \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}\right) \cdot [H_2O_2]^2 \quad [3.93]$$

$$-\left(\frac{d[H_2O_2]}{dt}\right)_{R3} = \left(k_3 - \frac{k_{-3} \cdot k_1 \cdot k_2}{k_{-1} \cdot k_{-2}}\right) \cdot [H_2O_2]^2 \cong k'_3 \cdot [H_2O_2]^2 \quad [3.94]$$

Mediante el ajuste a las ecuaciones cinéticas con los valores estadísticos más favorables, se ha descartado la adsorción de las especies orgánicas en el catalizador o se ha aceptado que no es una etapa limitante o significativa. Si se considera la adsorción de las especies orgánicas en un centro activo [*] del catalizador, previa a su oxidación, se puede establecer entonces que se alcanza rápidamente el equilibrio entre la especie adsorbida y no adsorbida (Ecuación [3.95]), en tanto que la adsorción no ha sido limitante en el proceso. De acuerdo a esto, si la especie orgánica es adsorbida, su concentración en el centro activo es proporcional a su concentración en el medio de reacción (Ecuación [3.96]). La velocidad de oxidación de esta especie, con los diferentes radicales hidroxilo e hidropéroxido puede establecerse como la Ecuación [3.97]. Considerando que la especie adsorbida es proporcional a su concentración en el medio y que la concentración de los radicales lo es a la concentración del peróxido de hidrógeno, se puede llegar a la ecuación [3.98]. Ésta es la que se ha obtenido en la oxidación de fenol para en el modelo cinético (anterior Tabla 3-14).

$$\left(-\frac{d[C_xH_yO_z]}{dt} \right) = k_4 \cdot [C_xH_yO_z] \cdot [*] - k_{-2} \cdot [C_xH_yO_z^*] \cong 0 \quad [3.95]$$

$$[C_xH_yO_z^*] = \frac{k_4 \cdot [C_xH_yO_z] \cdot [*]}{k_{-2}} = k'_4 \cdot [*] \cdot [C_xH_yO_z] \rightarrow [C_xH_yO_z^*] \propto [C_xH_yO_z] \quad [3.96]$$

$$\left(-\frac{d[C_xH_yO_z^*]}{dt} \right)_{R5+R6} = k_5 \cdot [C_xH_yO_z^*] \cdot [HO^\bullet] + k_6 \cdot [C_xH_yO_z^*] \cdot [HOO^\bullet] \quad [3.97]$$

$$\left(-\frac{d[C_xH_yO_z]}{dt} \right)_{R5+R6} = k_{C_xH_yO_z} \cdot [C_xH_yO_z] \cdot [H_2O_2] \quad [3.98]$$

3.4.10 Simulación de variables a partir del modelo cinético

El modelo cinético obtenido mediante el análisis y el ajuste de las ecuaciones cinéticas propuestas a los datos experimentales, permite extrapolar éstos en condiciones de operación en las que se han trabajado y observar la tendencia de ciertos parámetros característicos en estos procesos. En este apartado, se muestra el valor y la variabilidad del grado de mineralización, de la eficacia en el consumo

de peróxido de hidrógeno y de la demanda teórica de oxígeno del proceso *CWPO* de fenol con el catalizador A-NH que permite calcular el modelo cinético.

3.4.10.1 *Grado de mineralización*

El grado de mineralización (σ) [68, 261], se define como la relación entre el COT consumido y el fenol reaccionado en moles o gramos de carbono (Ecuación [3.99]). Considerando los valores de concentración de fenol y COT que se obtienen a partir de las ecuaciones cinéticas [3.5] y [3.28]-[3.31], es posible estimar los valores de mineralización del proceso en el intervalo de condiciones que se desee. Con el fin de estudiar el grado de mineralización alcanzado en *CWPO* de fenol empleando el catalizador A-NH y el efecto de las condiciones de operación en éste, se calculó sus valores y simuló su comportamiento en el sistema aplicando las ecuaciones cinéticas obtenidas. Este cálculo se hizo, por un lado, en un intervalo de concentraciones de catalizador de 2 a 12 g/L a 130 °C (Figura 3-30.A) y, por otro lado, fijando esta concentración en 10 g/L para valores de temperatura comprendidos entre 60 y 150 °C (Figura 3-30.B). En ambos casos, las condiciones iniciales fueron: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$ y $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$.

El grado de mineralización, tal y como se observa en las gráficas, no supera el 80 % debido a los compuestos refractarios a la oxidación (acético, fórmico y el P.C.). En la Figura 3-30.A se puede apreciar que el efecto de la concentración de catalizador no es significativo para valores superiores a 6 g/L. Una concentración de catalizador mayor no permite conseguir un grado de mineralización mayor, ya que se alcanza el máximo grado de mineralización para tiempos de reacción de dos horas, el cual es independiente de las condiciones de operación porque las selectividades a los compuestos refractarios no varían según el modelo. Por su parte, la temperatura tiene un efecto más notable, pudiendo observarse que el límite máximo de mineralización, impuesto por los compuestos refractarios, es alcanzado a altas temperaturas con tiempos de reacción muy cortos y que, conforme disminuye la temperatura, el grado de mineralización disminuye considerablemente. Para asegurar el máximo de mineralización en tiempos de reacción razonables y a las condiciones de reacción consideradas, es recomendable operar aproximadamente a 110 °C.

$$\sigma = \frac{[COT_{consumido}]}{[COT \text{ del Fenol }_{consumido}]} \quad [3.99]$$

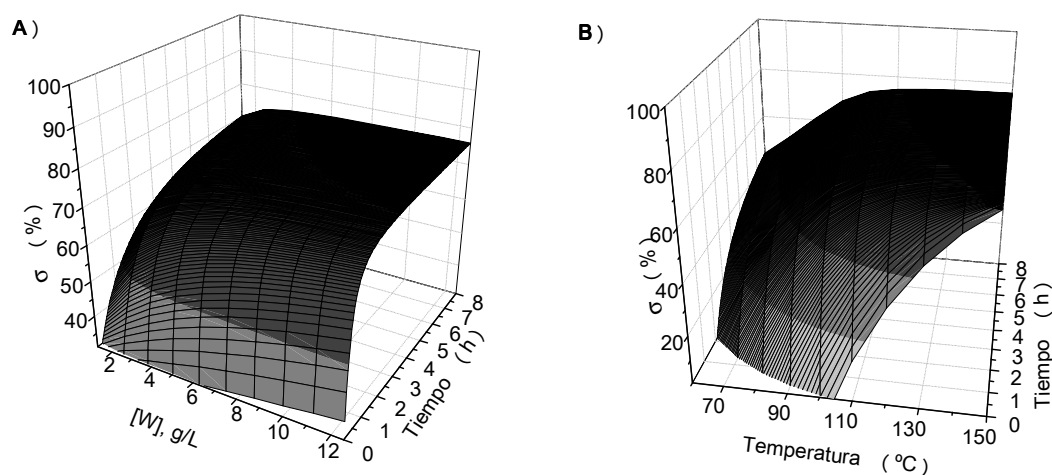


Figura 3-30. Perfil de la mineralización, σ , con el tiempo en función de la cantidad de catalizador, W , para 130 °C (A) y la temperatura de reacción para 10 g/L de catalizador (B).

3.4.10.2 Eficacia en el consumo del peróxido de hidrógeno

Los radicales hidroxilos e hidroperóxidos procedentes de la descomposición de peróxido de hidrógeno pueden recombinarse o reaccionar con la materia orgánica. Solo en el segundo caso, se habla de un consumo eficiente de peróxido de hidrógeno. Debido a la necesidad de alcanzar grados altos de oxidación, resulta interesante conocer como varía la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno ($\eta = X_{COT}/X_{H_2O_2}$). Considerando los perfiles de concentración de peróxido de hidrógeno y COT que se obtienen a partir de las ecuaciones cinéticas [3.2], [3.28]-[3.31], es posible determinar la conversión de cada uno y estimar por tanto la evolución de η durante el transcurso de la reacción. Con esto, se consideró simular su valor en un amplio intervalo de condiciones de operación ($T = 60\text{-}150$ °C; $C_{cat} = 2,5\text{-}12,5$ g/L), con el objetivo de observar la influencia de estas variables en la eficacia de consumo del peróxido de hidrógeno y determinar las condiciones de operación más favorables para garantizar una eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno próxima al 100 %. El resultado de la simulación para $C_{Fenol,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L en esas condiciones se muestra en la Figura 3-31. Tal y como puede apreciarse, la eficacia

en el consumo de peróxido de hidrógeno cambia tanto en el tiempo, como con la concentración de catalizador y el valor de temperatura.

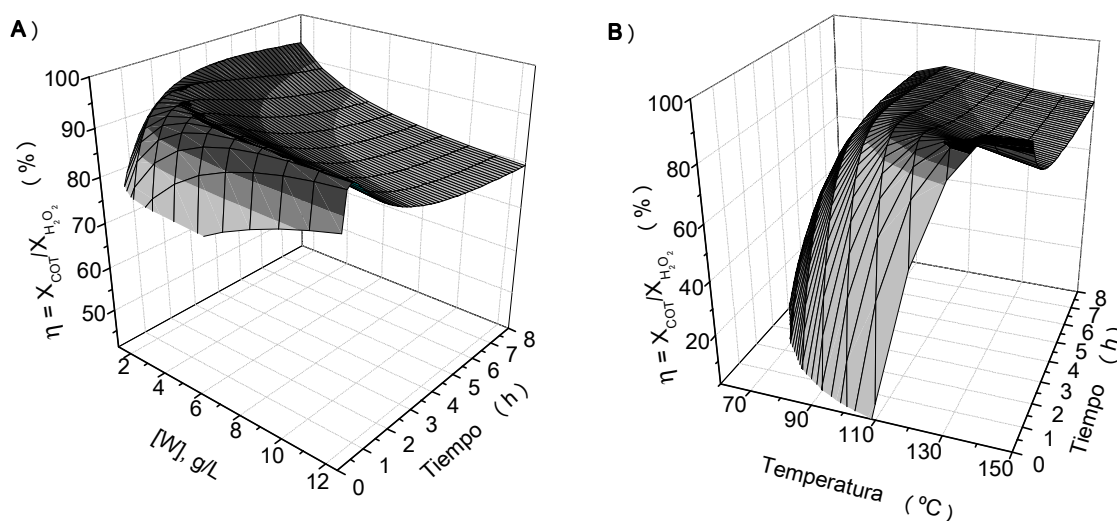


Figura 3-31. Perfil de la eficacia en el consumo de agua, η , y de la mineralización, σ , con el tiempo en función de la cantidad de catalizador, W, para 130 °C (A) y la temperatura de reacción para 10 g/L de catalizador (B).

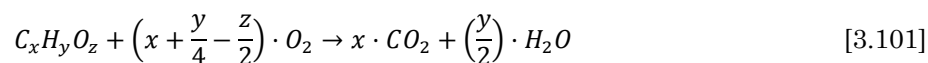
El perfil que presenta la eficacia describe un valor máximo frente al tiempo para temperaturas superiores a 100 ° C (Figura 3-31.B). En estas condiciones, e independientemente de la concentración de catalizador (Figura 3-31.A), el valor del máximo de eficacia frente al tiempo es próximo al 100 % ($t_R < 3$ h). Con concentración de catalizador bajas, se puede observar que la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno se mantiene alta en el tiempo. Pero esto puede ser por las bajas conversiones, lo que indicaría que la eficacia en el consumo de agua oxigenada está ligada a lo susceptibles que son a la oxidación los intermedios de oxidación del fenol. Es decir, la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno puede disminuir frente al tiempo debido a que es más difícil oxidar los productos de oxidación del fenol y otra reacción competitiva frente a la oxidación de esa carga orgánica se ve favorecida, la descomposición del peróxido de hidrógeno a oxígeno molecular (O_2). Frente a la temperatura es posible observar que la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno (Figura 3-31.B) no aumenta hasta tiempos de reacción altos, por lo que parece recomendable trabajar a temperaturas superiores a 80 o 90 °C. Con temperaturas superiores a éstas se mantiene un valor similar en la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno, pero cuanto mayor es la

temperatura si es observable un considerablemente aumento de η para tiempos cortos de reacción.

3.4.10.3 *Demanda teórica de oxígeno (DTeO)*

El valor de la demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras de reacción no ha sido determinado mediante técnicas analíticas, debido a que la presencia del peróxido de hidrógeno compromete los análisis de DQO, aportando aproximadamente entre 0,4 y 0,6 mg/L de DQO por cada mg/L de peróxido de hidrógeno presente en el agua analizada [217, 354, 355]. Sin embargo, la DQO puede estimarse de forma aproximada calculando el valor de la demanda teórica de oxígeno (DTeO), que esta intrínsecamente ligada a los compuestos presentes en un agua residual y puede determinarse mediante la contribución de cada uno de estos compuestos a ésta (Tabla 2-6). Con el fin de estudiar su variabilidad frente a cambios de temperatura y concentración de catalizador, se simuló su concentración atendiendo a esas contribuciones y las ecuaciones cinéticas de cada una de las especies orgánicas identificadas en el proceso. La Ecuación [3.100] ejemplifica como se calcularía la DTeO total como la suma de las concentraciones de cada compuesto determinada a partir de su ecuación cinética ajustado multiplicada por su contribución a la DTeO. La ecuación cinética ajustada al producto de condensación (P.C.) permite determinar la masa o los moles de carbono y, como elemento orgánico, también contribuye a la DTeO. La contribución del P.C. es desconocida y depende de la cantidad de oxígeno e hidrógeno en su formulación. De acuerdo a la ecuación [3.101], su contribución a la DTeO será mayor, cuánto más cantidad de hidrógeno contenga ($y/4$) y menos oxígeno ($-z/2$) por mol de carbono (x). En este sentido, se consideró el escenario más desfavorable ($DTeO = 2 \cdot P.C.$), aunque se aleje de su posible valor real, pero con el fin de asegurar con certeza que se puede conseguir el valor límite de DTeO deseado en la siguiente estimación.

$$-\frac{d[DTeO]}{[W] \cdot dt} = -\sum \frac{[DTeO]_{C_xH_yO_z}}{[C_xH_yO_z]} \cdot \frac{d[C_xH_yO_z]}{[W] \cdot dt} = -2,38 \cdot \frac{d[Fenol]}{[W] \cdot dt} - 1,89 \cdot \frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} - \dots \quad [3.100]$$



La DTeO se ha calculado entonces a diferentes tiempos de reacción para 10 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$, con valores de temperatura comprendidos entre 60 y 150 °C (Figura 3-32.B) y fijando la temperatura en 130 °C, para un intervalo de concentraciones de catalizador de 2 a 12 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$ (Figura 3-32.A). La superficie de respuesta representada se ha dividido en dos colores marcando la diferencia del límite establecido por la Comunidad de Madrid (1,75 g/L, ANEXO II de la Ley 10/1993 de 26 de octubre), a modo de ejemplo. Como puede observarse, es posible disminuir la DTeO de un agua residual con una concentración de 1 g/L de fenol inicial por debajo de 1,75 g/L en un amplio intervalo de condiciones de operación y tiempos de reacción. Con una concentración de catalizador de 10 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$, es posible lograrlo en menos de una hora de reacción para temperaturas superiores a 90 °C. Por otra parte, se puede alcanzar el límite de vertido con temperaturas de 130 °C con una concentración de catalizador de 3 $\text{g}_{\text{cat}}/\text{L}$ o más. Sin embargo, puede apreciarse un valor asintótico de la DTeO, en un valor aproximado de 500 mg/L. Esto se debe a los compuestos refractarios al proceso, especialmente por el P.C.

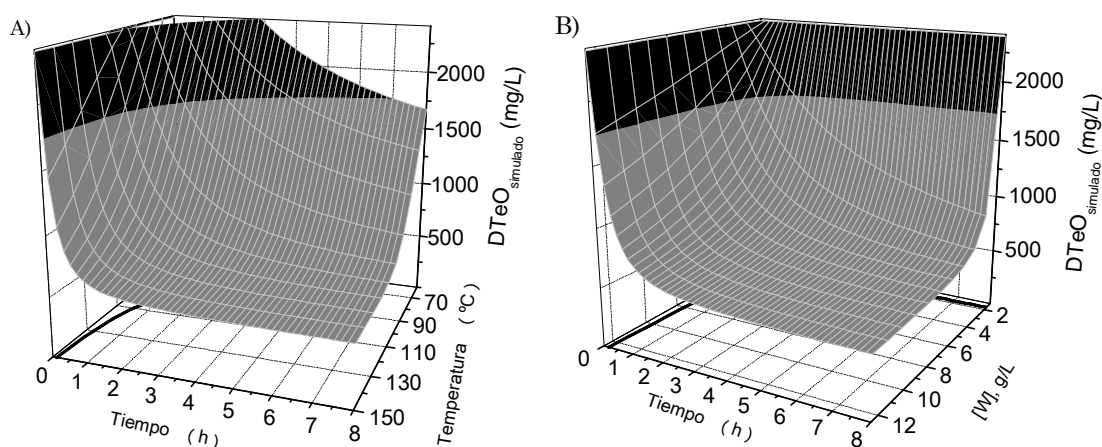
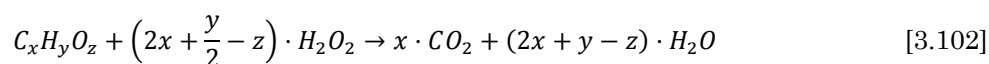


Figura 3-32. Perfil de concentraciones de la DTeO estimada en el medio de reacción con el tiempo partiendo de una disolución de 1.000 mg/L de fenol en función de la temperatura de reacción (A) para 10 g/L de catalizador y en función de la cantidad de catalizador (B), para 130 °C.

Desde el punto de vista del diseño del proceso, se planteó que podía ser interesante simular la DTeO desde un modelo más simple, de la misma forma que se obtuvo para el COT, aunque ambos puedan determinarse a partir de la suma de ecuaciones cinéticas que describen la evolución de todas las especies orgánicas

presentes en el medio. Así pues, se procedió ajustar una ecuación a los valores de la DTeO calculada a partir de los datos experimentales de concentración de cada especie orgánica del medio de reacción. No obstante, en este caso se propuso una única ecuación cinética, la ecuación [3.103]. Se planteó hacerlo así debido a su relación con el oxidante usado en el proceso (H_2O_2). Si el consumo del peróxido de hidrógeno es totalmente eficiente, la velocidad de desaparición de la DTeO debe ser exactamente la mitad que la del peróxido de hidrógeno, ya que para mineralizar o alcanzar el mismo grado de oxidación con peróxido de hidrógeno que con oxígeno se requiere justo el doble de moles del primero (ecuaciones estequiométricas de reacción [3.101] y [3.102]).



Se ajustó entonces la ecuación cinética [3.103] a los datos experimentales y se simularon los resultados para las condiciones experimentales en las condiciones de 90 °C (Figura 3-33.A) y con una concentración de 10 g/L de catalizador (Figura 3-33.B). Como puede observarse, la ecuación cinética representa adecuadamente la contribución a la DTeO determinada mediante la concentración obtenida de cada especie en los experimentos. Esto puede permitir el diseño de un reactor químico en función de esta única ecuación a partir del valor de DTeO del efluente de reacción. La ecuación resultante es más manejable que el modelo de tres subcomponentes de COT.

La constante cinética que se ha obtenido en la desaparición de la DTeO es, exactamente, el doble de la constante cinética obtenida en el consumo de peróxido de hidrógeno con un error de un 10 %, debido a la relación entre la disminución DTeO y el peróxido de hidrógeno necesario para ello. La diferencia entre ambas se debe al leve porcentaje de consumo no eficaz del peróxido de hidrógeno.

$$-\frac{d[DTeO]}{[W] \cdot dt} = k_{DQO} \cdot [DTeO]^2 \quad [3.103]$$

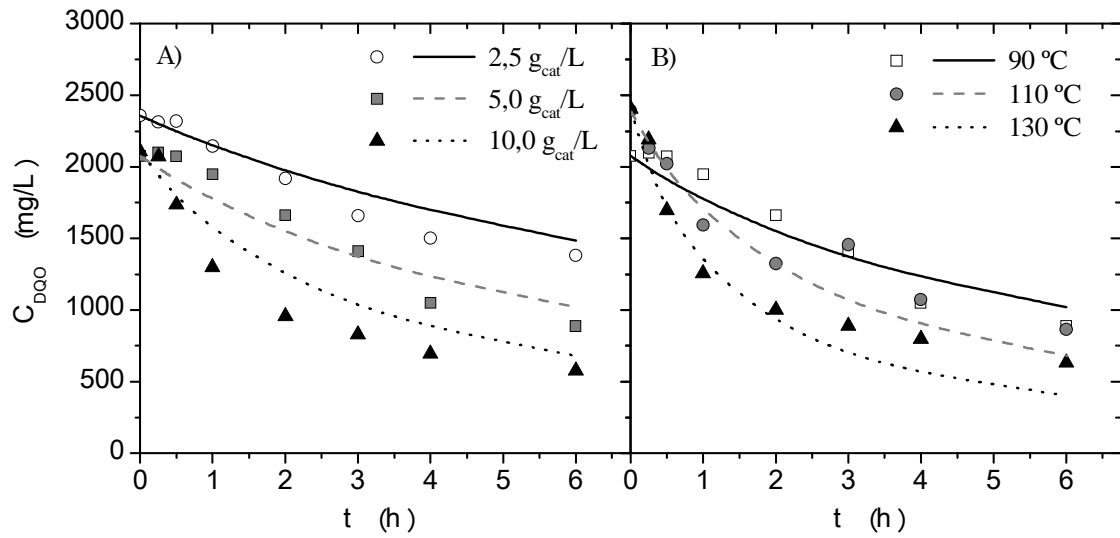
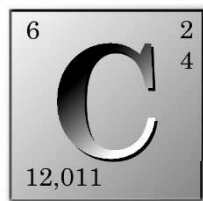
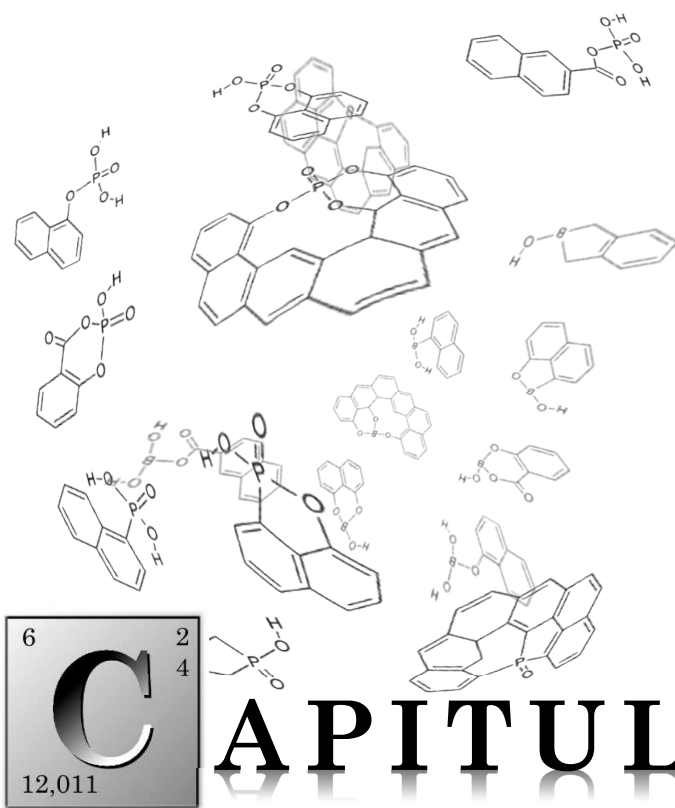


Figura 3-33. Simulación de la concentración de la concentración de DTeO (líneas) y datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1\text{ g}/\text{L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5\text{ g}/\text{L}$, pH_0 natural y $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A) o $5,0\text{ g}_{cat}/\text{L}$ (B).



CAPITULO 4.

ESTUDIO SOBRE EL EMPLEO
DE NEGROS DE HUMO
DOPADOS EN CWPO

CAPITULO 4. ESTUDIO SOBRE EL EMPLEO DE NEGROS DE HUMO DOPADOS EN CWPO

El negro de humo activado (A-NH), empleado en los experimentos mostrados en el capítulo anterior, puede ser competitivo frente a otros catalizadores utilizados en el mismo proceso que se encuentran en bibliografía (Tabla 1-6 y Tabla 1-7), pues permite alcanzar conversiones de fenol y COT similares o superiores, con eficacias en el consumo de peróxido de hidrógeno superiores al 90 %. Sin embargo, y pese a presentar una gran estabilidad en reacción [195], los tiempos de reacción necesarios para alcanzar conversiones significativas de fenol son largos ($t_R \geq 2h$ a 130 °C con 5 g_{cat}/L para $X_{\text{Fenol}} \geq 99 \%$). Aumentar su actividad es, por tanto, el objetivo que se plantea en este capítulo.

La actividad de un catalizador de carbono en la descomposición de peróxido de hidrógeno está íntimamente relacionada con la capacidad que tiene para intercambiar electrones [195]. Por este motivo, se propuso aumentar la actividad del negro de humo mediante un dopaje con heteroátomos (nitrógeno, fósforo y boro), los cuales fueron seleccionados a partir de otros trabajos orientados a la mejora de propiedades electroquímicas de cátodos de carbono [226-239, 241, 356-367] en la reacción de reducción de oxígeno. En este capítulo se presenta el estudio realizado sobre el negro de humo dopado: metodología de preparación de los catalizadores, su

caracterización físico-química, y su actividad en el proceso *CWPO* aplicado a dos contaminantes modelo (fenol y 4-nitrofenol). Finalmente, se propone un modelo cinético para la *CWPO* de fenol y 4-nitrofenol con estos catalizadores dopados.

4.1 Negros de humo dopados

El dopaje del negro de humo se ha realizado con un total de 6 precursores distintos (amoniaco, piridina, urea, 1,10-fenantrolina, ácido fosfórico, trifenilfosfina y ácido bórico) resumidos en la Tabla 2-2 (en la página 2-63), con el fin de mejorar sus propiedades (apartado 1.4.3.1, en la página 1-35). Para identificarlos se seguirá la nomenclatura indicada en ese mismo apartado. Las condiciones del proceso de dopaje (metodología, temperatura y tiempo), así como la necesidad de un pretratamiento de oxidación son discutidas a continuación.

4.1.1 Selección del método de dopaje

El procedimiento de dopaje puede realizarse mediante diferentes métodos: deposición química de vapor (*CVD*), funcionalización mediante sustitución, condensación o ataque nucleófilo con los *SOG's* del material en medio acuoso con posterior reducción o, finalmente, mediante pirólisis o tratamiento térmico [225]. El procedimiento empleado en este trabajo ha sido el dopaje mediante tratamiento térmico en presencia del precursor que contenía el elemento a dopar. Este proceso puede tener lugar en condiciones de temperatura de 600 a 1500 °C en un intervalo de tiempo de 1 a 48 h y con diversos precursores [225, 368, 369]. La temperatura empleada en el proceso de dopaje en este trabajo fue de 900 °C, en base a otros trabajos [248, 249] que observaron la introducción de una mayor cantidad de N, P o B con un incremento en la temperatura de hasta 900 °C. Cuanto mayor sea la cantidad incorporada del elemento en el negro de humo, mayor puede ser la actividad o la capacidad electrocatalítica del material final [233, 249]. El tiempo durante el cual se mantuvo el tratamiento térmico se estableció en base a otros trabajos con materiales carbonosos, según las cuales, la estabilidad del elemento incorporado en el catalizador aumenta si el tiempo empleado en el proceso de dopaje es mayor. Por este motivo, fue establecida una duración del proceso de 24 h.

Algunos autores [226, 228, 243, 245, 250, 359, 360] realizan un pretratamiento de oxidación, generalmente con ácido nítrico, sobre el material que va a ser dopado, previo al proceso de dopaje. En este trabajo se ha evaluado la necesidad de esta oxidación previa. Para ello, se ha recurrido al dopado del negro de humo con nitrógeno (el elemento más ampliamente empleado en dopaje de materiales de carbono) con y sin la oxidación previa con HNO_3 . El precursor de nitrógeno empleado ha sido amoníaco. Los catalizadores dopados con este precursor fueron dos, uno activado mediante pretratamiento con ácido nítrico ($\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NHD}$) y otro sin él ($\text{NH}_3\text{-NHD}$). Con el fin de observar la necesidad o el efecto del pretratamiento con el ácido, ambos fueron utilizados en el proceso *CWPO* de fenol para observar las diferencias de actividad entre uno y otro en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 4 \text{ bar}$. La Figura 4-1 contiene la evolución de la conversión de fenol, COT y eficacia del consumo de peróxido de hidrógeno de estos experimentos. Como puede apreciarse, los perfiles de estas variables apenas presentan diferencias, *i.e.*, la actividad del catalizador dopado en el proceso es independientemente del tratamiento previo con ácido nítrico. La causa pudo ser que ambos materiales presentan un contenido en nitrógeno superficial y total similar: 2,64 % el catalizador $\text{NH}_3\text{-NHD}$ y 2,23 % el $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-NHD}$ analizado por XPS y 0,17 % y 0,15 %, respectivamente, medido por análisis elemental. Por tanto, es posible concluir que se puede prescindir de un tratamiento de oxidación del negro de humo previo al dopaje, en tanto a que éste no aporta diferencias significativas en la cantidad de elemento incorporado y/o en la actividad en el proceso *CWPO* de fenol.

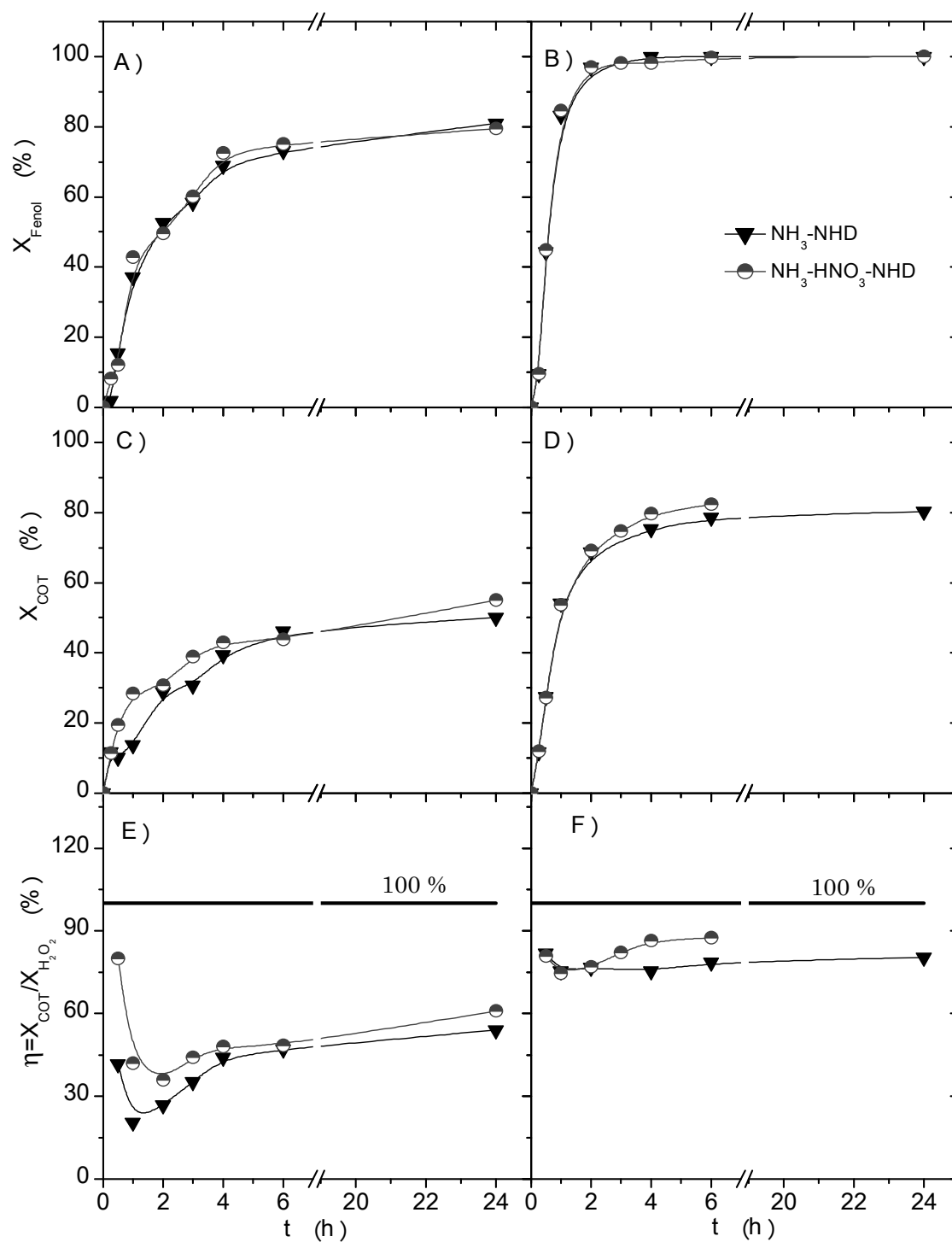


Figura 4-1. Perfil de conversiones de Fenol (A-B), COT (C-D) y eficacia en el consumo de H_2O_2 (E-F) para distintos catalizadores preparados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1\text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5\text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5\text{ g/L}$ y $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ (A,C,E) o $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ (B,D,F).

4.1.2 Caracterización de los catalizadores antes de su uso

Los catalizadores preparados mediante dopaje del negro de humo han sido caracterizados mediante las diferentes técnicas descritas en el apartado 2.4 (en la página 2-70). Esta caracterización abarca el análisis de las propiedades texturales, composición química total y superficial; identificación de grupos funcionales superficiales formados; acidez del catalizador y, además, de sus propiedades electroquímicas.

4.1.2.1 Propiedades texturales: isotermas de adsorción y desorción con N₂

La superficie específica y porosidad de algunos materiales de carbono puede verse alterada mediante el proceso de dopaje. Con el fin de observar las variaciones en las propiedades texturales de los negros de humo debidas a éste, se realizaron ensayos de adsorción y desorción con N₂ en condiciones isotermas de 77 K de las muestras de catalizador. A modo de ejemplo, en la Figura 4-2 se muestran los perfiles de adsorción y desorción de nitrógeno en el negro de humo original (NH) y los catalizadores PYR-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD. Como puede apreciarse, el perfil de volumen adsorbido en condiciones isotermas es de TIPO II, conforme a la clasificación de adsorbentes de la IUPAC [336]. A partir de estos resultados se han calculado los valores de la superficie BET para cada catalizador (Tabla 4-1). Los valores de éste parámetro de los catalizadores preparados oscila entre 61-84 m²/g, por lo que las diferencias entre los diferentes catalizadores dopados no son significativas. El proceso de dopaje empleado, por tanto, no parece afectar a la porosidad y la superficie BET del negro de humo original (73 m²/g) de forma apreciable.

Tabla 4-1. Superficie BET de las negros de humo dopados.

Catal.	S _{BET} (m ² /g)	Catal.	S _{BET} (m ² /g)
NH ₃ -NHD	67	H ₃ PO ₄ -NHD	82
PYR-NHD	84	TPP-NHD	61
UREA-NHD	59	H ₃ BO ₃ -NHD	84
FENAN-NHD	61	NH original	73

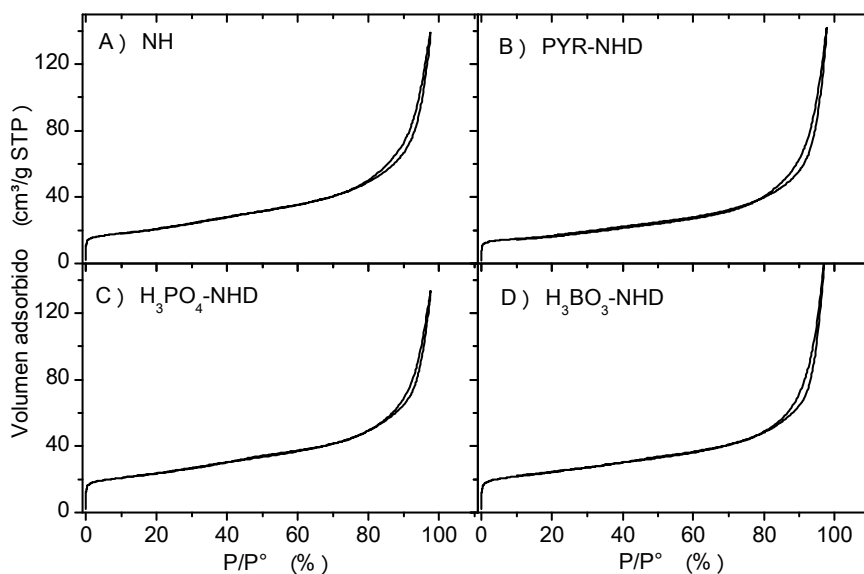


Figura 4-2. Isotermas de adsorción y desorción con N_2 a 77 K en el negro de humo (A) NH y en tres de las muestras dopadas con un precursor de nitrógeno (B) PYR-NHD), fósforo (H_3PO_4 -NHD) y boro (H_3BO_3 -NHD).

4.1.2.2 Composición química elemental (AE e ICP-MS)

Los negros de humo dopados han sido analizados mediante dos técnicas analíticas distintas, con el fin de conocer su composición química elemental y la cantidad de elemento incorporado en los catalizadores. Estas técnicas han sido análisis elemental (AE) CHNS por combustión instantánea y espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-MS). La Tabla 4-2 recoge los resultados de ambas técnicas en porcentaje en peso de cada uno de los elementos que componen los catalizadores.

Tabla 4-2. Composición química elemental de los materiales preparados.

Catal.	C (%)*	H (%)*	N (%)*	P o B (%)**
NH ₃ -NHD	98,0	0,069	0,17	-
PYR-NHD	98,3	0,015	0,24	-
UREA-NHD	97,6	0,10	0,37	-
FENAN-NHD	97,2	0,14	0,21	-
H ₃ PO ₄ -NHD	97,9	0,033	0,01	0,04*
TPP-NHD	97,7	0,065	0,00	0,19*
H ₃ BO ₃ -NHD	95,2	0,42	0,03	0,51*

* Medido por AE (C,H,N,S)

** Medido por ICP-MS.

El contenido en nitrógeno, fósforo o boro de los catalizadores dopados oscila entre valores de 0,17 a 0,51 %, dependiendo del precursor empleado. La cantidad de nitrógeno de los catalizadores dopados con éste elemento se encuentra entre 0,17 y 0,37 % en peso, similar al obtenido en otros trabajos de la literatura con negros de humo [359, 362] y otro tipo de materiales de carbono [226, 227, 241, 243-248, 250]. En la bibliografía no se ha encontrado ningún caso en el que se haya dopado un negro de humo con fósforo o boro, pero si se han dopado otros materiales de carbono de forma *ex-situ*, como grafeno [240] [241] o carbón activo [252]. El contenido en estos suele ser de hasta un 4 %.

4.1.2.3 Caracterización de la acidez por retrovaloración y PZC

Se evaluó el carácter ácido de los negros de humo determinando el punto de carga cero (PZC) y el número de centros ácidos (C.A.) y básicos (C.B.) que contenían mediante una retrovaloración con un ácido (HCl) y una base (NaOH). Los resultados de estos análisis realizados con cada material queda recogido en la Tabla 4-3. Como puede observarse, existen diferencias entre el carácter ácido o básico de los materiales y el número de centros ácidos y básicos de cada uno. En general, la mayoría de los materiales han aumentado el porcentaje de centros ácidos respecto al NH original ($C.A.(%) = C.A./(C.A.+C.B.) = 80 \%$) y casi todos mantienen un PZC similar (aproximadamente 6,5), a excepción de los catalizadores H₃BO₃-NHD (PZC = 5,6) y, especialmente, H₃PO₄-NHD (PZC = 3,5). Esto es probablemente debido a la naturaleza ácida de los precursores. También destaca el contenido en centros ácidos de éstos materiales (hasta un orden de magnitud mayor que el resto de catalizadores preparados). El número de centros ácidos entre estos dos catalizadores es similar, ergo la diferencia del PZC sugiere la presencia de grupos ácidos más fuertes en el catalizador H₃PO₄-NHD que los del H₃BO₃-NHD [222]. En este sentido, el precursor ácido empleado en cada catalizador presenta esa relación entre sí, siendo el ácido fosfórico un ácido más fuerte, que el ácido bórico ($pK_{a,H_3PO_4} < pK_{a,H_3BO_3}$). El resto de materiales presentan un carácter ligeramente ácido (PZC = 6,0~6,8), pero con grandes diferencias en el número de centros ácidos y su relación con el número de centros básicos. Destacan los catalizadores PYR-NHD y UREA-NHD, cuyo número de centros ácidos no alcanzan a la que contienen los catalizadores H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD. Sin embargo, su porcentaje respecto al total, es significativamente alto y de valor similar o próximo

al que presentan los catalizadores $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$. Esto indica que los grupos ácidos presentes en los catalizadores PYR-NHD y UREA-NHD son débiles, mientras que los centros básicos deben estar formados por grupos básicos fuertes.

Tabla 4-3. PZC y contenido en centros ácidos y básicos en los catalizadores dopados.

Catal.	PZC	C.A. ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	C.B. ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	C.A. (%)
NH	6,4	0,60	0,15	80
$\text{NH}_3\text{-NHD}$	6,5	0,44	0,20	69
PYR-NHD	6,4	0,66	0,07	90
UREA-NHD	6,0	0,55	0,04	93
FENAN-NHD	6,8	0,56	0,16	78
$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$	3,5	1,33	0,10	93
TPP-NHD	6,6	0,55	0,13	81
$\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$	5,6	1,28	0,10	93

4.1.2.4 Composición e identificación de grupos funcionales en la superficie (XPS)

Los carbones dopados fueron analizados por XPS, con el fin de conocer la composición atómica en la superficie y la naturaleza de los grupos funcionales formados. La Tabla 4-4 recoge el contenido total de cada elemento en porcentaje atómico que se encuentre en la superficie de los materiales dopados.

Los materiales dopados contienen una cantidad significativa de los elementos incorporados en el negro de humo, desde 0,24 % hasta 5,50 % atómico. El contenido en nitrógeno conseguido es un orden de magnitud mayor que el resto (fósforo y boro), habiendo alcanzado valores comprendidos entre 2,37 y 5,50 % atómico en función del precursor empleado. Asumiendo que el C, O y el elemento dopado son los tres elementos que conforman la superficie del material, se puede calcular de forma aproximada el porcentaje en peso de cada especie en la superficie de los catalizadores dopados. De esta forma, se obtiene un porcentaje en peso de nitrógeno de 3,0; 2,7; 6,0 y 6,3 % en los catalizadores $\text{NH}_3\text{-NHD}$, PYR-NHD , UREA-NHD y FENAN-NHD , respectivamente. Asimismo se ha conseguido un porcentaje en peso de 0,61; 2,2 y 0,70 % en los elementos incorporados en los catalizadores $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$, TPP-NHD y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$, respectivamente. Por tanto, la composición

de nitrógeno superficial en peso es de 10 a 26 veces superior a la cantidad total que presentan los catalizadores, según las medidas realizadas por análisis elemental. Estos resultados son similares a los que han obtenido otros autores [226, 227, 241, 243-248, 250, 359, 362], con otro tipo de catalizadores. El contenido en fósforo y en boro superficial de las muestras dopadas con estos elementos también es superior a la cantidad total que contienen, adquiriendo esta relación ($N_{\text{superficial}}(\%P/p)/N_{\text{TOTAL}}(\%P/p)$) valores entre 4 y 6 para los catalizadores dopados con fósforo; y de 1,5 para el catalizador dopado con boro. Esto indica que los catalizadores dopados con nitrógeno, cuentan con una cantidad más accesible de éste elemento distribuido en la superficie.

Tabla 4-4. Cantidad de elemento en porcentaje atómico (%) medido por espectrofotometría de rayos X (XPS) de los materiales preparados.

<i>Catal.</i>	<i>C1s</i>	<i>O1s</i>	<i>N1s</i>	<i>P2p</i>	<i>B1s</i>
NH	96,1	3,92	0,00		
NH ₃ -NHD	94,2	3,70	2,64		
PYR-NHD	95,0	2,66	2,37		
UREA-NHD	90,0	4,75	5,25		
FENAN-NHD	93,0	1,55	5,50		
H ₃ PO ₄ -NHD	98,4	1,37		0,24	
TPP-NHD	97,9	1,23		0,87	
H ₃ BO ₃ -NHD	95,3	3,93			0,79

El contenido en grupos superficiales oxigenados (*SOGs*) en los negros de humo preparados varía significativamente entre sí (*O1s*) y respecto al material original (NH), pudiendo observarse un aumento de la oxidación en el negro de humo UREA-NHD, mientras que en otros casos apenas aparecen (FENAN-NHD, PYR-NHD y H₃PO₄-NHD).

Los espectros han sido deconvolucionados en el nivel interno *C1s*, *O1s*, *N1s*, *P2p* y *B1s*, con el fin de identificar los diferentes grupos superficiales que contienen los catalizadores. Los espectros en el nivel interno *C1s* de los negros de humo dopados son similares al que presenta el negro de humo original (NH), *i.e.*, se caracterizan por una forma asimétrica cuya intensidad decrece lentamente hacia mayores energías de ligadura. Estos espectros han sido analizados mediante la

deconvolución del espectro en siete bandas simétricas distintas, tal y como se realizó con el espectro del material NH (apartado 3.1.1, en la página 3-94). Por su parte, el espectro O1s también ha sido deconvolucionado de acuerdo al procedimiento descrito en ese apartado para el negro de humo original. Los resultados de la deconvolución de los espectros C1s y O1s se muestran en la Tabla 4-5.

Tabla 4-5. Porcentaje atómico para distintas energías de ligadura en el nivel interior C1s.

NIVEL o E.L. (eV)	Grupo	NH (%)	NH ₃ (%)	UREA (%)	PYR (%)	FENAN (%)	H ₃ PO ₄ (%)	TPP (%)	H ₃ BO ₃ (%)
C1s	C1s	96,2	93,9	90,0	95,0	94,2	98,4	97,9	96,2
284,2	C1: C=C	59,6	59,5	56,5	54,9	51,6	59,3	58,0	57,4
285,2	C2: C-C	14,0	14,0	14,2	14,6	18,6	14,9	17,9	15,3
286,4	C3: C-O	7,0	6,8	6,7	7,5	7,9	7,7	7,3	7,9
287,4	C4: C=O	4,4	3,9	3,7	4,5	4,8	4,7	4,3	4,9
288,6	C5: O-C=O	3,7	3,3	3,1	3,7	4,0	3,9	3,6	4,1
290,0	C6: Carbon.	4,0	3,2	2,9	6,9	4,1	4,1	3,6	3,7
292,0	C7: (π)-(π)*	3,6	3,2	2,8	3,0	3,3	3,8	3,2	3,0
DEFECTOS	C2/C1	0,23	0,24	0,25	0,27	0,36	0,25	0,31	0,27
OXIDACIÓN	(C3-6)/C1	0,25	0,23	0,24	0,28	0,32	0,27	0,26	0,29
O1s	O1s	3,92	3,70	4,95	2,66	1,55	1,37	1,23	3,93
530,5	O1: O-II	1,06	0,99	0,92	0,00	0,19	0,14	0,22	0,00
531,6	O2: C=O	1,65	1,48	1,33	1,38	0,54	0,64	0,68	0,00
532,8	O3: C-O	0,60	0,81	0,85	0,37	0,28	0,19	0,20	2,11
533,9	O4: O-C=O	0,23	0,17	0,40	0,79	0,11	0,33	0,10	1,82
535,3	O5: H ₂ O ads.	0,15	0,18	0,05	0,12	0,02	0,02	0,03	0,15

Los resultados de la deconvolución muestran que el proceso de dopaje ha aumentado ligeramente el número de enlaces sencillos, *i.e.* carbón alifático, C-C (C2) respecto al número de carbonos aromáticos, C=C (C1), y, por tanto, se han aumentado los defectos estructurales en el negro de humo (C2/C1) [239, 339-345]. Se debe señalar que cuando un material carbonoso es dopado y se introduce, por tanto, un heteroátomo entre los carbonos que lo conforman, los enlaces simples o dobles entre el/los carbono/s y el heteroátomo también pueden contribuir en la señal de las bandas simétricas con energías de ligadura centradas en el intervalo 285-289 eV [337, 338]. Aun así, es posible señalar que el contenido superficial en

carbono aromático ha disminuido de forma general en todos los negros de humos preparados respecto del original (C1 < 59,6 % atómico), especialmente el catalizador FENAN-NHD.

La deconvolución del espectro en la región O1s permite observar que el grupo oxigenado predominante, en todos los casos, es el carbonilo (O2: C=O), con la excepción del catalizador H₃BO₃-NHD, que destaca en enlaces sencillos (O3: C-O). Este catalizador también destaca por la cantidad de grupos carboxílicos (O4: O-C=O) (10 veces más que el resto de catalizadores), grupo que contribuye al número de centros ácidos que contiene. Los catalizadores que también contienen una mayor cantidad de estos grupos, son aquellos que destacan por su acidez: UREA-NHD, PYR-NHD y H₃PO₄-NHD (Tabla 4-3).

El análisis del espectro por deconvolución de la señal en el nivel interno N1s, P2p, B1s permite conocer la naturaleza de los grupos superficiales de nitrógeno, fósforo o boro, respectivamente, que se han podido formar al incorporar estos elementos en el negro de humo. El análisis XPS ha sido realizado selectivamente sobre la región del espectro correspondiente a cada elemento incorporado para los diferentes catalizadores preparados. Además, los espectros han sido deconvolucionados en base a la asignación realizada por otros autores en estudios de dopado de materiales carbonosos específicos de cada heteroátomo, con el fin de determinar y cuantificar los diferentes grupos superficiales a cada material.

La deconvolución de los espectros analizados en el nivel interior N1s se ha realizado en cinco bandas simétricas. Las cinco contribuciones centradas en 398,5; 400,4; 401,3; 402, 8 y 406,0 eV han sido asociadas al nitrógeno piridínico, (N6), pirrólico (N5), cuaternario (N-Q), óxidos complejos (N-X) y al grupo nitrito (-NO₂), respectivamente. La Figura 4-3 muestra la estructura de estas especies de nitrógeno. La asignación a esas diferentes especies de nitrógeno es la que se encuentra más comúnmente en publicaciones sobre dopado de materiales carbonosos con el elemento nitrógeno [226, 239, 345, 370].

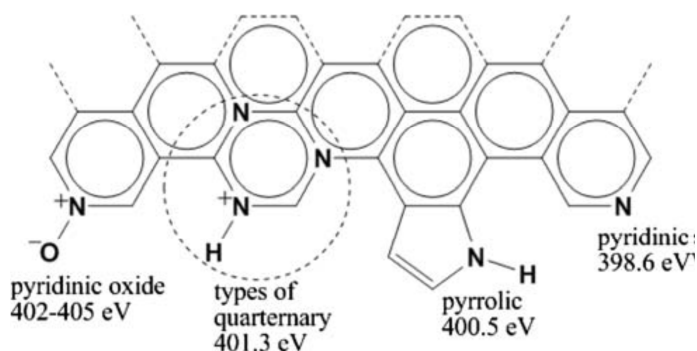


Figura 4-3. Estructura de las diferentes especies de nitrógeno y el valor de energía de ligadura al que ha sido asignado (Fuentes: [371-373]).

Existe un menor número de publicaciones en los que se presente un estudio de materiales dopados con boro o fósforo y, aún menos, se encuentra el análisis y deconvolución de XPS de estos elementos en materiales carbonosos. El contenido y el factor de sensibilidad de estos elementos (11,9 para el fósforo y 3,9 para el boro, ambos más bajos que el oxígeno: 18,6), complica aún más su análisis y deconvolución.

El análisis en la región del espectro P2p, se ha realizado mediante la deconvolución en 5 bandas simétricas centradas en energías de ligadura de 130,1; 132,2; 133,6; 134,4 y 136,4 eV [370, 374-378]. La banda centrada en la primera energía de ligadura ha sido asignada a enlaces P-P [377]. Las bandas 132,2; 133,6 y 134,4 eV han sido asignadas al fósforo, en el mismo estado de oxidación, pero con un mayor número de enlaces a oxígeno en orden creciente, *i.e.*, 132,2 eV a C_3PO , 133,6 eV C_2PO_2 y CPO_3 y, finalmente, 134,4 eV a PO_4-C [375, 376]. En este último caso, el fósforo no se encuentra unido al carbono directamente, sino a un oxígeno que une el grupo de fósforo al negro de humo. Por último, se ha debido considerar una señal más (136,4 eV), que no ha podido ser identificada con la base de datos del NIST [374]. *Nasini et al.* [370] también han observado una señal centrada en esa energía de ligadura sin poder asignarle un grupo. La Figura 4-4 muestra un ejemplo de los grupos de fósforo que se han podido formar según las diferentes asignaciones.

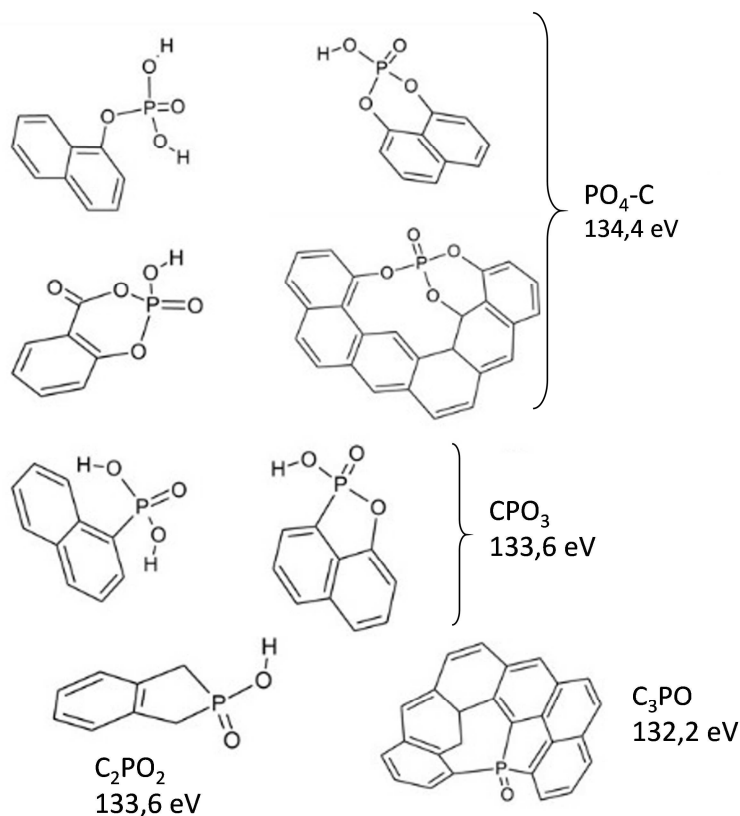


Figura 4-4. Estructura de las diferentes especies de fósforo y el valor de energía de ligadura al que ha sido asignado (adaptación de las estructuras propuestas por Rosas et al [379]).

Respecto al boro, éste ha sido analizado mediante la deconvolución de su señal en 4 bandas simétricas centradas en 189,5; 191; 192,4 y 194 eV asignadas a grupos formados de menos a más enlaces B-O. La primera concretamente ha sido asignada al boro terciario enlazado únicamente a carbono (C_3B). El resto han sido asignadas a C_2BO (191 eV), CBO_2 (192,4 eV) y BO_3-C (194 eV) [380-382]. Con la última, al igual que con el ácido fosfórico, se entiende que el boro no está enlazado directamente a un carbono y, cabe la posibilidad de que sea ácido bórico fisisorbido. No se ha encontrado en bibliografía científica la posible estructura de los grupos de boro que se han podido formar en la superficie de materiales carbonosos. Una propuesta de éstos grupos, similar a la que han presentado Rosas et al. [379] para carbono-fósforo, puede observarse en la Figura 4-5.

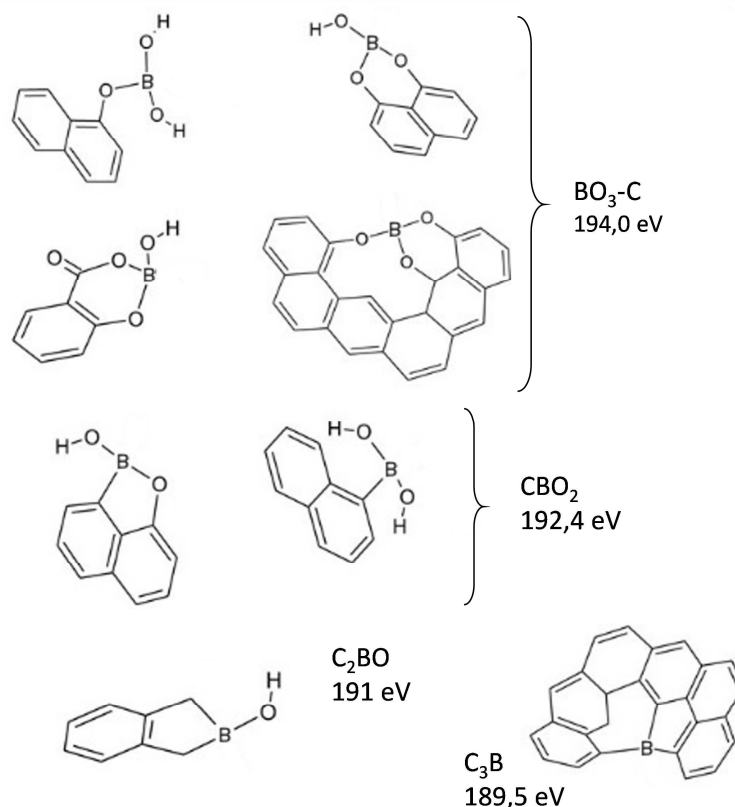


Figura 4-5. Estructura de las diferentes especies de boro y el valor de energía de ligadura al que ha sido asignado.

A modo ilustrativo en la Figura 4-6 están representadas la señal (con *smooth*) de las medidas y su deconvolución para los catalizadores UREA-NHD (A), FENAN-NHD (B), H₃BO₃-NHD (C) y H₃PO₄-NHD (D). La cantidad relativa de cada compuesto debida a los picos presentes según la deconvolución del espectro N1s, P2p y B1s realizada se muestra en la Tabla 4-6. Como se puede observar, los materiales preparados con amoníaco (NH₃-NHD) y 1,10-fenantrolina (FENAN-NHD) presentan un espectro similar, siendo los únicos que presentan grupos N6 y N-Q. Estos grupos pueden ser precisamente los responsables de dar un mayor número de centros básicos en estos dos catalizadores. De hecho, el grupo piridínico (N6) es favorable cuando se trata de buscar un catalizador de carácter básico [346, 383-386]. El material preparado con 1,10-fenantrolina también presenta una cantidad muy elevada de nitrógeno cuaternario, N-Q. Esto probablemente se deba a la naturaleza del precursor, más rico en carbono que los otros. Esta mayor cantidad de nitrógeno cuaternario puede ser la responsable de una relación mayor entre el carbono alifático (C2) y aromático (C1), *i.e.*, del número de defectos de

estructurales (C2/C1), que se ha observado con el análisis en el nivel interno C1s. El grupo pirrólico (N5) y óxidos complejos (N-X), como el óxido piridínico, pueden ser responsables de la acidez de los catalizadores UREA-NHD y PYR-NHD.

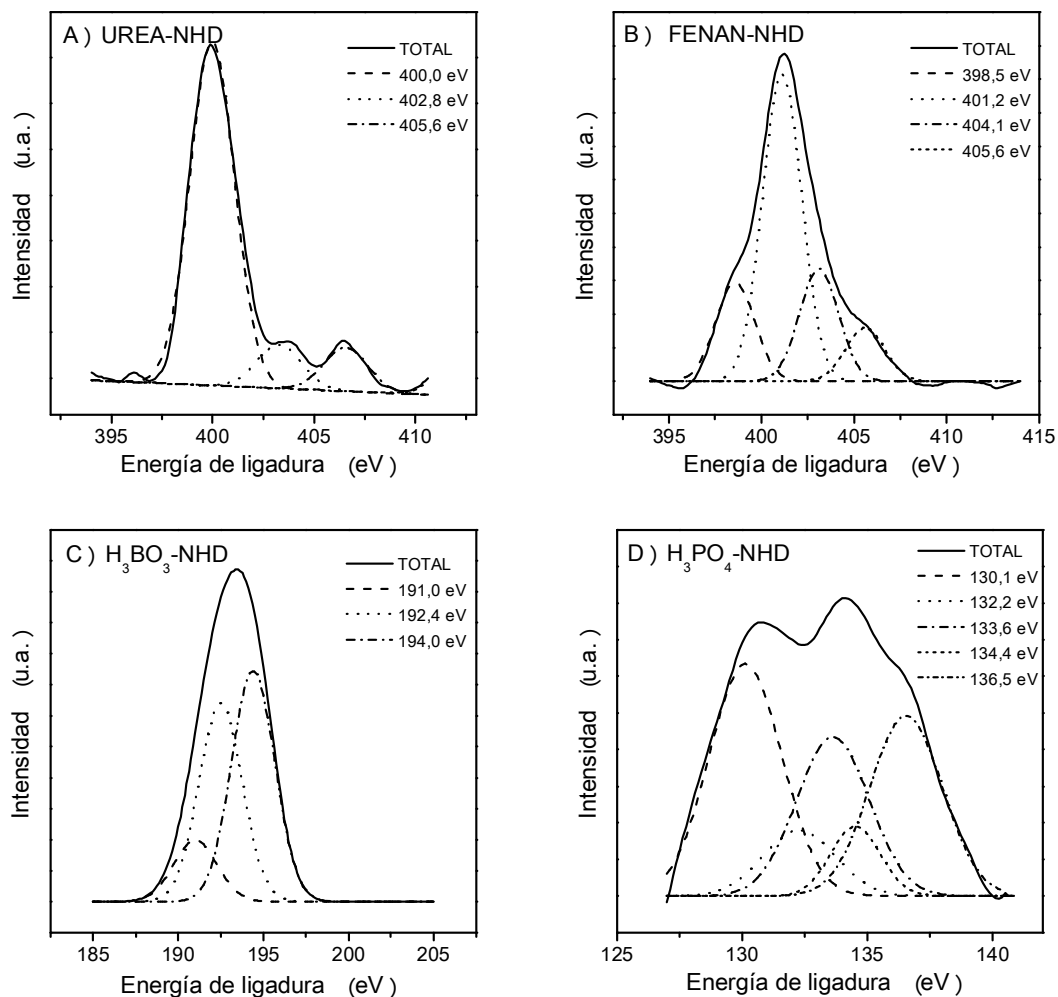


Figura 4-6. Espectros XPS y deconvolución de los espectros en la región N1s, B1s y P2p, de los catalizadores UREA-NHD (A), FENAN-NHD (B), H₃BO₃-NHD (C) y H₃PO₄-NHD (D).

Los materiales preparados con fósforo también presentan diferencias significativas entre los grupos que contienen cada uno y su cantidad. El catalizador H₃PO₄-NHD destaca por presentar enlaces P-P. La diferencia de acidez entre este catalizador (PZC = 3,5) y el TPP-NHD (PZC = 6,6) no viene explicada por la acidez de los grupos C-P-O o P-O-C, pues su valor es similar en ambos. La acidez del catalizador H₃PO₄-NHD se puede justificar por la suma de los grupos carboxílicos

(O1s) a los anteriores. El grupo P5 no asignado a un grupo funcional concreto o el P-P podrían ser los grupos limitantes en la acidez o basicidad del catalizador TPP.

El catalizador dopado con ácido bórico presenta una distribución de grupos rica en los grupos con un mayor número de oxígenos CBO₂ y BO₃-C, que podrían ser responsables de su acidez.

Tabla 4-6. Porcentaje de los grupos superficiales de nitrógeno, fósforo y boro generados mediante dopaje analizados por espectrofotometría de rayos X (XPS).

NIVEL o E.L. (eV)	GRUPO	NH ₃ -NHD	PYR-NHD	UREA-NHD	FENAN-NHD	H ₃ PO ₄ -NHD	TPP-NHD	H ₃ BO ₃ -NHD
N1s	N1s	2,64	2,37	5,25	5,5	-	-	-
398,5	N6 (%)	0,50	0	0	0,96	-	-	-
400,4	N5 (%)	0,85	1,89	2,86	0	-	-	-
401,2	N-Q (%)	0,58	0	0	3,25	-	-	-
402,8	N-X (%)	0,29	0,24	2,39	0	-	-	-
405,6	-NO ₂ (%)	0,22	0,24	0	0,43	-	-	-
P2p	P2p	-	-	-	-	0,24	0,87	-
130,1	P-P (%)	-	-	-	-	0,08	0	-
132,2	C ₃ PO (%)	-	-	-	-	0,02	0,02	-
133,6	CPO ₃ + C ₂ PO ₂ (%)	-	-	-	-	0,05	0,02	-
134,4	PO ₄ -C (%)	-	-	-	-	0,03	0,03	-
136,4	P5 (%)	-	-	-	-	0,06	0,80	-
B1s	B1s	-	-	-	-	-	-	0,79
189,5	C ₃ B (%)	-	-	-	-	-	-	0
191,0	C ₂ BO (%)	-	-	-	-	-	-	0,10
192,4	CBO ₂ (%)	-	-	-	-	-	-	0,32
194,0	BO ₃ -C (%)	-	-	-	-	-	-	0,37

4.1.2.5 Propiedades electroquímicas (voltamperometrías cíclicas) y evaluación de la actividad en la descomposición de H₂O₂

Las propiedades electroquímicas de un material carbonoso pueden variar ampliamente cuando éste es dopado con un heteroátomo [225, 368, 369]. Como se indicó anteriormente, la presencia de un elemento de éste tipo en la red de átomos de carbono introduce un defecto de carga o geométrico que causa a su alrededor una desviación notable en la densidad electrónica local y los ángulos de enlace.

Además, el elemento introducido puede actuar en procesos redox aceptando o donando electrones [225]. Por este motivo, se propuso estudiar diferentes propiedades electroquímicas del material a partir de análisis de ciclovoltamperogramas realizados a 10 mV/s. Ésta técnica analítica se realizó dos veces: en una primera, el electrodo de trabajo con el catalizador se introdujo en una disolución con HCl (pH = 3,5) como electrolito (FONDO); en la segunda, la medida fue realizada con peróxido de hidrógeno y el electrolito, con el fin de determinar las propiedades electroquímicas y el comportamiento de los materiales de carbono en presencia del oxidante del proceso CWPO. La Figura 4-7 muestra, a modo de ejemplo, los voltagramas de cuatro catalizadores medidos en ausencia (FONDO) y presencia de peróxido de hidrógeno. En las voltametrías cíclicas se puede ver cómo, al aplicar potenciales en dirección negativa, lo que estaría relacionado con procesos de reducción (rama inferior), se registran intensidades de corriente gradualmente más negativas. Del mismo modo, cuando se cicló en dirección positiva, la corriente aumenta y se producen procesos de oxidación (rama superior).

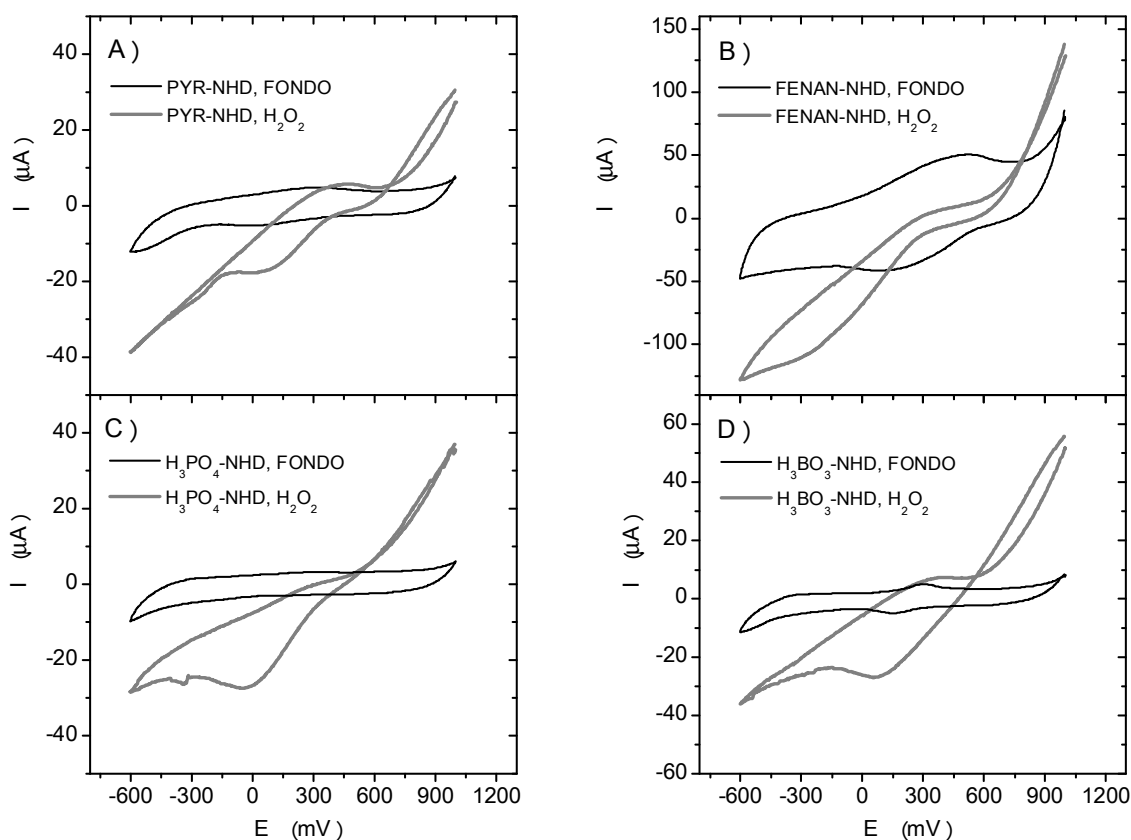


Figura 4-7. Voltagramas cíclicos a 10 mV/s de los catalizadores PYR-NHD (A), FENAN-NHD (B), H_3PO_4 -NHD (C) y H_3BO_3 -NHD (D).

Los voltagramas realizados no presentan en ningún caso ramas de reducción/oxidación simétricas, lo que puede significar que los negros de humo dopados incluyen una respuesta capacitiva, junto con una respuesta redox de las especies electroactivas presentes en la superficie como *SOGs* y los grupos formados de nitrógeno, fósforo o boro.

El ciclovoltamperograma en ausencia de peróxido de hidrógeno es similar entre los siete catalizadores dopados e incluso el del catalizador A-NH, con la excepción del catalizador FENAN-NHD. Éste (Figura 4-7.B) presenta una gran apertura en la banda o lo que es lo mismo, mayores corrientes tanto en reducción como oxidación, lo que a priori le confiere una mayor capacidad de intercambio de electrones con el medio. La causa puede ser el mayor número de defectos estructurales en la superficie de éste material ($C2/C1 = 0,36$), como consecuencia del nitrógeno cuaternario introducido.

El pico observado en la rama de reducción de los voltamperogramas realizados en presencia de peróxido de hidrógeno en torno 0 mV se debe a la reducción del peróxido de hidrógeno.

Las propiedades electroquímicas de los materiales cuantificadas han sido su capacidad de carga o carga coulombica (CC), determinada a partir de la voltamperometría realizada en ausencia de peróxido de hidrógeno y, por otro lado, la corriente de intercambio electrónico (i_0), calculada mediante la ecuación de *Tafel* ([2.2]). Una descripción más completa sobre el cálculo de estas variables se puede encontrar en el apartado 2.4.1.7. Los valores de estas variables se encuentran recogidos en la Tabla 4-7. Como se puede apreciar, la CC ha aumentado, como consecuencia del proceso de dopaje aplicado al negro de humo. Esto significa que la introducción de átomos de nitrógeno, fósforo o boro en la estructura del negro de humo, ya sea en la red de átomos de carbono o mediante la formación de grupos externos, aumenta la capacitancia del material. La Figura 4-8 presenta la CC frente a los valores de S_{BET} de cada material preparado (dentro de la zona sombreada), así como los valores que previamente habían presentado *Domínguez et al.* (materiales en cursiva) en su publicación [195, 203]. Como se puede observar, el dopaje aumenta el valor de CC, sin alterar la superficie específica del material original, por ello la CC pierde esa relación lineal con la S_{BET} mostrada por *Domínguez et al.* [195, 203].

Tabla 4-7. Propiedades electroquímicas de los carbonos dopados.

Catal.	CC (mC)	i_0 (mA/g)
NH (CB-C)	8,0	6,0
NH ₃ -NHD	9,0	12
PYR-NHD	10	11
UREA-NHD	6,0	5,0
FENAN-NHD	80	30
H ₃ PO ₄ -NHD	11	20
TPP-NHD	14	9,0
H ₃ BO ₃ -NHD	11	26

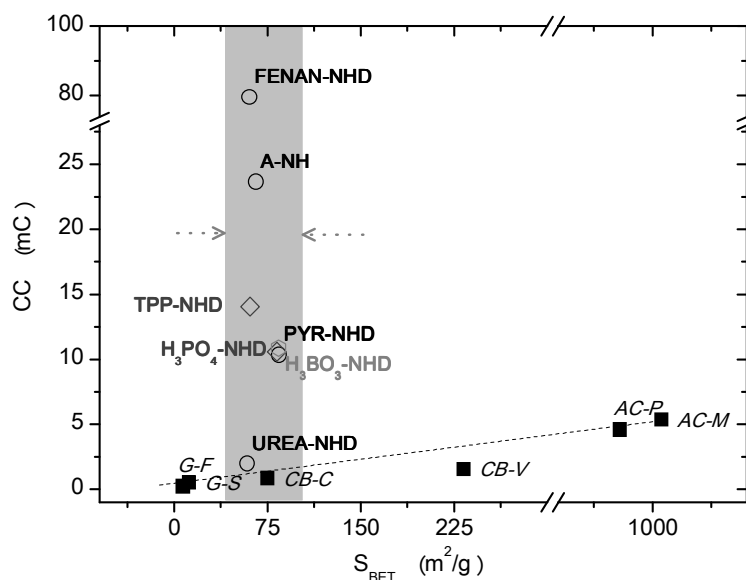


Figura 4-8. Representación de la carga coulombica frente a la S_{BET} de los catalizadores dopados y los valores presentados por Domínguez et al. [195, 203].

La corriente de intercambio electrónica (i_0) es una propiedad, que determina la cinética en la electrólisis y también en la descomposición del peróxido de hidrógeno [195]. Como puede observarse, los valores obtenidos son muy distantes entre los diferentes catalizadores. En general, todos se caracterizan por tener un valor de i_0 mayor que el material de partida ($i_0 = 6,0$ mA/g), a excepción del catalizador preparado con urea.

La descomposición del peróxido de hidrógeno en ausencia de contaminante también ha sido evaluada en presencia de los catalizadores preparados, con el fin de comprobar si se observaba una relación entre la cinética de la descomposición y la corriente de intercambio electrónico. Las condiciones de operación elegidas fueron similares a las del proceso CWPO de fenol: $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat}=5 \text{ g/L}$ y $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$, pH natural. La Figura 4-9 muestra el perfil de conversiones de peróxido de hidrógeno en presencia de cada uno de los catalizadores dopados y el catalizador A-NH.

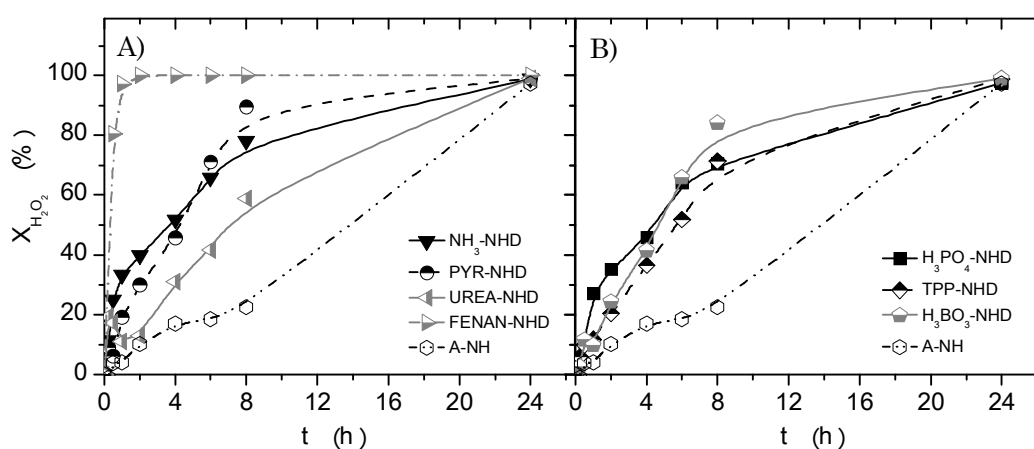


Figura 4-9. Perfil de conversiones de H_2O_2 con negros de humo dopados con nitrógeno (A), fósforo y boro (B) en las siguientes condiciones: $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat}=5 \text{ g/L}$ y $T=80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Según los resultados mostrados en esta figura, el dopaje de los negros de humo aumenta la velocidad en la descomposición del peróxido de hidrógeno, respecto al negro de humo activado tras un uso de reacción (A-NH). Destaca concretamente el catalizador FENAN-NHD, en presencia del cual el consumo completo de peróxido de hidrógeno tiene lugar tras 15 minutos de reacción. Este material es precisamente el que presenta valores de corriente de intercambio y carga coulombica mayores, así como un alto contenido en centros básicos y defectos estructurales, medidos como C2/C1 desde la deconvolución de la señal XPS en el nivel interno C1s.

La actividad de los catalizadores no muestra relación aparente con el tipo de heteroátomo incorporado en el negro de humo o propiedades como PZC, el contenido en centros ácidos, básicos o la composición superficial en carbono

aromático, alifático, oxígeno, heteroátomos o algunos de los grupos que forman estos y/o el oxígeno. Las propiedades químicas determinantes en la actividad de los catalizadores en la descomposición del peróxido de hidrógeno parecen ser las propiedades electroquímicas de éstos. La Figura 4-10 muestra la relación entre la constante cinética aparente (k_{app}) de la descomposición de peróxido de hidrógeno y la intensidad de corriente electrónica por gramo de catalizador dopado con nitrógeno (A) y con fósforo (B). Como puede observarse, conforme mayor es la corriente de intercambio del catalizador, mayor es la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno con catalizador y ésta varía en función del heteroátomo usado en el dopaje.

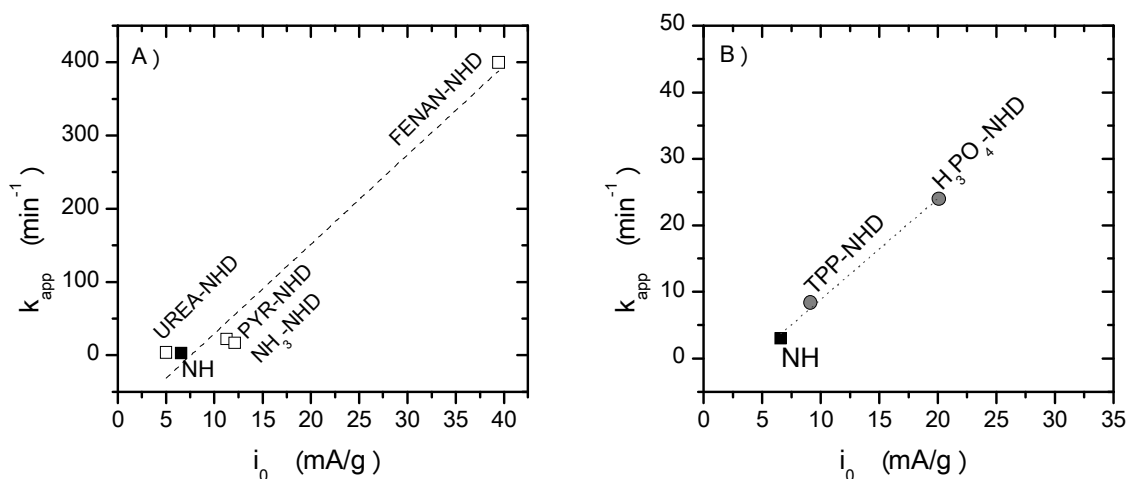


Figura 4-10. Relación entre constante cinética aparente obtenida en la descomposición de peróxido de hidrógeno ($C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) frente a la intensidad de corriente, i_0 , en los negros de humo dopados con nitrógeno (A) y aquellos dopado con fósforo (B).

4.2 Actividad de los catalizadores dopados en CWPO de fenoles

Los catalizadores preparados han sido evaluados en la CWPO de fenol y 4-nitrofenol, con el fin de analizar su actividad, las propiedades que la determinan y su versatilidad en el tratamiento de dos contaminantes distintos, ya que de acuerdo a la publicación de Santos *et al.* [387] la susceptibilidad a la oxidación entre ambos contaminantes es diferente. Los ensayos de CWPO de los dos contaminantes ha sido realizada en condiciones suaves de reacción ($C_{\text{Fenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 25 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T = 50\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$) y, concretamente sólo el proceso CWPO de fenol, en condiciones severas ($C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$

y P = 4 bar). Los ensayos en estas últimas condiciones han sido realizados con los siete catalizadores dopados en la instalación descrita en el apartado 2.3.2.2, en la página 2-68. Los experimentos en condiciones de reacción suaves fueron realizados en la instalación descrita en el apartado 2.3.2.1, en la página 2-67 con tres catalizadores con heteroátomos distintos que fueron seleccionados tras los resultados obtenidos en los ensayos en condiciones alta temperatura y presión.

4.2.1 *CWPO de fenol*

La Figura 4-11 muestra la evolución de la conversión de fenol (A-B), COT (C-D) y la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno (E-F) obtenidas en presencia de los catalizadores dopados y el catalizador A-NH en condiciones de alta temperatura y presión. Como puede observarse, algunos catalizadores dopados, como PYR-NHD, UREA-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD, resultaron en conversiones y eficacias más favorables respecto al catalizador A-NH.

A las condiciones de operación seleccionadas (110 °C y 4 atm) y tras dos horas de reacción, se logra una eliminación de 99% de fenol y una reducción del 65% de COT en presencia de PYR-NHD y UREA-NHD, catalizadores que presentan idénticos perfiles de conversión. Estos valores llegan a ser levemente inferiores en presencia de H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD: aproximadamente 90% y 60%, para fenol y COT, respectivamente. Estas conversiones son superiores a las logradas con el catalizador A-NH, en cuyo caso, la eliminación de fenol y reducción de COT obtenida fue del 65 y 35%, respectivamente tras dos horas de reacción (Figura 4-11). Cabe destacar que estos catalizadores dopados (PYR-NHD, UREA-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD) mantienen eficacias en el consumo de peróxido de hidrógeno similares o levemente inferiores ($\eta = 75-85\%$ a las 6 h de reacción) al negro de humo activado en reacción (A-NH).

El aumento en la velocidad de desaparición de fenol y reducción del COT se debe, por tanto, al aumento en la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno; así que es más favorable un consumo adecuado o eficaz en el peróxido de hidrógeno, que una rápida descomposición de este oxidante. Los catalizadores NH₃-NHD, FENAN-NHD y TPP-NHD, aun presentando velocidades en la descomposición de peróxido de hidrógeno en ausencia de carga orgánica similares al resto, han mostrado peores eficacias en su consumo con fenol y, en consecuencia,

velocidades de oxidación y mineralización más lentas respecto a los exhibidos por el catalizador A-NH.

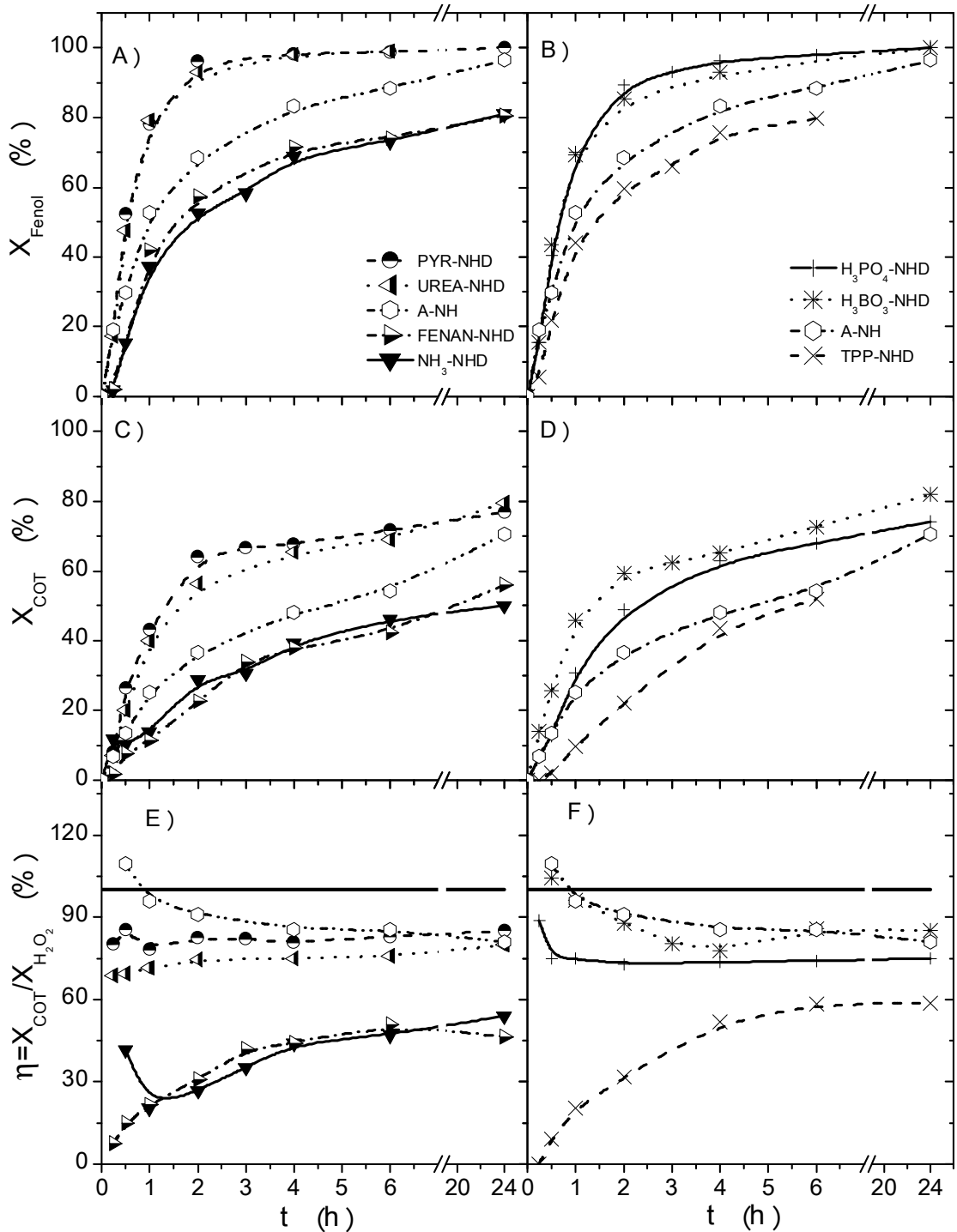


Figura 4-11. Perfil de conversiones de fenol (A-B), COT (C-D) y eficacia en el consumo de H_2O_2 (E-F) para materiales dopados con nitrógeno (A,C,E) u otros elementos (B,D,F) en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

El orden de actividad de los catalizadores empleados en el proceso *CWPO* de fenol es: $\text{PYR-NHD} \approx \text{UREA-NHD} > \text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD} > \text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD} > \text{A-NH} > \text{FENAN-NHD} \approx \text{NH}_3\text{-NHD} \approx \text{TPP-NHD}$, diferente a la que resulta cuando éstos se emplean en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno (apartado 4.1.2.5). Las diferencias de actividad observadas entre los ensayos en ausencia de fenol y el proceso *CWPO* de éste pueden estar relacionadas con la competencia entre fenol y otros compuestos por los mismos centros activos donde se descompone el peróxido de hidrógeno.

La Figura 4-12 muestra la velocidad inicial de desaparición de fenol, COT, peróxido de hidrógeno (A) y la eficacia en el consumo de éste a las 6 horas de reacción (B), usando como referencia los valores obtenidos con el catalizador A-NH. La velocidad inicial en la descomposición de peróxido de hidrógeno (Figura 4-12.A, barras en negro) ha aumentado en presencia de los siete catalizadores dopados, llegando a duplicarse ($r_{0,i\text{-NHD}}/r_{0,\text{A-NH}} \geq 200\%$) con los catalizadores $\text{NH}_3\text{-NHD}$, FENAN-NHD . Por otro lado, la velocidad inicial en la desaparición de fenol y COT (Figura 4-12.A) ha aumentado en presencia de los catalizadores: PYR-NHD , UREA-NHD , $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$. Cabe destacar la velocidad de desaparición del COT alcanzada con el catalizador preparado con piridina (PYR-NHD) y con boro ($\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$), que es un 175 % de la que se obtuvo para el negro de humo A-NH.

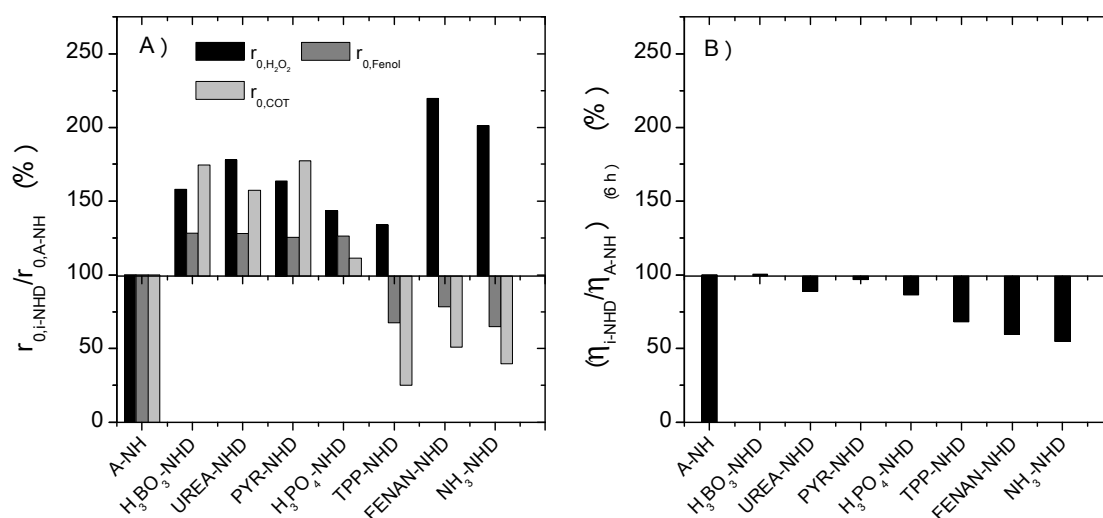


Figura 4-12. Velocidad inicial de desaparición (A) de fenol, COT y (B) H_2O_2 para los diferentes materiales dopados con nitrógeno, fósforo y boro en *CWPO* en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

La eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno (Figura 4-12.B) no ha aumentado respecto al A-NH con ninguno de los catalizadores, e incluso los catalizadores NH₃-NHD, FENAN-NHD y TPP-NHD dan lugar a una pérdida de la eficacia de hasta casi un 50 %. En estos casos pueden tener lugar reacciones parasitarias no deseables, como la recombinación de los radicales hidroxilo y/o hidroperóxido para formar oxígeno molecular.

Las diferentes propiedades físico-químicas de los catalizadores han sido analizadas, con el fin de explicar las velocidades de fenol, COT y peróxido de hidrógeno en presencia de éstos. *A priori*, puede observarse que la actividad de los catalizadores no depende de la naturaleza del heteroátomo incorporado en el material. Un análisis en profundidad también revela que no existe una relación clara entre las velocidades de desaparición de las especies y características de los catalizadores como el PZC, la composición superficial en carbono aromático (C1), alifático (C2), la relación C2/C1, el contenido superficial en oxígeno o los grupos que forma (carboxílicos, etc.).

La velocidad de descomposición de peróxido de hidrógeno presenta una dependencia lineal con respecto al porcentaje atómico superficial incorporado de los elementos (Figura 4-13.A), independientemente del elemento incorporado o los grupos que han formado. La eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno se relaciona con la acidez superficial (Figura 4-13.B) y, en consecuencia, la velocidad de desaparición de fenol (Figura 4-13.C) y COT (Figura 4-13.D) muestran también esta relación.

La velocidad de desaparición del COT, al ser un parámetro global, no manifiesta una relación tan significativa con el porcentaje de centros ácidos. Una causa probable es que los intermedios de reacción formados a partir de la oxidación de fenol actúan de un modo distinto frente a la acidez o basicidad superficial de los catalizadores.

En resumen, para alcanzar una conversión de la carga orgánica mayor y efectiva, debe buscarse un catalizador con una relación entre los centros ácidos y los centros básicos alta. Para ello, dopar el material es un método adecuado que puede permitir aumentar la actividad en el proceso *CWPO*.

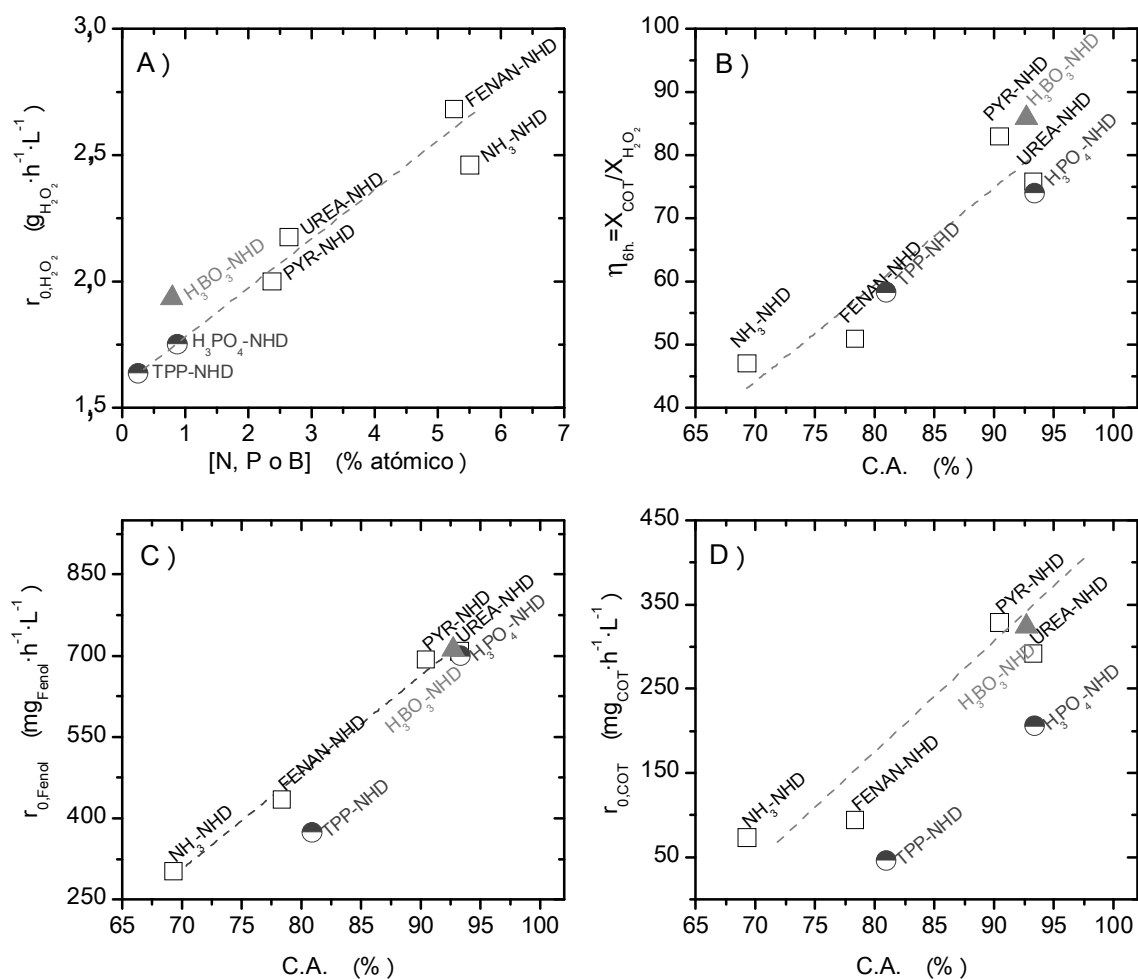


Figura 4-13. Relación entre la velocidad inicial de desaparición de H₂O₂ (A), fenol (C) y COT (D) en CWPO ($C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ °C}$) y de la eficacia medida a las 6 horas de reacción (B) con la concentración de heteroátomos (A) y el porcentaje de centros ácidos (B-D).

Los intermedios de oxidación identificados y cuantificados durante el transcurso de las reacciones han sido la hidroquinona (HQ), el resorcinol (RS), catecol (CTL) y la 1,4-benzoquinona (BQ). La Figura 4-14 representa los perfiles de concentración de cada una de estas especies en los ensayos de CWPO de fenol realizados en presencia de los siete catalizadores dopados y el A-NH, en las condiciones severas de reacción: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$; $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$; $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$; $T = 110 \text{ °C}$ y $P = 4 \text{ bar}$. En la leyenda se ha incluido la conversión de fenol obtenida en una hora de reacción para cada catalizador. Como puede observarse, la velocidad de producción y de consumo de cada uno de estos intermedios cíclicos varía considerablemente con el catalizador empleado. De forma general, puede observarse que aumenta la formación de HQ y CTL y disminuye la de RS. *E.g.*, el

primer compuesto presenta una concentración hasta 3 veces superior o más en 1 hora de reacción con los catalizadores dopados que con el catalizador A-NH. Este compuesto es uno de los más ecotóxicos entre estos cuatro intermedios [349, 350]. Sin embargo, los catalizadores que han mostrado ser más activos en la oxidación de fenol (PYR-NHD, UREA-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD), dan lugar a una velocidad de desaparición de estos compuestos mayor que con el catalizador A-NH. De forma que, se consigue reducir la hidroquinona a concentraciones similares o inferiores con un tiempo de reacción de 3 horas o menos.

El proceso *CWPO* de fenol también ha sido estudiado en condiciones suaves de reacción ($C_{\text{Fenol},0} = 5 \text{ g/L}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{esteq}} = 25 \text{ g/L}$; $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$; $T = 50\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica), con el fin de estudiar la actividad de tres catalizadores dopados con heteroátomos distintos y una actividad mejor que la del catalizador A-NH: UREA-NHD, H₃PO₄-NHD y H₃BO₃-NHD. La Figura 4-15 muestra el perfil de conversiones de fenol (A, C y E) y de peróxido de hidrógeno (B, D y F) obtenidos en los experimentos de oxidación realizados con esos catalizadores en condiciones suaves 2,5 g_{cat}/L y 50 °C (A-B) u 80 °C (C-D) y severas, 5 g/L y 110 °C (E-F). Como se puede observar, los catalizadores dopados permiten obtener mayores conversiones de peróxido de hidrógeno y fenol en todo el intervalo de condiciones de operación estudiado respecto al catalizador activado A-NH. No obstante, no son tan significativas en las condiciones más suaves: 2,5 g_{cat}/L y 50 °C. Independientemente del catalizador dopado usado, se puede alcanzar conversiones de fenol a las dos horas de reacción de aproximadamente 14 % a 50 °C y 2,5 g_{cat}/L; ca. 60 % a 50 °C y 2,5 g_{cat}/L; y $\geq 85 \%$ a 110 °C y 5 g_{cat}/L.

Una conversión del contaminante superior a 99% puede conseguirse con los catalizadores dopados a partir de las 6 horas de reacción a 80 °C y con 2,5 g_{cat}/L o entre de las 4 horas de reacción a 110 °C y 5 g_{cat}/L; mientras que con el catalizador A-NH no es posible conseguir esa conversión en esas condiciones.

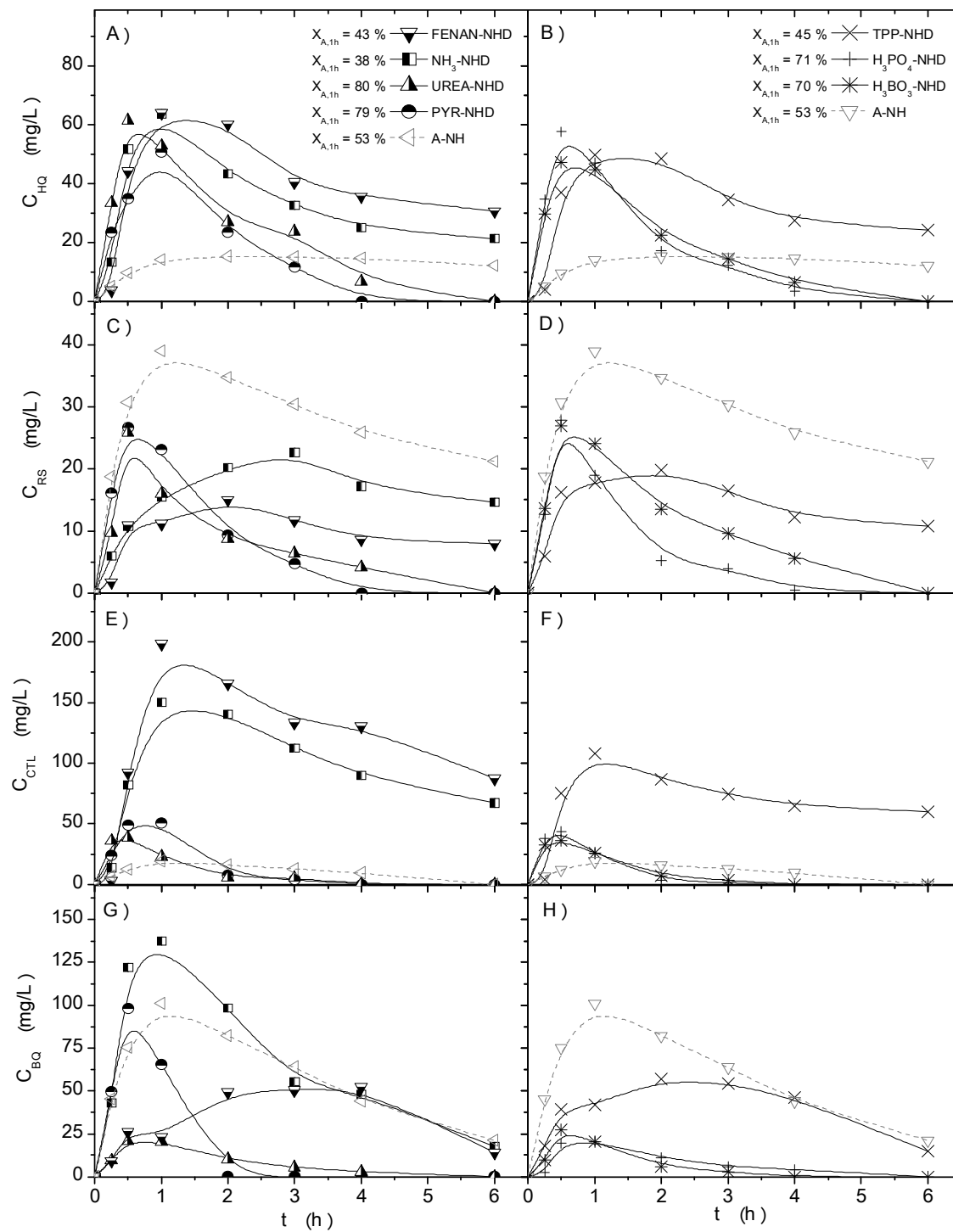


Figura 4-14. Evolución de la concentración de la hidroquinona (A-B), resorcinol (C-D), catecol (E-F) y 1,4-benzoquinona (G-H) con cada catalizador dopado en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ y $5,0 \text{ g}_{cat}/\text{L}$.

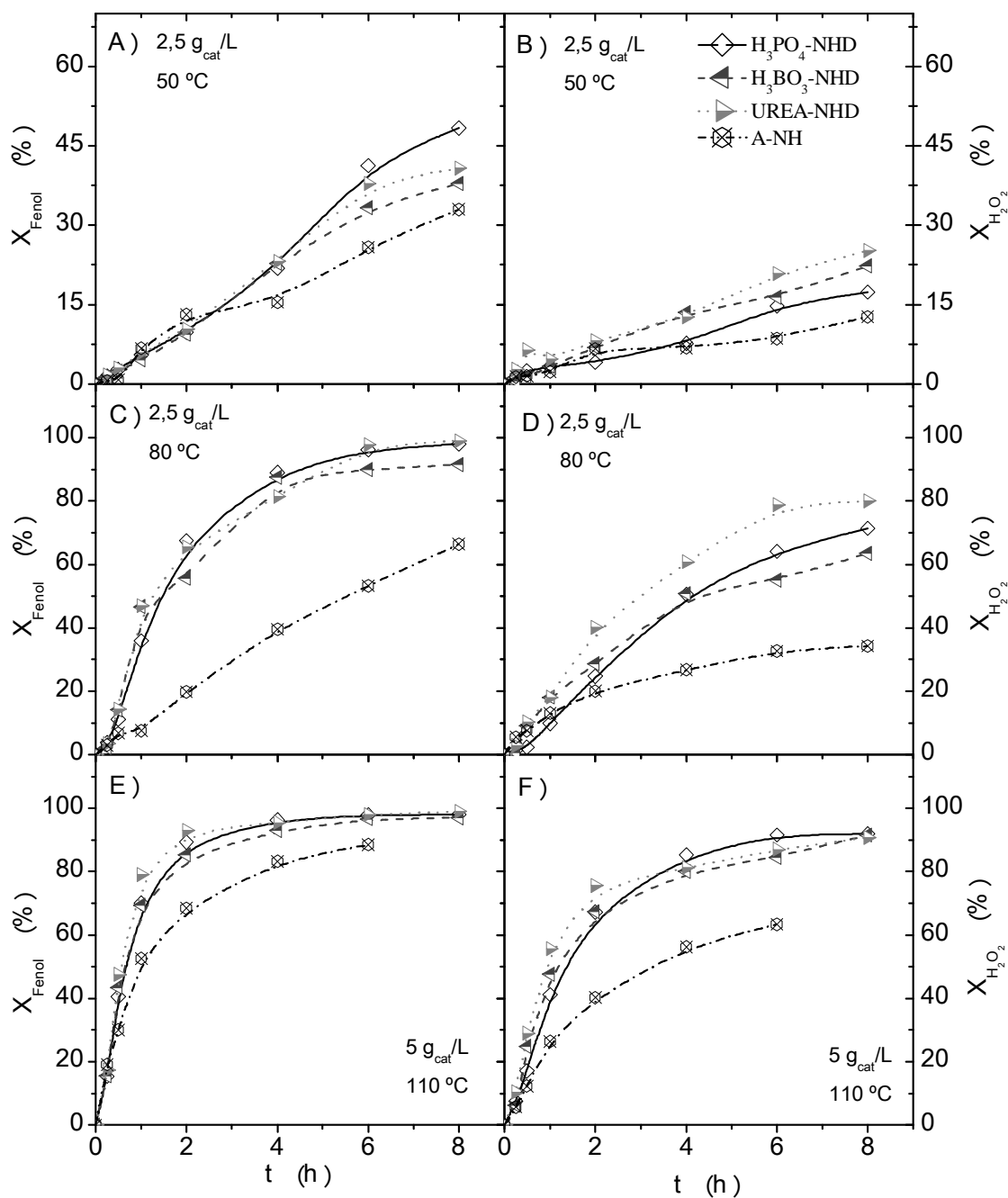


Figura 4-15. Perfil de conversiones de fenol (A, C y E) y H_2O_2 (B, D y F) obtenidos en los experimentos con los catalizadores UREA-NHD, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$ en CWPO en condiciones suaves (A,B,C y D) y severas (E y F).

4.2.2 CWPO de 4-nitrofenol

El estudio sobre CWPO de 4-nitrofenol se han realizado en condiciones suaves: $C_{4\text{-NP},0} = 5,0 \text{ g/L}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{estequimétrico}} = 17,8 \text{ g/L}$; $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$; $\text{pH}_0 = 3$; $T = 50\text{-}80^\circ\text{C}$ y presión atmosférica. Los perfiles de conversión de 4-nitrofenol (4-NP) y peróxido de hidrógeno se encuentran representados en la Figura 4-16, junto con los

valores de conversión obtenidos en los ensayos de *CWPO* de fenol, con el fin de evaluar el comportamiento de los catalizadores en diferentes contaminantes. Como se puede observar, la actividad de estos catalizadores en la oxidación del 4-nitrofenol varía considerablemente respecto al fenol y muestran diferencias significativas entre sí, presentando el siguiente orden de actividad: H_3PO_4 -NHD > H_3BO_3 -NHD > UREA-NHD, *i.e.*, el catalizador H_3PO_4 -NHD es el más activo. Este catalizador permite obtener una conversión de 4-nitrofenol superior al 90 % a 50 °C en 24 h, mientras que con los catalizadores H_3BO_3 -NHD y UREA-NHD, en las mismas condiciones, se puede conseguir aproximadamente 60 y 40 %, respectivamente.

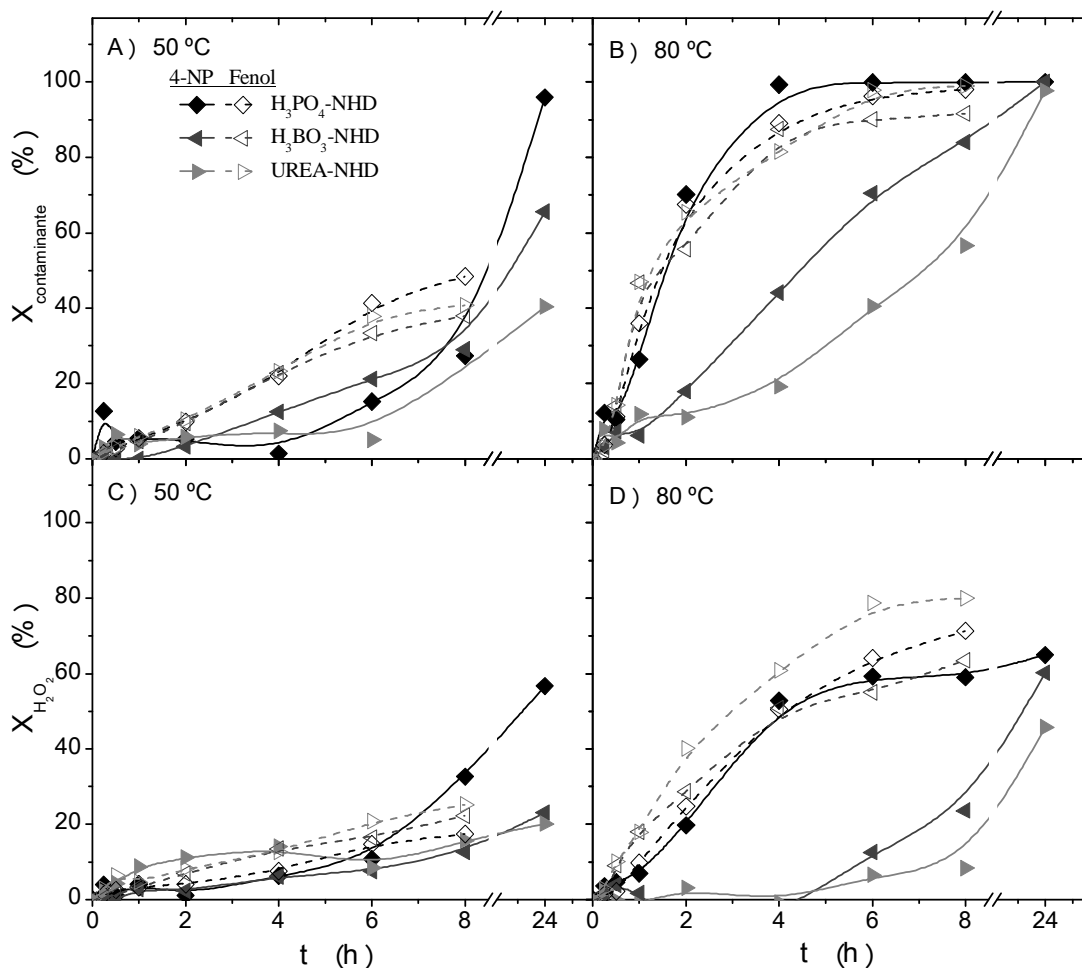


Figura 4-16. Perfil de conversiones de 4-nitrofenol (líneas continuas) y fenol (líneas discontinuas) (A-B) y H_2O_2 (C-D) en presencia de PYR -NHD, H_3PO_4 -NHD y H_3BO_3 -NHD en *CWPO* a las siguientes condiciones: $C_{4\text{-nitrofenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = C_{H_2O_2,\text{estequimétrico}}$, $pH_0 = 3$; $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T = 50 \text{ °C}$ (A y C) o $T = 80 \text{ °C}$ (B y D).

Empleando una mayor temperatura (80 °C) se consigue aumentar considerablemente la velocidad de la oxidación de 4-nitrofenol, permitiendo obtener conversiones próximas a 100, 40 y 20 % en 4 horas de reacción con los catalizadores H_3PO_4 -NHD, H_3BO_3 -NHD y UREA-NHD, respectivamente.

El grado de susceptibilidad a la oxidación de los dos contaminantes y la diferencia de ésta entre ambos varía en función del catalizador, el tiempo de reacción y las condiciones de operación escogidas. Con una temperatura de 50 °C (Figura 4-16.A y C) es posible observar conversiones de fenol mayores que las de 4-nitrofenol hasta las 6 horas de reacción, tiempos tras el cual podrían ser superadas en el 4-nitrofenol. Sin embargo, a 80 °C (Figura 4-16.B y D) la conversión de fenol sólo es superior a la de 4-nitrofenol con los catalizadores H_3BO_3 -NHD y UREA-NHD. La variación conseguida con la temperatura empleando el catalizador H_3PO_4 -NHD es considerablemente alta, hasta el punto en que se consigue superar la conversión de fenol desde las dos horas de reacción. Con este catalizador, se logra una conversión próxima a 100 % de fenol y 4-NP en 8 y 4 horas de reacción, respectivamente.

Una conversión inferior de 4-nitrofenol en los experimentos se puede justificar debido al grupo nitro, que concede una menor densidad electrónica en el anillo aromático, y por tanto, una menor reactividad a un ataque electrofílico de los radicales hidroxilo e hidropéroxido formados. Por este motivo, en los experimentos a 50 °C, pese a observarse conversiones de peróxido de hidrógeno similares, las conversiones de 4-nitrofenol son inferiores a las de fenol. No obstante, en estos experimentos parece que tiene lugar un periodo de inducción, *i.e.*, un tramo corto de tiempo en los inicios de la reacción (para $t_R \leq 2$ h) durante el cual las conversiones alcanzadas de 4-NP y peróxido de hidrógeno son nulas o muy bajas. Este periodo de inducción se consigue evitar con altas temperaturas, al menos a 80 °C, y mediante el empleo del catalizador H_3PO_4 -NHD, con el cuál se consigue adquirir un perfil similar al que se obtiene con fenol en las mismas condiciones de reacción. Con los catalizadores H_3BO_3 -NHD y UREA-NHD no es posible evitar este periodo de inducción en la descomposición del peróxido de hidrógeno, sin la cual no puede tener lugar la formación de radicales hidroxilo e hidropéroxido que oxiden el 4-nitrofenol. Esto indica que los centros activos de estos catalizadores, que dan lugar a la descomposición del peróxido de hidrógeno mediante un proceso redox, no son tan efectivos y/o el contaminante y los intermedios de oxidación generados

inhiben la capacidad de esos centros para que tenga lugar esa descomposición. La causa de que el catalizador $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ sea más activo puede ser debida al valor de su PZC (3,5; 5,6; y 6,0 para el $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$, $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$ y UREA-NHD , respectivamente) o a que presenta un mayor número de centros ácidos (1,33; 1,28 y 0,55 $\text{mmol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, para el $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$, $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$ y UREA-NHD , respectivamente). Los valores del PZC y el número total de centros ácidos de cada catalizador mantienen la misma relación que la actividad de éstos catalizadores en la reacción.

Ribeiro et al. [388] han explorado la *CWPO* de 4-nitrofenol con diferentes catalizadores de carbono sin observar el tiempo de inducción característico de estos catalizadores en el tratamiento de 4-nitrofenol. Debido a esto, con el catalizador más activo (Óxido de grafeno: $S_{\text{BET}} = 29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{PZC} = 5,1$) y en las mismas condiciones suaves de operación ($C_{4\text{-nitrofenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{estequimétrico}} = 17,8 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3$) consiguen una conversión de 4-nitrofenol mayor que con el catalizador $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$. Concretamente, alcanzan conversiones de 4-nitrofenol de 23, 27 y 44 % en 2, 4 y 8 horas aproximadamente. Con el catalizador $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ en este trabajo se ha conseguido una conversión máxima aproximadamente de 5, 10 y 25 % en esos tiempos de reacción. Sin embargo, a las 24 horas de reacción, con este catalizador se alcanza una conversión superior al 90 %, mientras que en la publicación de *Ribeiro et al.* es de aproximadamente 60 %. Con el fin de eludir el periodo de inducción con el catalizador $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ a 50°C , se han realizado experimentos con un pH_0 diferente. En la Figura 4-17 se encuentran representados el perfil de conversiones de 4-nitrofenol (Figura 4-17.A) y peróxido de hidrógeno (Figura 4-17.B) obtenidos con un pH inicial de 2, 3 y 4. Es posible observar que cambios en el valor de esta variable, afectan significativamente a los valores de conversión de contaminante y oxidante en el tiempo. De forma que, conforme menor es el pH_0 , más rápida es la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno y, por ende, la desaparición del 4-nitrofenol. Cabe destacar que incluso con un pH inicial de 2 ese periodo de inducción desaparece.

La Figura 4-18 muestra los perfiles de conversión de 4-nitrofenol (A) y peróxido de hidrógeno (B), en función del pH del medio de reacción analizado durante el transcurso de la reacción. El valor del tiempo de reacción se ha facilitado en la figura. Como se puede observar, las conversiones tanto de contaminante, como de oxidante no comienzan a aumentar hasta alcanzado un valor de pH de 2,5,

momento en el cual las conversiones aumentan de forma exponencial con el tiempo. En la reacción realizada con un pH inicial de 4 esto significa que las conversiones no empiezan a ser significativas hasta que se alcanzan las 6 horas de reacción, mientras que con un pH₀ de 3 este periodo de inducción disminuye 4 horas y a pH₀ de 2 es inapreciable.

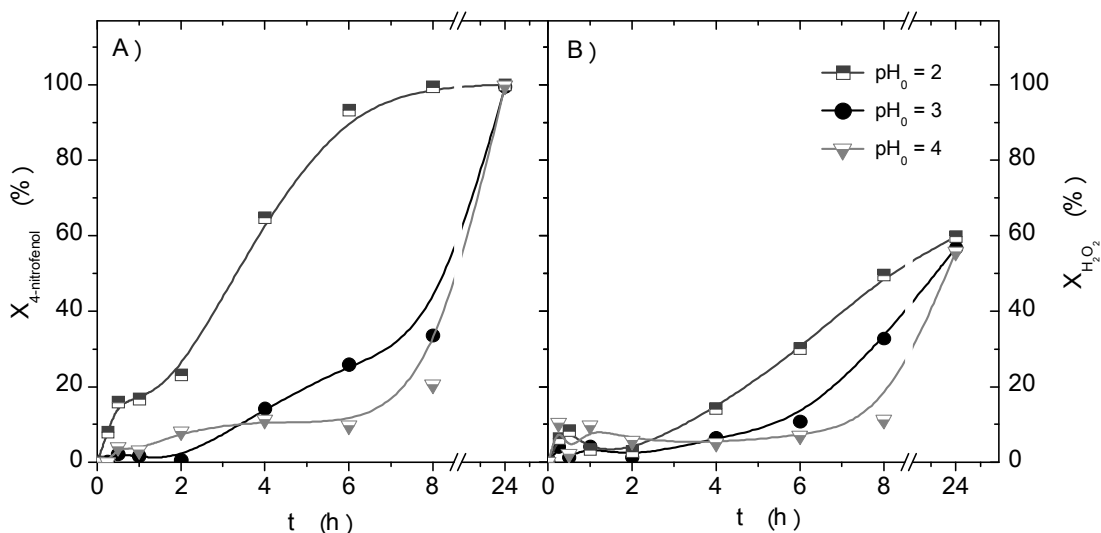


Figura 4-17. Perfil de conversiones de 4-nitrofenol (A) y H₂O₂ (B) en CWPO con H₃PO₄-NHD a las siguientes condiciones: C_{4-nitrofenol,0} = 5 g/L, C_{H₂O_{2,0}} = 17,8 g/L, C_{cat} = 2,5 g/L y T=50 °C.

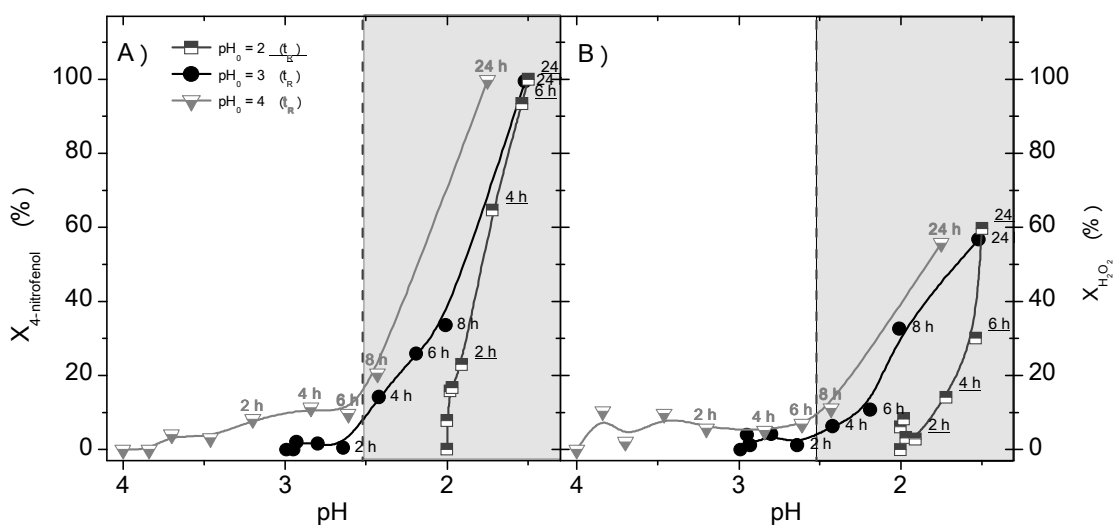


Figura 4-18. Perfil de conversiones de 4-nitrofenol (A) y H₂O₂ (B) frente al pH del medio de reacción en CWPO con H₃PO₄-NHD a las siguientes condiciones: C_{4-nitrofenol,0} = 5 g/L, C_{H₂O_{2,0}} = 17,8 g/L, C_{cat} = 2,5 g/L y T=50 °C.

El pH del medio de reacción disminuye conforme avanza el tiempo del tratamiento, como consecuencia de la aparición de ácidos orgánicos, entre los que se identificaron por HPLC ácido málico, maleico, malónico, oxálico, acético, y fórmico. Además de estos, también fue identificado ácido nítrico, formado probablemente a partir del grupo nitro del contaminante. En tiempos cortos de reacción ($t_R \leq 30$ min) sólo se observó la formación de ácido nítrico, por lo que bien pudiera ser este el responsable de que comience a disminuir el pH del medio de reacción desde el momento en el cual se añade peróxido de hidrógeno. La concentración parece aumentar de forma continua durante el transcurso de la reacción (el análisis realizado fue semicuantitativo).

Otros intermedios de reacción identificados procedentes de la sustitución del grupo nitro por hidroxilación del 4-nitrofenol han sido hidroquinona, 1,4-benzoquinona, catecol y 4-nitrocatecol. A diferencia de la publicación de *Riberio et al.* [388], no se detectó fenol durante el ensayo de reacción. Probablemente porque el catalizador H_3PO_4 -NHD, facilitará la sustitución del grupo nitro por un grupo hidroxilo, como indican *Goi et al.* [389]. Esta sustitución explica la aparición del ácido nítrico y la formación de hidroquinona y 1,4-benzoquinona.

La Figura 4-19 muestra las concentraciones de este intermedio de oxidación en los ensayos de *CWPO* de 4-nitrofenol realizados a las diferentes condiciones de temperatura, 50 y 80 °C (A) y pH_0 distintos: 2, 3 y 4 (B). Como puede observarse, en las condiciones más favorables de oxidación (80 °C o $pH_0 = 2$) este compuesto presenta un máximo de concentración en el tiempo muy estrecho en el intervalo de tiempo, *e.g.*, en el ensayo a 80 °C su concentración aumenta hasta las dos horas y dos horas después se ha oxidado completamente.

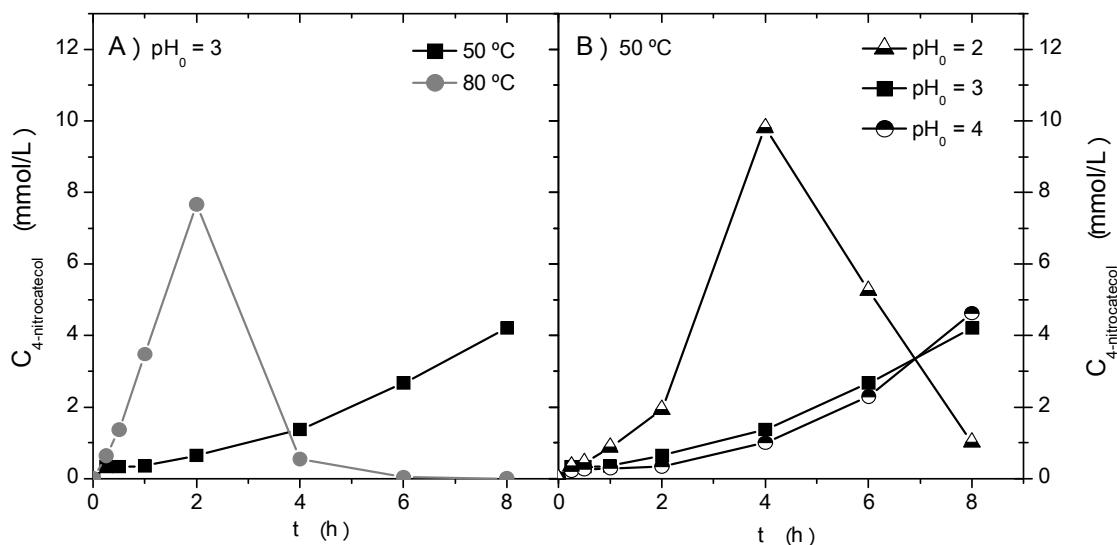


Figura 4-19. Perfil de concentraciones de 4-nitrocatecol en CWPO con H₃PO₄-NHD a las siguientes condiciones: C_{4-nitrofenol,0} = 5 g/L, C_{H₂O_{2,0}} = 17,8 g/L, C_{cat} = 2,5 g/L, pH₀ = 3 (A) o T = 50 °C (B).

4.3 Estabilidad de los catalizadores

Los negros de humo dopados han sido caracterizados tras su uso en el proceso CWPO, con el fin de estudiar las variaciones en sus propiedades físico-químicas debidas a su uso en el proceso de oxidación. Se han determinado la superficie BET, la presencia de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador y el contenido en oxígeno y heteroátomos dopados (N, P o B) total y en la superficie.

La Figura 4-20 muestra el valor de la S_{BET}, calculada a partir de las isotermas obtenidas en los análisis de adsorción y desorción de nitrógeno, antes y después del uso de los catalizadores en la CWPO. Como se puede observar, la superficie específica de los negros de humo dopados NH₃-NHD, PYR-NHD, H₃PO₄-NHD, y TPP-NHD disminuyó con el uso en reacción, a valores comprendidos entre 20 y 35 m²/g. En el resto de catalizadores estudiados se observó una disminución, aunque poco significativa, de su superficie BET.

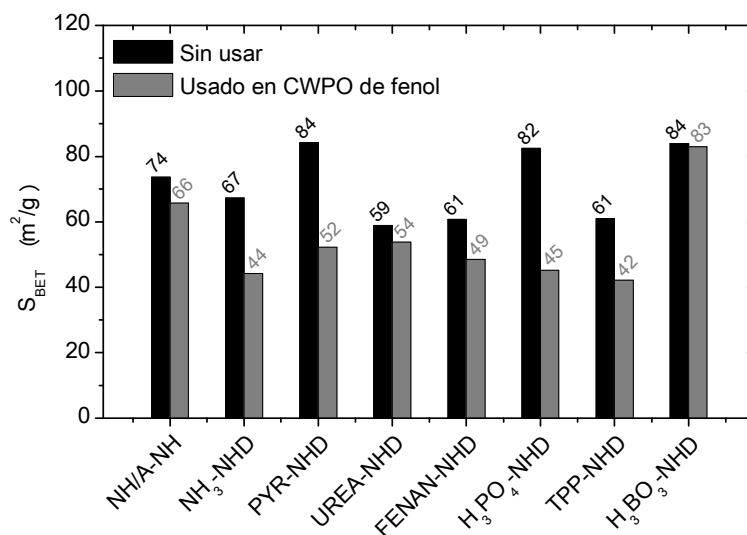


Figura 4-20. Superficie BET de los catalizadores preparados antes y después de ser usados en CWPO de fenol en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

La pérdida de superficie BET puede deberse a dos motivos: (1) taponamiento de los poros debido a la deposición de compuestos adsorbidos, o (2) generación de grupos superficiales oxigenados. Para comprobar, la presencia de fenol e intermedios cíclicos adsorbidos sobre la superficie (1) se realizó un lavado de los catalizadores con una disolución de hidróxido de sodio (0,1 g de catalizador recuperado en 2 mL de 1M de NaOH) durante 24 h en agitación. La dilución fue analizada filtrada con jeringa PTFE de 0,45 μm y analizada por HPLC. El líquido resultante tomó un color pardo similar para cada catalizador, pero no se identificaron fenol ni intermedios cíclicos en esta disolución. Zazo *et al.* [259] observaron un producto de color similar en el medio de reacción, durante un ensayo de *Fenton* homogéneo de fenol, que fue atribuido al producto de condensación o de polimerización formado como subproducto de la oxidación de fenol. En su publicación, se describe que se consigue solubilizar este producto con una disolución acuosa de 1 M de NaOH. Con el fin de determinar la existencia de depósitos carbonosos sobre la superficie de los negros de humo, los catalizadores se analizaron por termogravimetría en atmósfera inerte (N_2). La variación máxima en peso entre los catalizadores alcanzada fue de 1,5 % al variar la temperatura entre 25 y 900 $^\circ\text{C}$, así pues pueden no existir depósitos carbonosos sobre los negros de humos. Finalmente, se observó si se habían generado grupos superficiales oxigenados (3) debido a la oxidación superficial de los negros de humo dopados

durante el proceso de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno de fenol. Para ello se ha analizado el oxígeno superficial de los catalizadores mediante XPS. La concentración total de este elemento se muestra en la Figura 4-21.

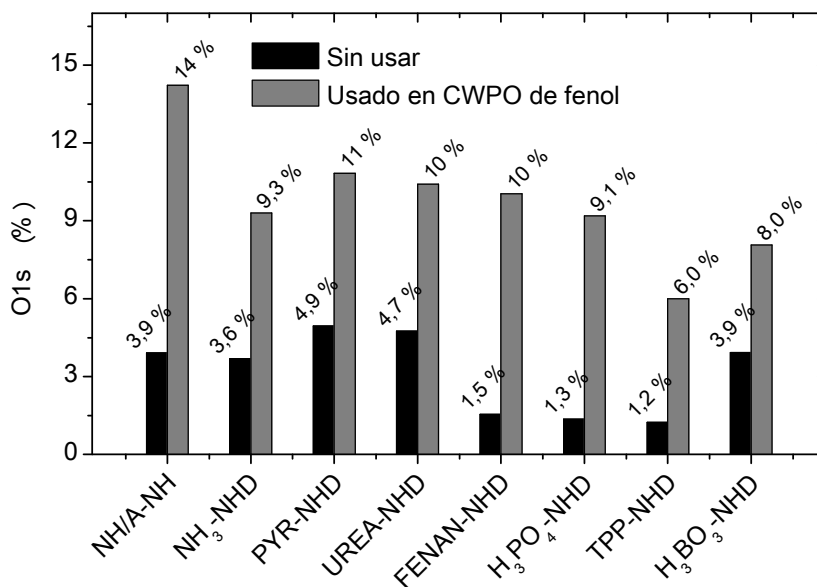


Figura 4-21. Porcentaje total de oxígeno superficial y la contribución a éste para una energía de ligadura de 532,2 eV para los diferentes materiales dopados con nitrógeno, fósforo y boro antes y después de utilizarlo en el proceso CWPO de fenol en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los resultados mostrados indican que, como consecuencia del proceso CWPO, el contenido atómico en oxígeno superficial de los negros de humo dopados aumenta entre un 5 y un 10 %, lo que puede ser la causa del descenso en la superficie BET de los catalizadores.

La cantidad del elemento de dopado (N, P y B) ha sido cuantificada tras los ensayos de CWPO, con el fin de observar si se mantenía su concentración. La Figura 4-22 muestra la concentración en porcentaje en peso de estos elementos en los catalizadores antes y después de su uso en esos ensayos de oxidación de fenol. Estos valores evidencian la inestabilidad de los heteroátomos de dopado en los negros de humo cuando se emplean en condiciones de 110 °C y 4 atm en CWPO. La pérdida en heteroátomos alcanza hasta un valor absoluto del 0,30 % en peso, lo que significa que con 5 g/L de catalizador en disolución el contenido en heteroátomo del medio de reacción no podría superar los 15 ppm. Los catalizadores que menos

cantidad de heteroátomo total pierden, respecto el que contenían inicialmente, son el catalizador FENAN-NHD, TPP-NHD y el H_3BO_3 -NHD. Por supuesto, el contenido de estos elementos en la superficie también se ha visto afectado. La Figura 4-23 muestra el porcentaje atómico de cada elemento incorporado en los catalizadores antes y después de usarse en reacción. La relación entre la composición de heteroátomo superficial antes y después de la reacción es similar a la observada por AE e ICP, *i.e.*, los catalizadores que muestran una menor pérdida relativa son el FENAN-NHD y H_3BO_3 -NHD. La estabilidad del nitrógeno en el catalizador FENAN-NHD probablemente se deba al contenido en N-Q. Es posible que al estar el nitrógeno enlazado con cuatro átomos de carbono sea más difícil su desprendimiento.

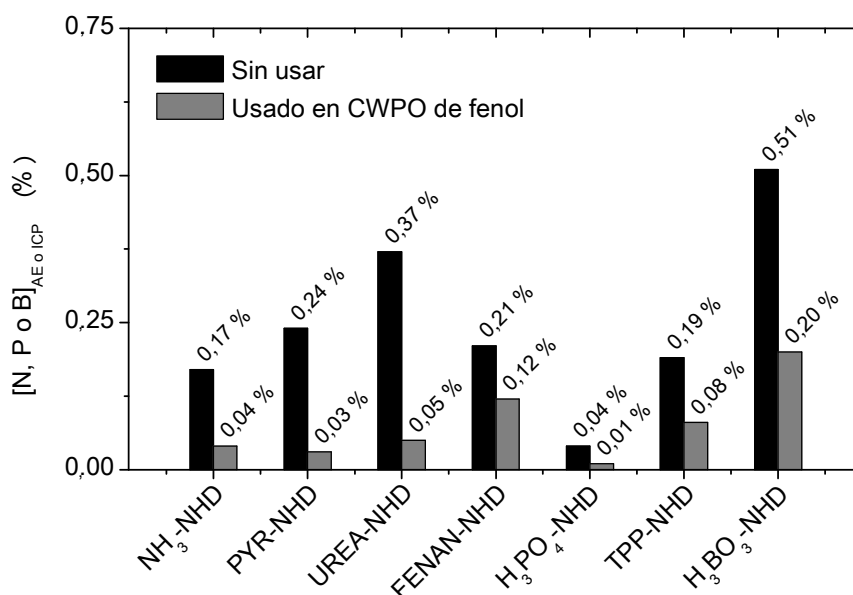


Figura 4-22. Porcentaje total de elemento de dopado de los materiales preparados tras su uso en CWPO con fenol en las condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Otros autores indican pérdidas de grupos funcionales similares en sus catalizadores tras ser usados en otros procesos de oxidación. *Rocha et al.* [244] observaron pérdidas de grupos funcionales de azufre medidas por TPD tras usar nanotubos de carbono en CWAO de fenol o ácido oxálico, indicando que el motivo podían ser las altas temperaturas y presiones utilizadas en el proceso de oxidación. El mismo grupo de investigación observó una considerable pérdida del grupo N6

(piridina) con nanotubos de carbono dopados usados tanto en ozonización de ácido oxálico y en CWAO de fenol o ácido oxálico [243]. Cao *et al.* [390] también observaron esa pérdida en un xerogel empleado en CWAO de ácido oxálico.

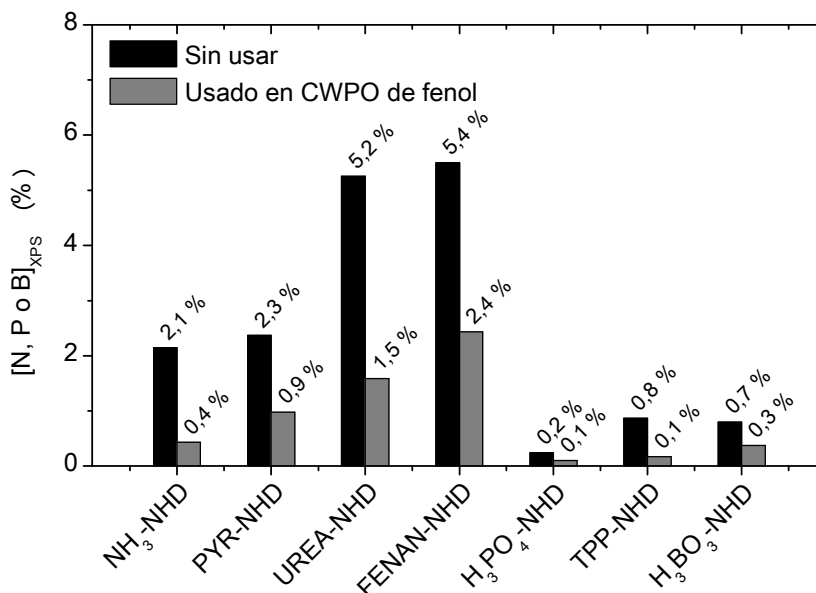


Figura 4-23. Porcentaje de elemento de dopado en la superficie del negro de humo según XPS antes y después de utilizarlo en el proceso CWPO de fenol en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los espectros XPS de los materiales dopados con nitrógeno muestran una reducción de todos los grupos superficiales de este elemento, sin cambios significativos en su relación, *i.e.*, todos presentan la misma reducción. A los grupos superficiales del catalizador H₃PO₄-NHD les sucede de la misma forma, con una excepción en la señal no identificada a 136,4 eV de enlace de ligadura. Por otra parte, con el catalizador H₃BO₃-NHD se observa la misma intensidad para los enlaces de ligadura con energías de 191,0 y 192,4 eV asignados a los grupos C₂BO y CBO₂, respectivamente. La pérdida de boro en la superficie de catalizador se debe a una disminución del 84 % en la energía de ligadura de 194 eV debida al grupo funcional BO₃-C.

Los catalizadores utilizados con 4-nitrofenol (H₃PO₄-NHD, H₃BO₃-NHD y UREA-NHD) en condiciones suaves de reacción ($C_{\text{Fenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 25 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T = 50\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$) también fueron analizados por AE e ICP. Las pérdidas en N, P y B de cada uno fueron similares a las obtenidas en el proceso CWPO de fenol.

4.3.1 Reutilización de catalizadores dopados

La pérdida del contenido superficial y total en heteroátomos de los catalizadores apunta a una posible disminución en la actividad de éstos en el proceso CWPO para un segundo uso. Por este motivo, se seleccionó uno de los catalizadores más activos en el proceso CWPO de fenol, a fin de observar variaciones en un ensayo en las mismas condiciones con el catalizador recuperado. El catalizador escogido fue el $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$, ya que este catalizador permitió conseguir mejores conversiones de COT y presentó una menor pérdida del heteroátomo incorporado. La Figura 4-24 representa la evolución en la conversión de fenol (A), COT (B) y eficacia en el peróxido de hidrógeno (C) en los ensayos realizados en las condiciones de alta temperatura ($C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$) con un primer y segundo uso del catalizador $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$. Además, recoge el ensayo realizado en las mismas condiciones con el catalizador A-NH.

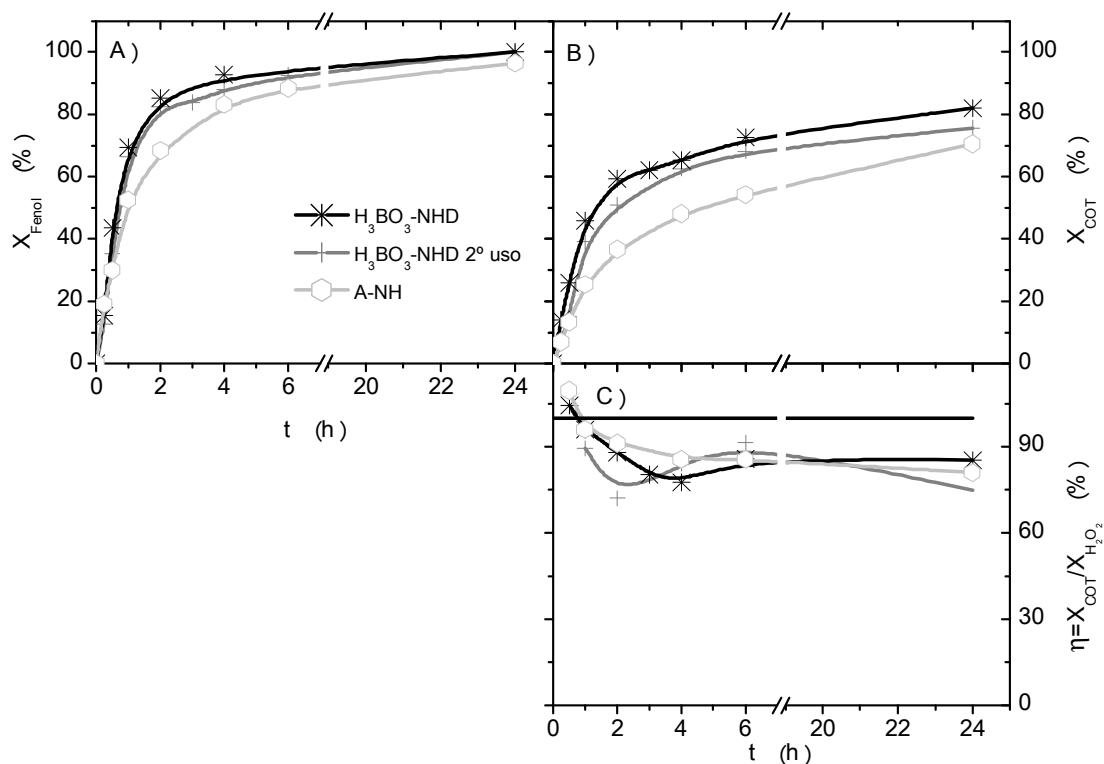


Figura 4-24. Perfil de conversiones de fenol (A), COT (B) y eficacia en el consumo de H_2O_2 (C) para el catalizador dopado con boro utilizado por primera vez y tras ser recuperado en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como puede observarse, los perfiles de conversión de fenol muestran valores similares. No obstante, la conversión del COT se ve ligeramente afectada, de forma que se consigue un valor de 69 % en 6 horas de reacción, cuando antes se alcanzaba una conversión de 73 %. No obstante, las conversiones obtenidas con el catalizador H_3BO_3 -NHD siguen siendo superiores a las que se alcanzan con el catalizador A-NH (Figura 4-24.B). La eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno se mantiene próxima al 90 %.

Respecto a los ensayos realizados con 4-nitrofenol, también se ha estudiado la reutilización de dos catalizadores recuperados, concretamente H_3PO_4 -NHD y el catalizador H_3BO_3 -NHD. En la Figura 4-25 se muestra el perfil de conversiones del 4-nitrofenol (A-B) y de peróxido de hidrógeno (C-D), para el primer y segundo uso del catalizador H_3PO_4 -NHD (A y C) y H_3BO_3 -NHD (B y D), en las condiciones indicadas. Como puede observarse, en un segundo uso del catalizador H_3PO_4 -NHD las conversiones alcanzadas de 4-nitrofenol son inferiores para los mismos tiempos de reacción (de 100 a 55 % en 4 horas de reacción a 80 °C y de 33 a 12 % a 8 horas de reacción a 50 °C). Esto significa que el catalizador presenta menos actividad en un segundo, probablemente a consecuencia de la pérdida del fósforo de dopado. Sin embargo, el catalizador preparado con boro da lugar a un perfil de conversión de 4-nitrofenol con un leve aumento, respecto al primer uso del catalizador, debido a que se evita del periodo de inducción discutido anteriormente (ver punto 4.2.2, en la página 4-181). La causa más probable para este efecto es que el catalizador mantiene el boro enlazado a más átomos de carbono y que éste será responsable de su actividad. Además, la superficie del catalizador es oxidada en el primer uso de reacción, lo que le puede conferir aún más actividad por la formación de grupos oxigenados superficiales, lo que permite disminuir o incluso eliminar el periodo de inducción de la reacción. Por el contrario, el material preparado con ácido fosfórico se desactiva debido a la pérdida del fósforo que le otorga su actividad en su primer uso.

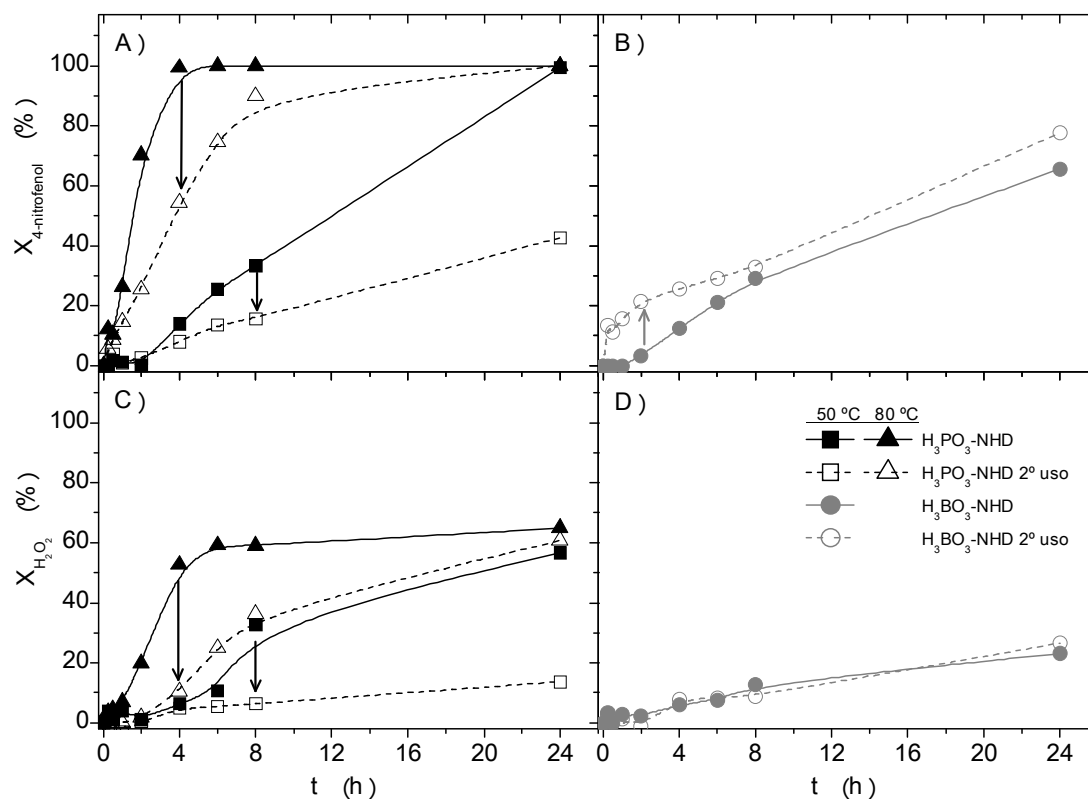


Figura 4-25. Perfil de conversiones de 4-nitrofenol (A-B) y H₂O₂ (C-D) para el catalizador dopado con ácido fosfórico (A y C) y bórico (B y D) utilizados por primera vez y tras ser recuperados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{4\text{-nitrofenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 3$; $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4 Modelo cinético

En este apartado, se realiza un estudio cinético del proceso CWPO de fenol y 4-nitrofenol en presencia de los negros de humo dopados. Con el primer contaminante, se aplica el modelo cinético desarrollado en el capítulo 3 de esta Tesis doctoral (apartado 3.4.8, en la página 3-135), con el fin de observar la versatilidad del modelo cinético entre negros de humos diferentes y analizar las variaciones en la ruta de reacción (selectividades) y en la velocidad de desaparición de los compuestos (cambios en energía de activación y factor preexponencial de Arrhenius). Para ello, se estiman nuevos valores de las constantes cinéticas de velocidad de desaparición de fenol, COT, peróxido de hidrógeno y primeros intermedios de reacción (compuestos cíclicos) y, a su vez, se analiza la bondad del ajuste en cada caso mediante el análisis de varianza y de la regresión.

Por otro lado, se propone un modelo cinético para la *CWPO* de 4-nitrofenol, para lo cual se toma como base el modelo seleccionado en la oxidación de fenol, al que se proponen modificaciones con el fin de incluir el periodo de inducción observado en la oxidación a bajas temperaturas y el efecto del pH. En este caso, se propone un conjunto de ecuaciones cinéticas para describir la evolución del contaminante, oxidante, pH y el intermedio mayoritario, 4-nitrocatecol.

4.4.1 *CWPO de fenol*

El modelo cinético desarrollado en el estudio de la oxidación húmeda catalítica de fenol con negro de humo (NH) (Tabla 3-14, en la página 3-137) se ha aplicado al proceso catalizado por los siete negros de humo dopados en diferentes condiciones de operación (50~110 ° C y entre 1~4 bar). Las ecuaciones cinéticas que engloba este modelo son unas ecuaciones de tipo potencial que describen la velocidad en la que aparece o desaparece cada compuesto mediante dos términos, uno de consumo y otro de producción (si corresponde), que son de orden uno respecto al compuesto orgánico en cuestión y al peróxido de hidrógeno. La velocidad de desaparición de este oxidante, sin embargo, viene descrito por una ecuación sin ningún otro elemento implicado y es de orden dos, respecto a sí mismo. Las velocidades de aparición y desaparición de fenol, peróxido de hidrógeno, 1,4-benzoquinona y los tres dihidroxibencenos, se ajustan en este apartado, de forma que se determinan sus constantes cinéticas y el valor de la selectividad del fenol a cada uno de esos intermedios en los ensayos realizados con los diferentes catalizadores dopados. El COT, por su parte, se observó que podía ser descrito adecuadamente si se considera como la suma de dos partes (COT_A y COT_B) que también vienen definidas por un término de generación y otro de consumo de orden uno tanto para COT_A , como COT_B . Sin embargo, para discutir mejor las diferencias en la velocidad de desaparición del COT entre los catalizadores dopados, el COT ha sido ajustado tanto a ese modelo, como a la ecuación cinética [3.27], que considera un orden 1 respecto al oxidante y un orden 2 respecto al COT.

En la Figura 4-26 se muestran los perfiles de conversión de fenol, peróxido de hidrógeno y COT experimentales (en puntos) y los valores de estas conversiones calculadas con el modelo cinético (líneas) en las condiciones de reacción estudiadas con todos los catalizadores dopados a $C_{Fenol,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $C_{cat}=5$ g/L,

$T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como puede observarse, las conversiones de fenol, peróxido de hidrógeno y COT calculadas a partir de las ecuaciones concuerdan fielmente con los datos experimentales (Figura 4-26).

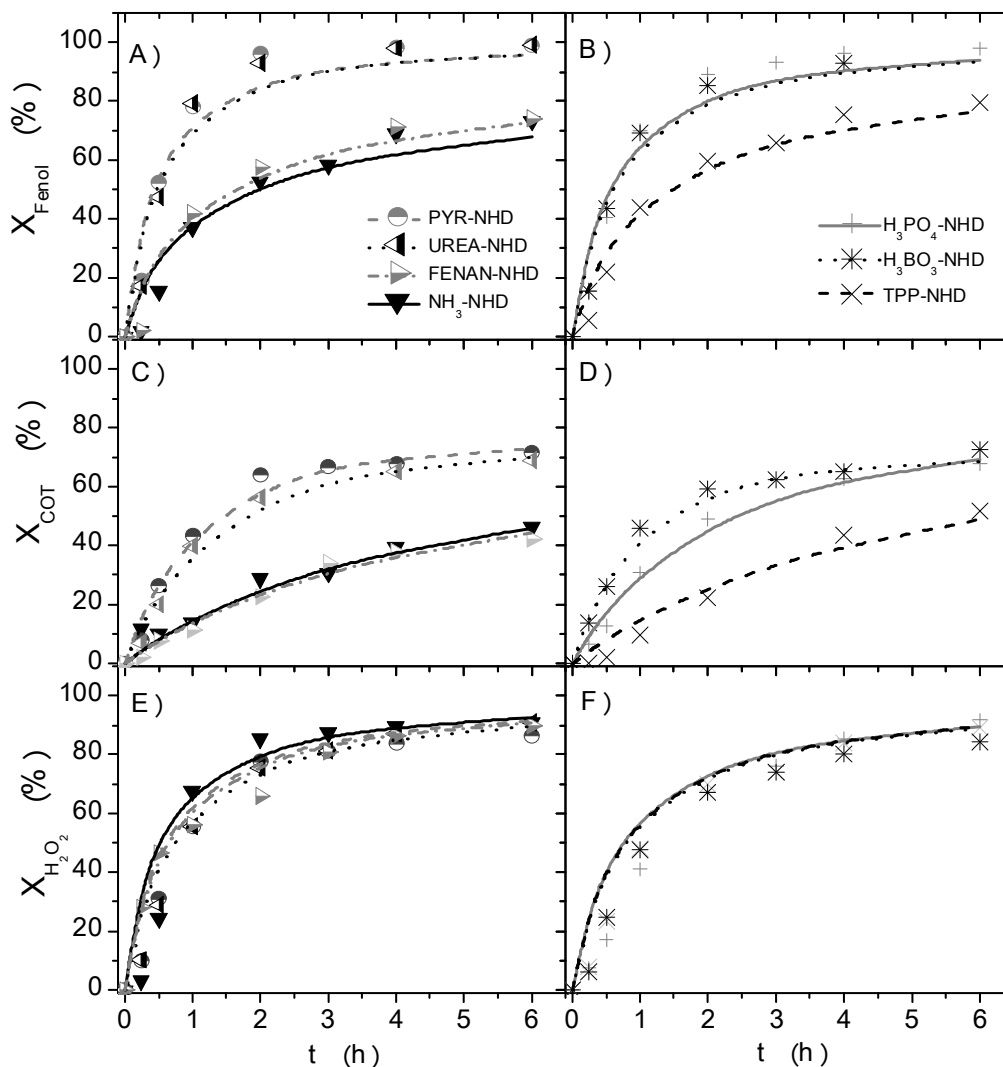


Figura 4-26. Perfil de conversiones de fenol (A-B), COT (C-D) y H_2O_2 (E-F) para los materiales dopados con nitrógeno (A,C,E) u otros elementos (B,D,F) obtenido experimentalmente (puntos) y ajustado (líneas) en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1\text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5\text{ g/L}$, $C_{\text{cat}}=5\text{ g/L}$ y $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Tabla 4-8 contiene los parámetros de regresión y de análisis de varianza del modelo cinético ajustado, sólo en términos de fenol- H_2O_2 -COT, a esos experimentos. El ajuste del modelo cinético a estos datos experimentales es adecuado ($R^2 > 0,96$ y $F > F_{\text{crítico}}$ para el ajuste realizado con todos los catalizadores dopados).

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

Tabla 4-8. Valores de las constantes cinéticas de desaparición de fenol, peróxido de hidrógeno y COT junto con el parámetro de regresión R^2 del modelo cinético con los 7 catalizadores dopados.

Catalizador	$k_{fenol} \cdot 10^6 *$	R^2	$k_{COT} \cdot 10^{10} *$	R^2	$k_{H_2O_2} \cdot 10^6 *$	R^2
NH ₃ -NHD	0,7	0,96	2,5	0,96	1,7	0,90
PYR-NHD	1,8	0,96	9,2	0,98	1,4	0,96
UREA-NHD	1,7	0,97	7,8	0,98	1,3	0,97
FENAN-NHD	0,7	0,97	2,2	0,98	1,3	0,97
H ₃ PO ₄ -NHD	1,5	0,97	6,2	0,99	1,2	0,93
TPP-NHD	0,8	0,98	3,2	0,96	1,2	0,96
H ₃ BO ₃ -NHD	1,4	0,98	9,3	0,98	1,1	0,97

* en l² mol⁻¹ s⁻¹ g_{cat}⁻¹ para la desaparición de fenol y peróxido de hidrógeno y l³ mol⁻² s⁻¹ g_{cat}⁻¹ para la desaparición de COT.

Los valores estimados de las constantes cinéticas para la velocidad de desaparición del fenol y peróxido de hidrógeno de cada catalizador dopado respecto a los valores que se obtuvieron con el catalizador A-NH han sido representados en la Figura 4-27.A, a fin de observar las diferencias entre los catalizadores dopados con el catalizador A-NH. Como se observa, las constantes cinéticas de consumo de peróxido de hidrógeno son mayores (en torno a 4 veces e incluso 5 veces superior, en el caso del catalizador NH₃-NH) en todos los catalizadores dopados en comparación con el negro de humo activado (A-NH).

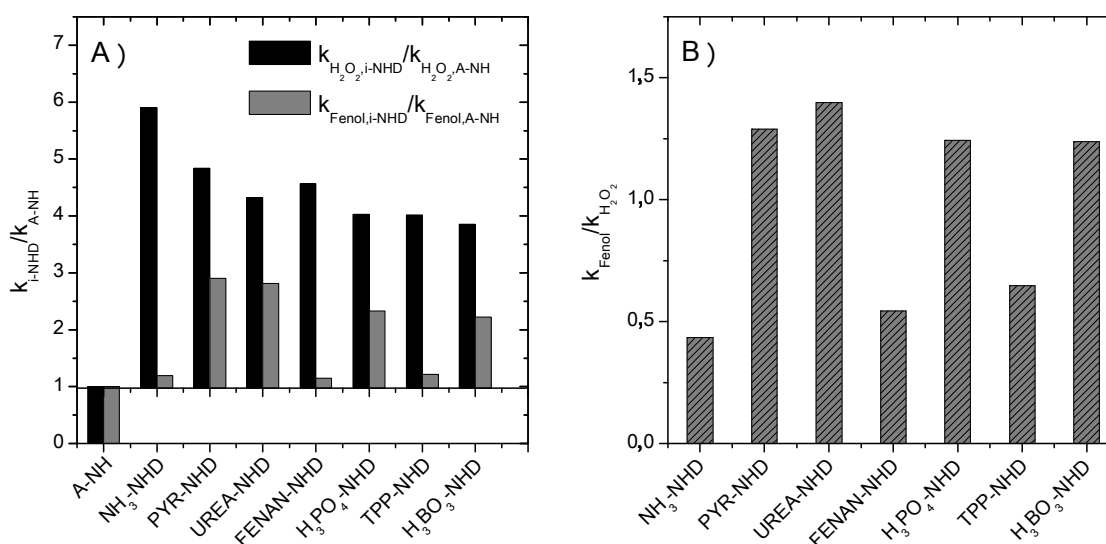


Figura 4-27. Valores de las constantes cinéticas obtenidas en el ajuste de la velocidad de desaparición de peróxido de hidrógeno y fenol (A) y relación entre estas constantes (B) para los 7 materiales dopados utilizados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los valores que adquieren las constantes cinéticas de la oxidación de fenol determinadas con los siete catalizadores dopados son también mayores respecto al valor de la constante cinética con el catalizador A-NH (Figura 4-27.A).

El aumento en la constante cinética de eliminación de fenol en todos los catalizadores, incluso en aquellos que presentan una velocidad de desaparición de fenol más lenta (NH₃-NHD, FENAN-NHD, TPP-NHD), viene justificado por el aumento en la velocidad del consumo del peróxido de hidrógeno; ya que la velocidad de desaparición de fenol según el modelo es proporcional a la concentración de éste oxidante. Con el fin de eliminar esta interferencia se ha representado la relación entre ambas constantes cinéticas ($k_{\text{Fenol}}/k_{\text{H}_2\text{O}_2}$) para los negros de humo dopados (Figura 4-27.B). Como puede observarse, aquellos catalizadores que dieron lugar a valores de conversiones de fenol superiores en tiempos de reacción más cortos (más activos), son los que dan lugar a valores superiores en esta relación entre la constante cinética de desaparición de fenol y de consumo de peróxido de hidrógeno (PYR-NHD, UREA-NHD, H₃PO₄-NHD, H₃BO₃-NHD).

El valor de las constantes cinéticas determinadas para la velocidad de desaparición del COT aplicando las ecuaciones cinéticas [3.27]-[3.31] (en la página 3-129) respecto al valor que se obtuvo con el negro de humo activado (A-NH) se representan en la Figura 4-28. Como se puede observar, y acorde a los perfiles de COT y fenol, los catalizadores dopados PYR-NHD, UREA-NHD, H₃PO₄-NHD, y H₃BO₃-NHD son los que dan lugar a una constante cinética mayor empleando la Ecuación [3.27], correspondiente a una ecuación cinética de tipo potencial de orden 2 respecto al COT y orden 1 respecto al peróxido de hidrógeno. Sin embargo, cabe destacar que empleando el modelo que divide el COT en dos compuestos distintos (COT_A y COT_B) (Ecuaciones [3.28]-[3.31]) se observan diferencias. Destacan los valores que toman las constantes para el catalizador dopado con ácido fosfórico (H₃PO₄-NHD), para el cuál la constante cinética de la desaparición de COT_A es menor que la del A-NH y la del COT_B considerablemente mayor. Esto indica que este material es menos activo para los primeros productos que aparecen en reacción. Por su parte, el negro de humo dopado con boro (H₃BO₃-NHD) destaca por dar lugar a una mayor constante cinética en la desaparición del COT, independientemente del modelo empleado.

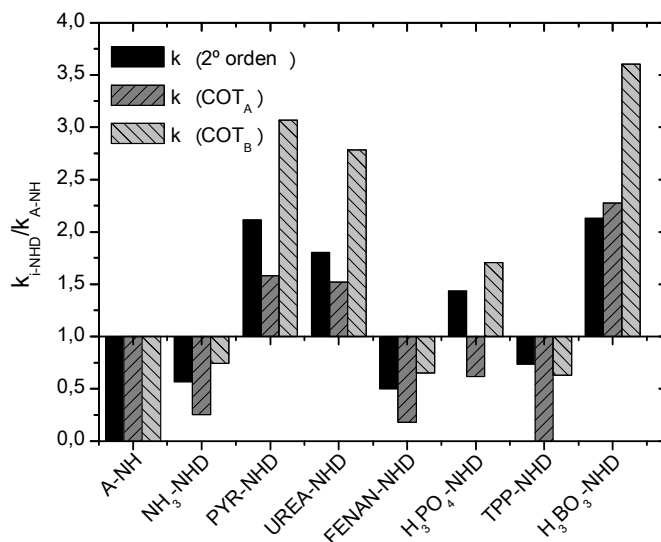


Figura 4-28. Valores de las constantes cinéticas obtenidas en el ajuste de la velocidad de desaparición de COT de acuerdo con las ecuaciones (Ecuación [3.27] a [3.31]) para los diferentes materiales dopados utilizados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1$ g/L, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5$ g/L, $C_{\text{cat}} = 5$ g/L y $T = 110$ °C.

Los valores de concentración de los intermedios cíclicos de reacción identificados, *viz.*, HQ (hidroquinona), RS (resorcinol), CTL (catecol) y BQ (1,4-benzoquinona), también han sido determinados mediante el ajuste de las ecuaciones cinéticas de la Tabla 3-14 (en la página 3-137) a los datos experimentales obtenidos con los negros de humo dopados. Los perfiles de concentración de estas especies hallados en reacción y calculados a partir de las ecuaciones cinéticas ajustadas a ellos se representan en la Figura 4-29. El modelo describe perfiles similares a los que se han obtenido en reacción, que aun siendo totalmente fieles o no a los datos experimentales, al menos permite evaluar las variaciones respecto al modelo obtenido con el catalizador A-NH, *i.e.*, observar la selectividad a cada compuesto y su susceptibilidad a la oxidación con los catalizadores dopados.

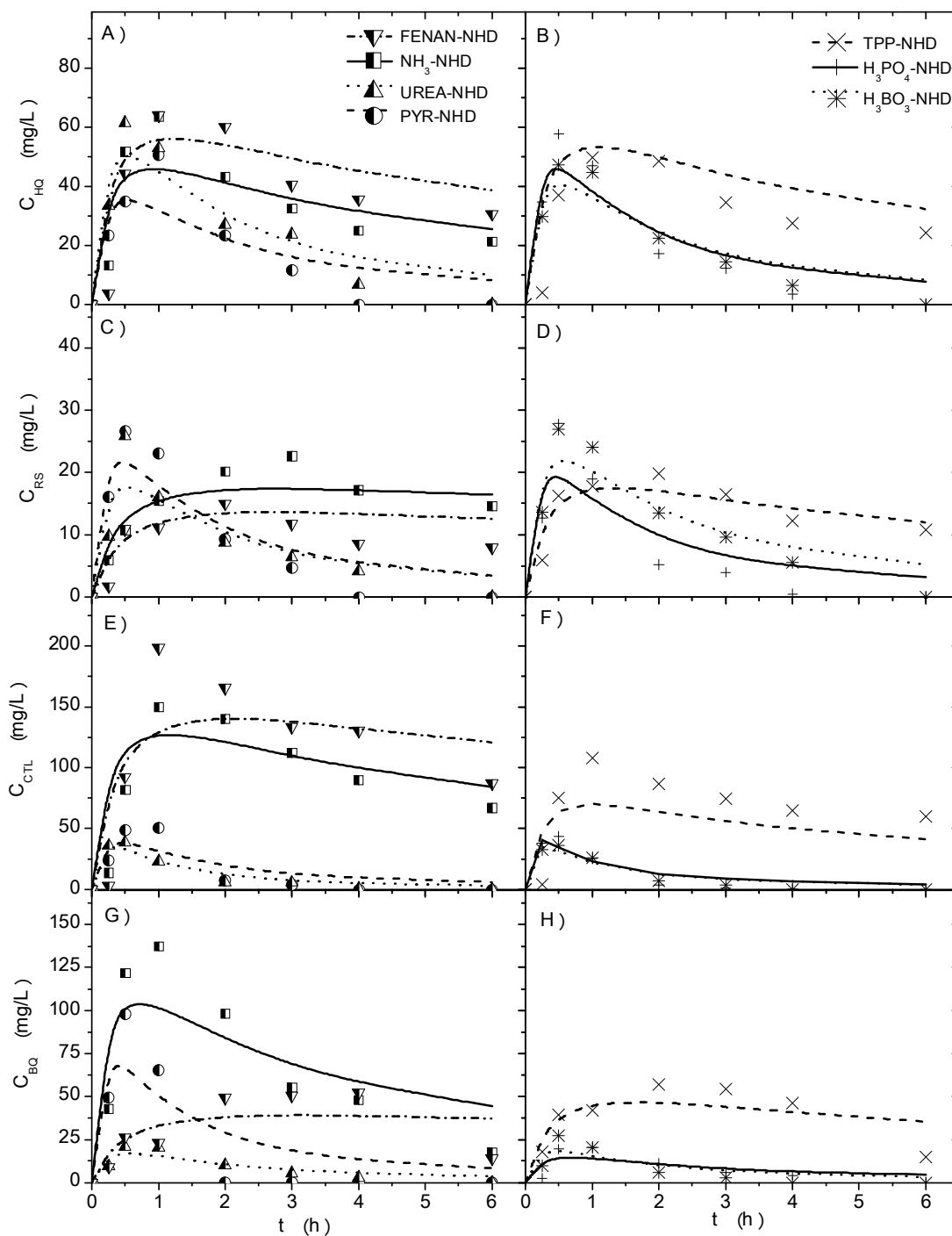


Figura 4-29. Evolución de la concentración de la hidroquinona (A-B), resorcinol (C-D), catecol (E-F) y 1,4-benzoquinona (G-H) determinado con el modelo (líneas) y experimental (puntos) con cada catalizador dopado en las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ y $5,0 \text{ g}_{cat}/\text{L}$.

La Tabla 4-9 contiene los valores de las constantes cinéticas obtenidas en la desaparición de estas especies (HQ, RS, CTL y BQ) y Figura 4-30 muestra estos valores de las constantes cinéticas normalizadas respecto al valor de la constante

cinética con el negro de humo activado sin dopar (A-NH), con el fin de observar las diferencias entre constantes.

Tabla 4-9. Valores de las constantes cinéticas de desaparición de los intermedios cíclicos de oxidación de fenol en $l^2 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$ con el parámetro de regresión R^2 del modelo cinético obtenido con los 7 catalizador dopados.

Catalizador	$k_{HQ} \cdot 10^6$	$k_{RS} \cdot 10^6$	$k_{CTL} \cdot 10^6$	$k_{BQ} \cdot 10^6$	R^2
NH ₃ -NHD	1,8	0,5	1,4	2,4	0,89
PYR-NHD	2,8	3,8	3,7	5,1	0,87
UREA-NHD	3,0	3,2	7,5	2,8	0,95
FENAN-NHD	2,1	0,9	1,2	0,8	0,91
H ₃ PO ₄ -NHD	4,2	4,4	8,8	2,3	0,94
TPP-NHD	2,2	1,7	2,2	1,4	0,85
H ₃ BO ₃ -NHD	3,4	3,0	7,2	4,0	0,95

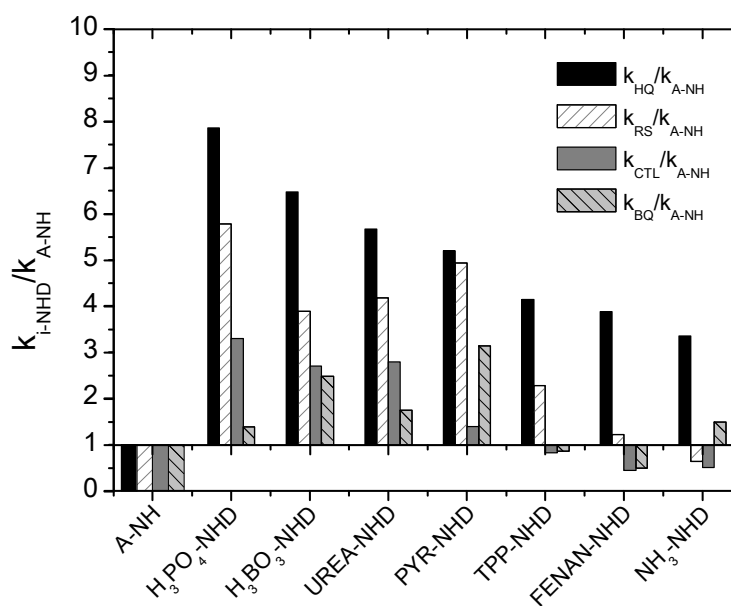


Figura 4-30. Relación entre las constantes cinéticas obtenidas en el ajuste de cada intermedio cíclico con cada material preparado, respecto a los valores adquiridos para A-NH de acuerdo con los datos de CWPO a las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como puede observarse, el efecto del dopado del negro de humo ha dado lugar a un drástico cambio en las constantes cinéticas en la desaparición de estos productos, aspecto a tener en cuenta, considerando la elevada ecotoxicidad y baja biodegradabilidad de éstos compuestos [100, 349, 350]. De forma general, puede apreciarse que aquellos catalizadores que se han mostrado más activos en la

oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno, lo son también para estos dihidroxibencenos y la 1,4-benzoquinona. Cabe destacar la constante cinética de desaparición de la hidroquinona, que ha aumentado con todos los negros de humo dopados (de 5 a 8 veces mayor), incluidos aquellos catalizadores menos activos o que dieron lugar a una pérdida en la eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno, es decir: $\text{NH}_3\text{-NHD}$, FENAN-NHD y TPP-NHD. Considerando que la hidroquinona es uno de los compuestos más ecotóxicos [349, 350], este aumento en la cinética de desaparición de este compuesto con cualquiera de los catalizadores dopados es beneficioso. Se puede observar el mismo efecto en la constante cinética de oxidación del resorcinol, con excepción del ensayo hecho con el catalizador $\text{NH}_3\text{-NHD}$, aunque el aumento respecto al negro de humo usado A-NH es inferior. Por su parte, las constantes cinéticas de desaparición del catecol y la 1,4-benzoquinona muestran una mayor variabilidad, sin tendencia aparente.

La distribución de los intermedios cíclicos es distinta en el proceso CWPO de fenol en presencia de los catalizadores dopados y, en consecuencia, el valor de las selectividades estimas varía respecto a las que fueron determinadas con el catalizador A-NH. La Figura 4-31 muestra los valores de la selectividad de fenol a HQ, RS, CTL y BQ estimada para los 7 catalizadores dopados.

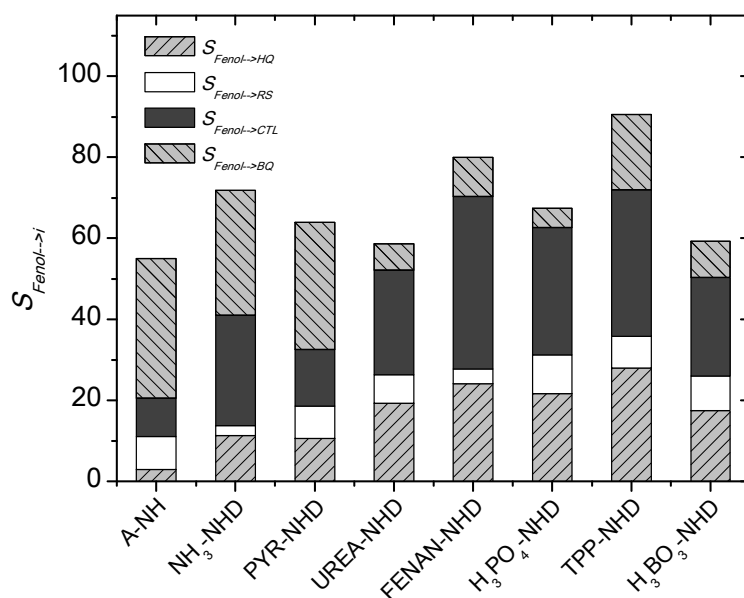


Figura 4-31. Valor la selectividad obtenida en los ajustes de la concentración de los intermedios cíclicos para los diferentes catalizadores dopados utilizados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con estos resultados, puede afirmarse que en presencia de negros de humo dopados hay un aumento en la producción de hidroquinona y catecol a partir de la oxidación de fenol. Sin embargo, la producción de resorcinol y 1,4-benzoquinona se ve mermada. No obstante, aunque la selectividad a catecol es mayor, el aumento en las constantes cinéticas de desaparición de cada compuesto permite reducir los compuestos, de forma que su concentración al final es inferior que la obtenida con el catalizador A-NH (Figura 4-14).

Las diferentes velocidades de oxidación de los isómeros del dihidroxibenceno (HQ, RS, CTL) presentada por los diferentes catalizadores dopados se puede explicar a partir de la naturaleza ácida de éstos. La Figura 4-32 muestra la relación entre la constante cinética de oxidación de estos compuestos y el porcentaje de centros ácidos en los negros de humo dopados. A partir de los resultados de la figura, es posible observar un aumento en las constantes cinéticas, conforme mayor es el valor del porcentaje de centros ácidos que presentan los negros de humo, de la misma forma que se observó en los valores de la velocidad inicial del fenol (Figura 4-13). Por su parte, la constante cinética de oxidación de la 1,4-benzoquinona, no muestra relación aparente entre el valor que adquiere y el porcentaje de centros ácidos. Esto puede ser debido a tener una naturaleza distinta del resto, como consecuencia de los dos grupos cetona que la componen y al carecer de los grupos hidroxilo que conforman el resto.

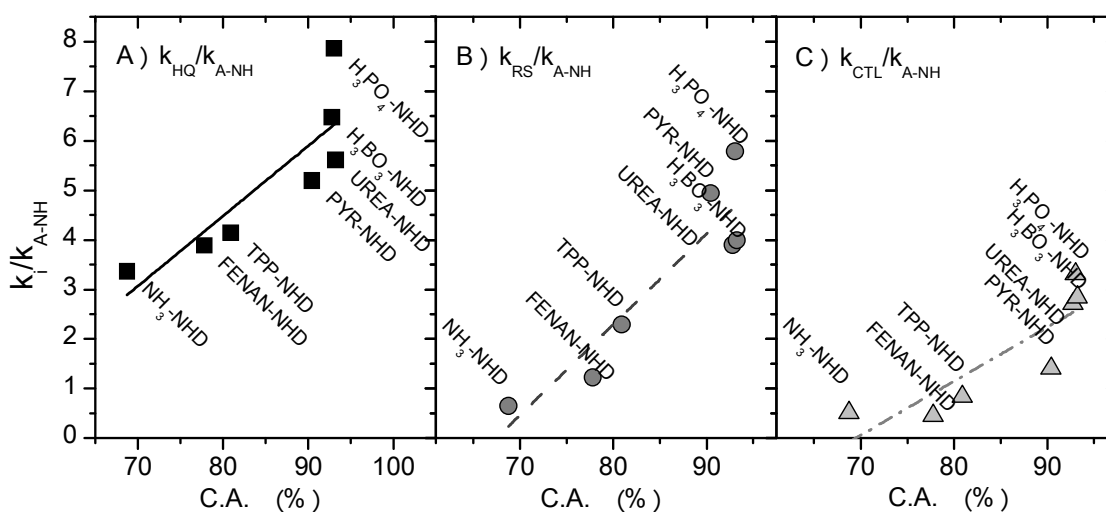


Figura 4-32. Constantes cinéticas relativas (respecto A-NH) obtenidas en el ajuste de las concentraciones de intermedios cíclicos para todos los catalizadores utilizados en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{Fenol,0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{cat} = 5 \text{ g/L}$ y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los datos obtenidos con los catalizadores UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD y H_3BO_3 -NHD empleados en un intervalo de condiciones de reacción más amplio ($C_{\text{Fenol},0} = 1\text{-}5 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 2,5\text{-}5 \text{ g/L}$, $T = 50\text{-}110 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm-}4 \text{ bar}$) han sido utilizados en el ajuste de las ecuaciones cinéticas [3.5] y [3.2] de desaparición de fenol y consumo de peróxido de hidrógeno, respectivamente, con el fin de determinar parámetros como la energía de activación y observar sus variaciones con los catalizadores dopados.

La Figura 4-33 muestra el perfil de conversiones de fenol (A, C y E) y de peróxido de hidrógeno (B, D y F) obtenidos en los experimentos (puntos) y calculados mediante las ecuaciones cinéticas ajustadas (líneas) en condiciones severas (E-F), 5g/L y $110 \text{ }^\circ\text{C}$, y suaves $2,5 \text{ g/L}$ $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (A-B) u $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (C-D) con los catalizadores dopados UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD y H_3BO_3 -NHD. Como puede observarse, el ajuste de las ecuaciones cinéticas, a los datos obtenidos en los experimentos, reproduce favorablemente las conversiones de fenol y peróxido de hidrógeno.

La Tabla 4-10 recoge los parámetros de ajuste, regresión y análisis de varianza del ajuste de esas ecuaciones cinéticas a la concentración de peróxido de hidrógeno y fenol de los experimentos realizados con los tres catalizadores dopados y el catalizador (A-NH), a fin de comparar los resultados con los que se obtuvieron con este último catalizador. Como puede observarse, se han podido ajustar las ecuaciones adecuadamente a los datos obtenidos con los catalizadores para las diferentes condiciones de concentración inicial, concentración de catalizador y temperatura ($R^2 > 0,98$ y $F > F_{\text{significativa}}$). De hecho, en algunos casos se han obtenido parámetros de regresión y del estadístico de contraste (F de Fisher) mejores que los que se obtuvieron con el catalizador A-NH (R^2 y F del catalizador H_3BO_3 en el ajuste del peróxido de hidrógeno). Un valor de S.C.R superior a los que se obtuvieron en los ajustes de los datos obtenidos con el catalizador A-NH, se debe a que las concentraciones iniciales de fenol y peróxido de hidrógeno fueron en algunos experimentos 5 veces mayores con los catalizadores dopados.

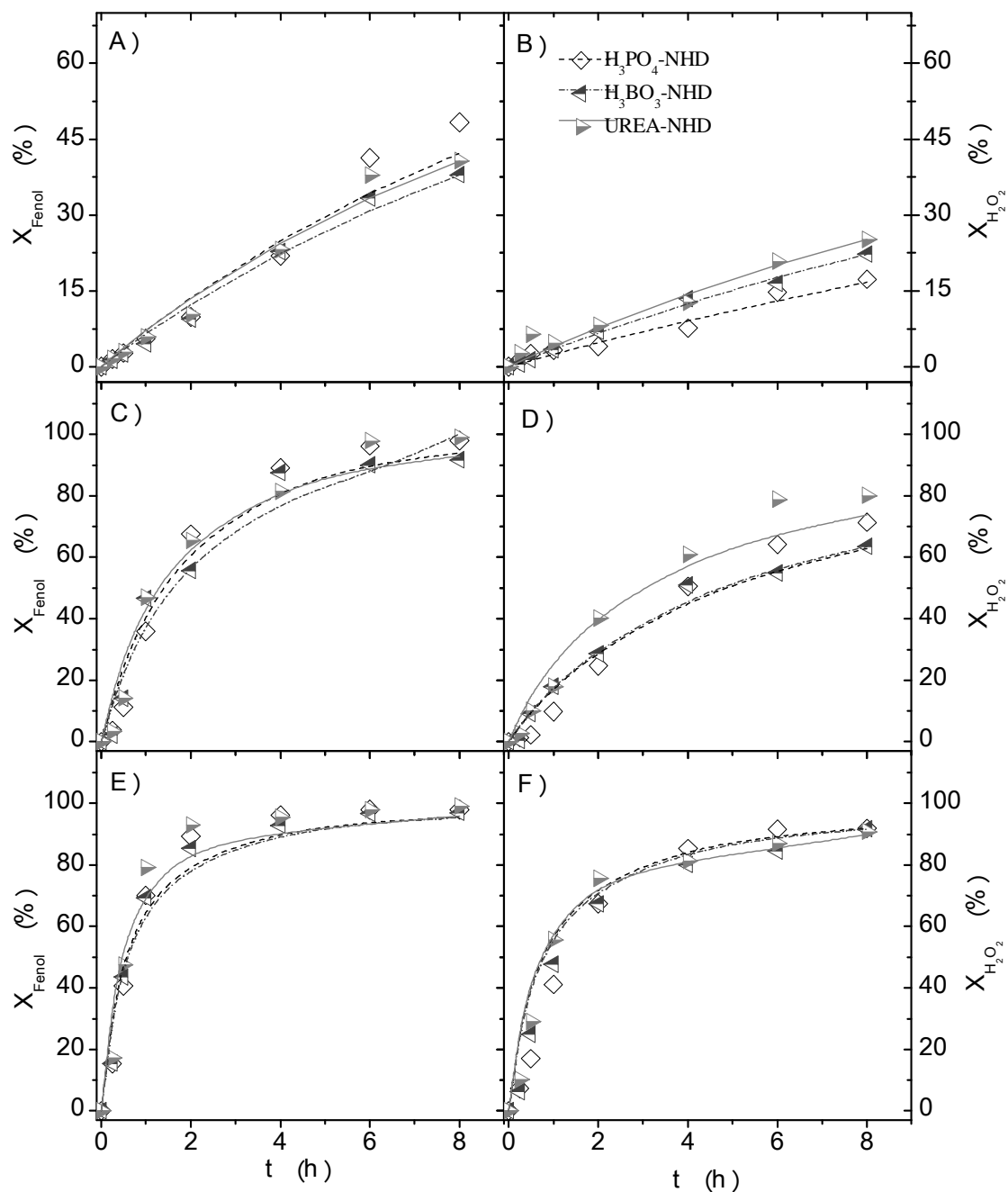


Figura 4-33. Perfil de conversiones de fenol (A, C y E) y H_2O_2 (B, D y F) obtenidos en los experimentos (puntos) y calculados mediante su ajuste (líneas) con los catalizadores UREA-NHD, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$ y $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}$ en CWPO en condiciones suaves (A-B: 50 °C, C-D: 80 °C) y severas (E-F: 110 °C).

Tabla 4-10. Valores de los parámetros de regresión, análisis de varianza y ajuste de la regresión realizada con las ecuaciones cinéticas [3.2] y [3.5] para H_2O_2 y fenol, respectivamente en los ensayos realizados con los catalizadores dopados UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD y H_3BO_3 -NHD.

Compuesto, Ec.	Catal	R ²	F*	S.C.R (g ² /L ²)	Ea (kJ/mol)	k ₀ **
H ₂ O ₂ , Ec. [3.2]	UREA-NHD	0,992	1296	16,4	79	2011
	H ₃ PO ₄ -NHD	0,993	1505	14,5	87	21788
	H ₃ BO ₃ -NHD	0,998	6339	3,48	81	2532
	A-NH	0,980	1913	0,003	43	131,7
Fenol, Ec. [3.5]	UREA-NHD	0,990	1044	0,84	75	830
	H ₃ PO ₄ -NHD	0,989	933	0,79	73	314
	H ₃ BO ₃ -NHD	0,989	954	0,70	74	439
	A-NH	0,989	3757	0,07	35	21

* Valor de F significativo ($\alpha=0,05$) = 3,47.

** ($l^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{CAT}}^{-1}$).

Las energías de activación obtenidas, tanto en la descomposición de fenol, como la de peróxido de hidrógeno, de los ensayos realizados con los catalizadores dopados es aproximadamente el doble a las que se determinaron con los experimentos llevados a cabo con el catalizador A-NH. Esto quiere decir que los catalizadores dopados son más sensibles a cambios en la temperatura del proceso y que la cinética del proceso se ve más beneficiada por un incremento de la temperatura con estos catalizadores que con el catalizador A-NH. En todo el intervalo de condiciones estudiado, el valor de las constantes cinéticas obtenidas para la descomposición del peróxido de hidrógeno y fenol sigue este orden de mayor a menor: $k_{\text{UREA-NHD}} > k_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}} \geq k_{\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NHD}}$.

4.4.2 CWPO de 4-nitrofenol

La eliminación de 4-nitrofenol mediante el proceso CWPO, presenta una fuerte dependencia con el pH del medio de reacción. Esto se mostró en los ensayos realizados con el catalizador H₃PO₄-NHD (Figura 4-18), en los cuáles las conversiones del 4-nitrofenol fueron significativas alcanzado un pH en el medio de reacción inferior a 2,5. Esta dependencia origina un periodo de inducción en la reacción de oxidación del 4-nitrofenol. Teniendo en cuenta esta consideración, se ha

propuesto determinar la concentración del 4-nitrofenol (4-NP), peróxido de hidrógeno y el pH del medio de reacción a partir de las ecuaciones cinéticas de tipo potencial [4.1]-[4.3]. Además de estas, se ha propuesto la ecuación cinética [4.4] para describir la velocidad de generación y oxidación de 4-nitrocatecol (4-NC). Esta ecuación cinética es análoga a la que se propuso para la 1,4-benzoquinona o los dihidroxibencenos en el modelo cinético de *CWPO* de fenol (Ecuación [3.21]). La ecuación contempla la formación del 4-NC mediante la oxidación del 4-NP con peróxido de hidrógeno y su desaparición por oxidación con peróxido de hidrógeno a otros productos, para la cual se ha tenido en cuenta la concentración de protones.

$$-\frac{d[4-NP]}{[W] \cdot dt} = k_{4-NP} \cdot [4-NP]^{nA} \cdot [H_2O_2]^{nB} \cdot [H^+]^{nC} \quad [4.1]$$

$$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = k_{H_2O_2} \cdot [4-NP]^{nA'} \cdot [H_2O_2]^{nB'} \cdot [H^+]^{nC'} \quad [4.2]$$

$$\frac{d[H^+]}{[W] \cdot dt} = k_{H^+} \cdot [4-NP]^{nA''} \cdot [H_2O_2]^{nB''} \cdot [H^+]^{nC''} \quad [4.3]$$

$$\frac{d[4-NC]}{[W] \cdot dt} = Y_{4-NP \rightarrow 4-NC} \cdot \left[-\frac{d[4-NP]}{[W] \cdot dt} \right] - k_{4-NC} \cdot [4-NC]^{nA} \cdot [H_2O_2]^{nB} \cdot [H^+]^{nC} \quad [4.4]$$

El ajuste de estas ecuaciones ha sido realizado con los resultados obtenidos en los experimentos con el catalizador H_3PO_4 -NHD en las condiciones: $C_{4\text{-nitrofenol},0} = 5$ g/L; $C_{H_2O_2,0} = 17,8$ g/L; $pH_0 = 2-4$; $C_{cat} = 2,5$ g/L; $T = 50-80$ °C. Éste ajuste ha tenido en consideración una varias permutaciones en el orden de reacción para 4-nitrofenol (nA), peróxido de hidrógeno (nB) y protones (nC). Los parámetros de ajuste (R^2) de estas ecuaciones cinéticas ([4.1]-[4.4]) y los resultados del análisis de varianza (F de Fisher y S.C.) queda recogido en la Tabla 4-11; mientras que los parámetros ajustados (E_a , k_0 , nA, nB y nC) pueden observarse en las expresiones finales de las ecuaciones en la Tabla 4-12.

Tabla 4-11. Valores de ajuste de cada ecuación cinética propuesta para el 4-nitrofenol (4-NP), H₂O₂ y H⁺ y 4-nitrocatecol (4-NC) en el proceso CWPO de 4-NP con H₃PO₄-NHD como catalizador.

Especie	Ec.	R ²	F	F _{significativa}	S.C. (mol ² /L ²)	Ea (kJ/mol)	k ₀ *
4-NP	[4.1]	0,95	553	4,17	189	94	237
H ₂ O ₂	[4.2]	0,88	227	4,17	38677	89	65,6
H ⁺	[4.3]	0,98	755	3,33	36,1	0	1,97 · 10 ⁶
4-NC	[4.4]	0,83	32	3,3	36,4	179	9,8

** unidades de l³ · mol⁻² · s⁻¹ · g_{cat}⁻¹ para 4-NP y H₂O₂, de l^{1,23} · mol^{-0,23} · s⁻¹ · g_{cat}⁻¹ para H⁺ y de l⁴ · mol⁻³ · s⁻¹ · g_{cat}⁻¹ para 4-NC.

Tabla 4-12. Modelo cinético seleccionado en la CWPO de 4-nitrofenol (4-NP) con H₃PO₄-NHD como catalizador (las concentraciones se encuentran en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

$-\frac{d[4-NP]}{[W] \cdot dt} = 237 \cdot \exp\left(\frac{-94}{R \cdot T}\right) \cdot [4-NP] \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+] \quad [4.5]$
$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = 65,6 \cdot \exp\left(\frac{-89}{R \cdot T}\right) \cdot [H_2O_2]^2 \cdot [H^+] \quad [4.6]$
$\frac{d[H^+]}{[W] \cdot dt} = 1,97E6 \cdot [H^+]^{0,77} \quad [4.7]$
$\frac{d[4-NC]}{[W] \cdot dt} = 0,42 \cdot \left[\frac{d[4-NP]}{[W] \cdot dt}\right] - 9,8 \cdot \exp\left(\frac{-179}{R \cdot T}\right) \cdot [4-NC] \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2 \quad [4.8]$

El ajuste de las ecuaciones cinéticas a los datos experimentales de concentración del contaminante principal (4-NP), peróxido de hidrógeno y pH ha resultado adecuado en términos del coeficiente de determinación y de la F de Fisher. Por su parte, la ecuación cinética propuesta para ajustar los valores de concentración de 4-NC, permite rechazar también la hipótesis nula ($F > F_{significativa}$). Sin embargo, el coeficiente de determinación (R²) es muy bajo (0,83). Esto se debe principalmente a que los valores de concentración calculados mediante la ecuación cinética de la reacción a pH₀=4 quedan lejos de los valores experimentales, lo cual se debe al error en la predicción de la concentración de 4-NP con su propia ecuación cinética en las mismas condiciones. Ese error se traslada a esta simulación, pues aquí se han utilizado los valores de concentración de 4-NP, H₂O₂ y H⁺ que vienen de las ecuaciones cinéticas. La Figura 4-34 muestra los valores de concentración experimentales (símbolos) y determinados mediante las ecuaciones cinéticas

(líneas) de 4-nitrofenol (A-B), peróxido de hidrógeno (C-D) y 4-nitrocatecol (E-F) en las condiciones de reacción de $C_{4\text{-NP},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $C_{\text{cat}} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T=50 \text{ °C}$ (A,C y E) o $\text{pH}_0 = 3$ (B, D y F).

Las energías de activación estimadas para la constante cinética de desaparición de 4-NP y H_2O_2 son 94 y 89 kJ/mol, respectivamente. El valor que adquiere la energía de activación para la oxidación del contaminante (4-NP) es superior a la que se ha obtenido en el proceso de oxidación de fenol (73 kJ/mol) con el mismo catalizador, $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$. Si se entiende que la energía de activación, es la energía que requiere el contaminante para iniciar su eliminación, esto significa que el 4-NP requiere más energía para ello y, por tanto, que es menos susceptible a la oxidación con este proceso. Por otro lado, el valor de la energía de activación de la constante cinética de desaparición del peróxido de hidrógeno es similar a la que se obtuvo con fenol (87 kJ/mol) con el mismo catalizador también ($\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NHD}$). Esto significa que la energía que requiere el peróxido de hidrógeno para iniciar su descomposición o las variaciones con la temperatura de la velocidad de ese proceso es inherente al contaminante.

La ecuación que describe mejor la velocidad de aparición de protones carece de una energía cinética, lo cual quiere decir que ésta velocidad resulta independiente de la temperatura. Su valor depende de la concentración de varios ácidos que son generados y oxidados continuamente en el medio de reacción (identificados: ácido nítrico, málico, maleico, malónico, oxálico, acético y fórmico) y, además, del grado de acidez de cada uno, cuyo valor se ve modificado con cambios en la temperatura.

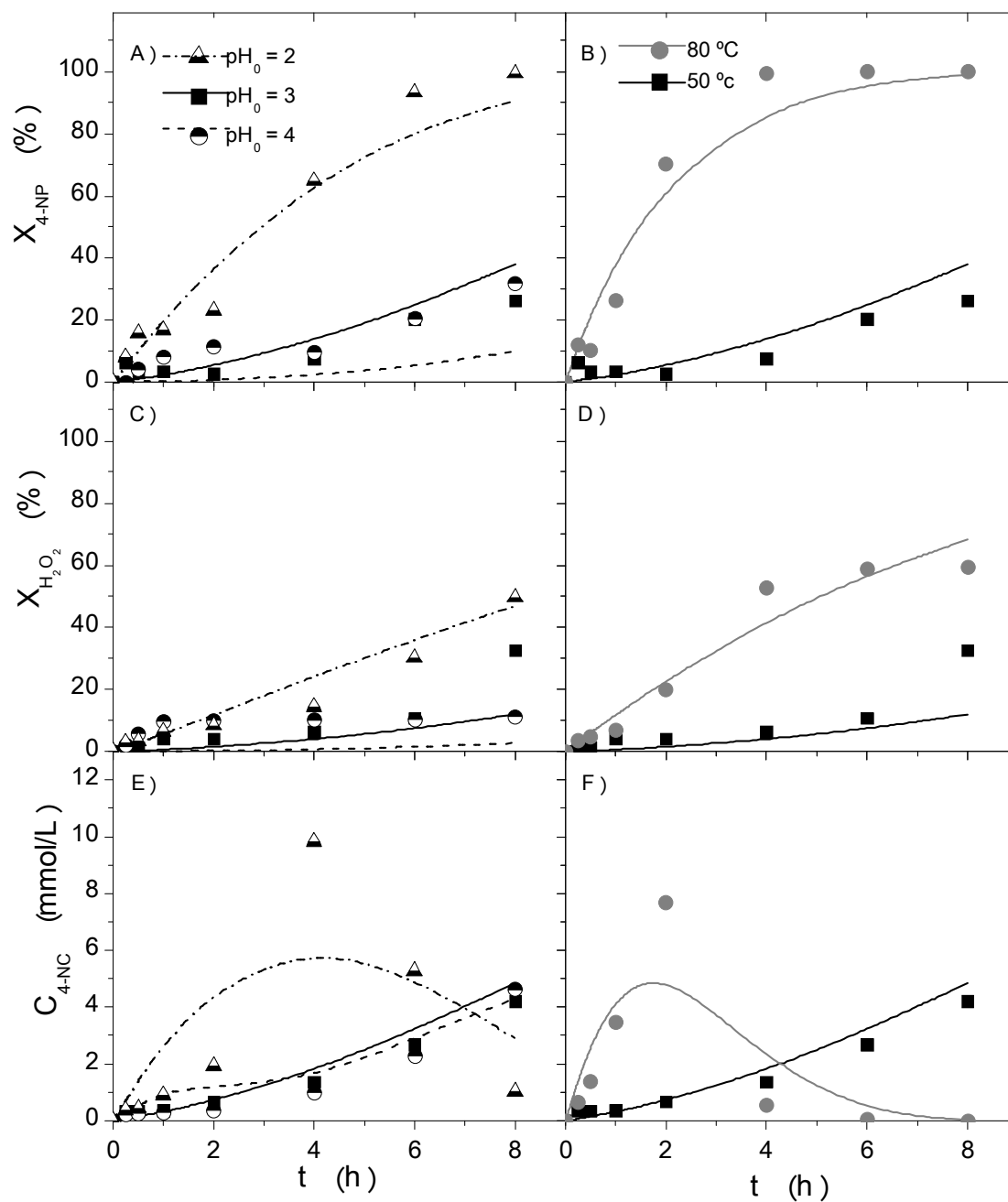


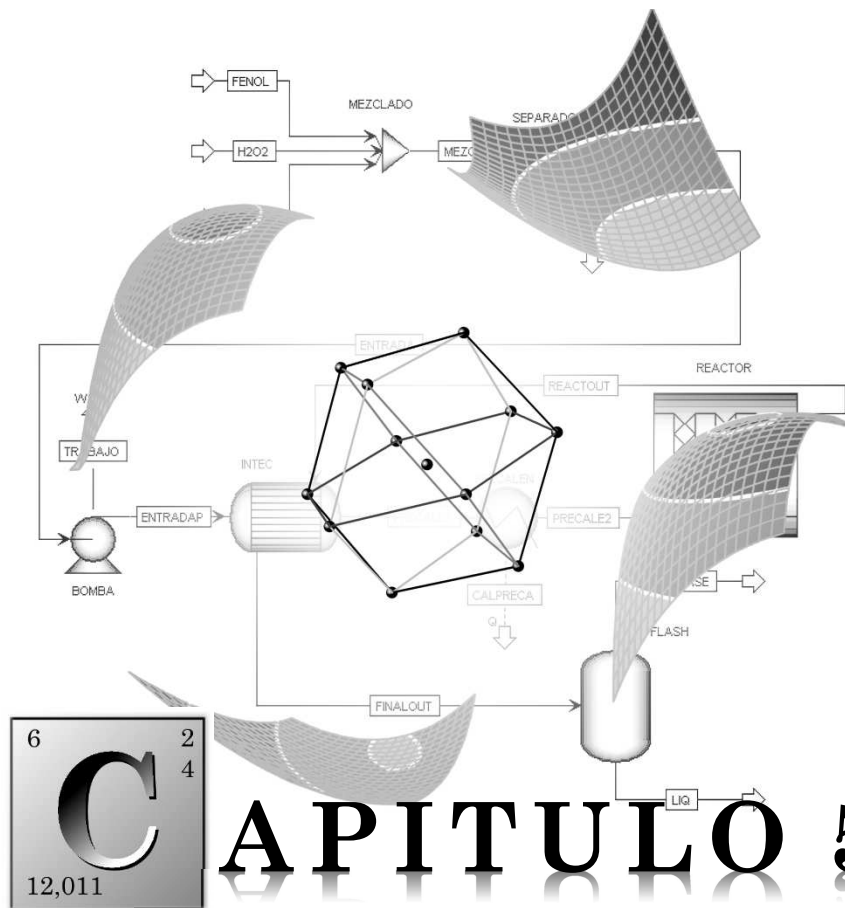
Figura 4-34. Perfil de conversiones de 4-NP (A-B), H_2O_2 (C-D) y concentración de 4-NC (E-F) experimental (puntos) y a partir del modelo (líneas) con H_3PO_4 -NHD en CWPO a las siguientes condiciones: $C_{4\text{-nitrofenol},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{H_2O_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $pH_0 = 3$; $C_{cat} = 2,5 \text{ g/L}$ y $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$.

El perfil del 4-nitrocatecol se ha conseguido ajustando una ecuación cinética que ha requerido considerar los tres componentes (4-NP, H_2O_2 y H^+), tanto en su término de producción, como en el de consumo, para poder simular su velocidad de aparición y desaparición. En el primer término, en el cuál se entiende su

producción a partir del 4-nitrofenol se ha obtenido una selectividad de 0,42; *i.e.* aproximadamente la mitad de los moles que son oxidados de 4-nitrofenol, dan lugar a la aparición del 4-NC. El resto puede dar lugar a la formación de otros intermedios identificados, como la hidroquinona y/o la 1,4-benzoquinona, mediante la sustitución del grupo nitro por un grupo hidroxilo, tal y como se indicó anteriormente.

El ajuste del término de consumo de la ecuación cinética ajustada a los datos experimentales del 4-NC ha dado lugar a un valor de 2 en el orden de reacción de los protones, uno más que el 4-nitrofenol. Esto significa que su eliminación depende más del pH que la de 4-nitrofenol, de forma que cuanto mayor sea la concentración de protones o menor el valor de pH, más rápida es la desaparición del 4-NC.

En vista de las diferencias en los modelos cinéticos y la actividad de los catalizadores para ambos contaminantes, cabe destacar el importante papel que juega la investigación y el adecuado análisis de resultados en este campo, para el diseño apropiado de catalizadores y reactores químicos, en función de cada tipo de contaminante y/o agua residual.



ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y
 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO
 CWPO MEDIANTE DISEÑOS
 ESTADÍSTICOS APLICADOS EN
 SIMULACIÓN

CAPITULO 5. ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO CWPO MEDIANTE DISEÑOS ESTADÍSTICOS APLICADOS EN SIMULACIÓN

En este capítulo se presenta un estudio sobre las propiedades termodinámicas del proceso *CWPO* de fenol, de forma que se analiza la evolución del sistema hacia una energía libre de Gibbs mínima en diferentes condiciones, como el porcentaje máximo evaporado que pueden presentar las especies implicadas en el proceso. Asimismo, este capítulo recoge la simulación del proceso *CWPO* de fenol en base a la implementación de un modelo termodinámico respaldado por valores experimentales procedentes de varias publicaciones y por el modelo cinético planteado en el capítulo 3 de esta Tesis Doctoral. Esta simulación se ha realizado para diferentes escenarios planificados mediante diseño estadístico de experimentos (*DoE*), con el fin de estudiar adecuadamente la influencia de los

factores del sistema (temperatura de reacción, recuperación de calor, carga inicial de fenol, dosis de peróxido de hidrógeno y tiempo espacial) y optimizarlo.

5.1 Estudio termodinámico del proceso CWPO

El modelo termodinámico implantado en *ASPEN Plus* fue UNIQUAC en base a resultados previos en un trabajo realizado en el grupo de investigación [391]. La regresión de los parámetros binarios del modelo han sido recalculados a partir de datos experimentales de diferentes publicaciones, con especial atención a la entalpía de formación y a los equilibrios líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV). En base a este modelo termodinámico, se ha realizado un estudio, por un lado, de la evolución de las especies del sistema en equilibrio químico minimizando la energía libre de Gibbs y, por otro lado, del equilibrio de fases líquido-vapor en reacción.

5.1.1 Evolución del sistema hacia la mínima energía libre de Gibbs

La evolución de las especies hasta alcanzar el equilibrio se ha estudiado en un amplio intervalo de condiciones de operación (25-150 °C, 1-10 bar y fracción molares de fenol o peróxido comprendidas entre 0 y 100 %). Los resultados indican que esta evolución depende en gran medida de la carga de fenol del agua residual y de la dosis del peróxido de hidrógeno. En todo el conjunto de condiciones estudiadas se ha podido observar que los únicos productos obtenidos en las reacciones previstas por el software de simulación son el fenol no convertido y el ácido acético. La Figura 5-1 muestra la evolución de la conversión y mineralización de fenol (X_{Fenol} y σ), así como de la selectividad a ácido acético (S_{ACE}) y la selectividad a oxígeno (S_{O_2}) del peróxido de hidrógeno a diferente temperatura (90 y 130 °C, A y B, respectivamente) o concentración inicial de fenol (1-10 g/L, B y C, respectivamente). Como puede observarse, el oxígeno sólo se forma cuando se excede la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno que hace falta para mineralizar el fenol ($C_{\text{Fenol},0}/C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} \geq 5$ g/g) y conforme se añade más peróxido de hidrógeno se logra minimizar la cantidad generada de ácido acético. Esto indica que, aunque el ácido acético se muestre como el compuesto más estable del sistema, su oxidación esta

favorecida por la termodinámica y que, por tanto, si se muestra refractario en el proceso puede ser debido a una cinética de oxidación muy lenta.

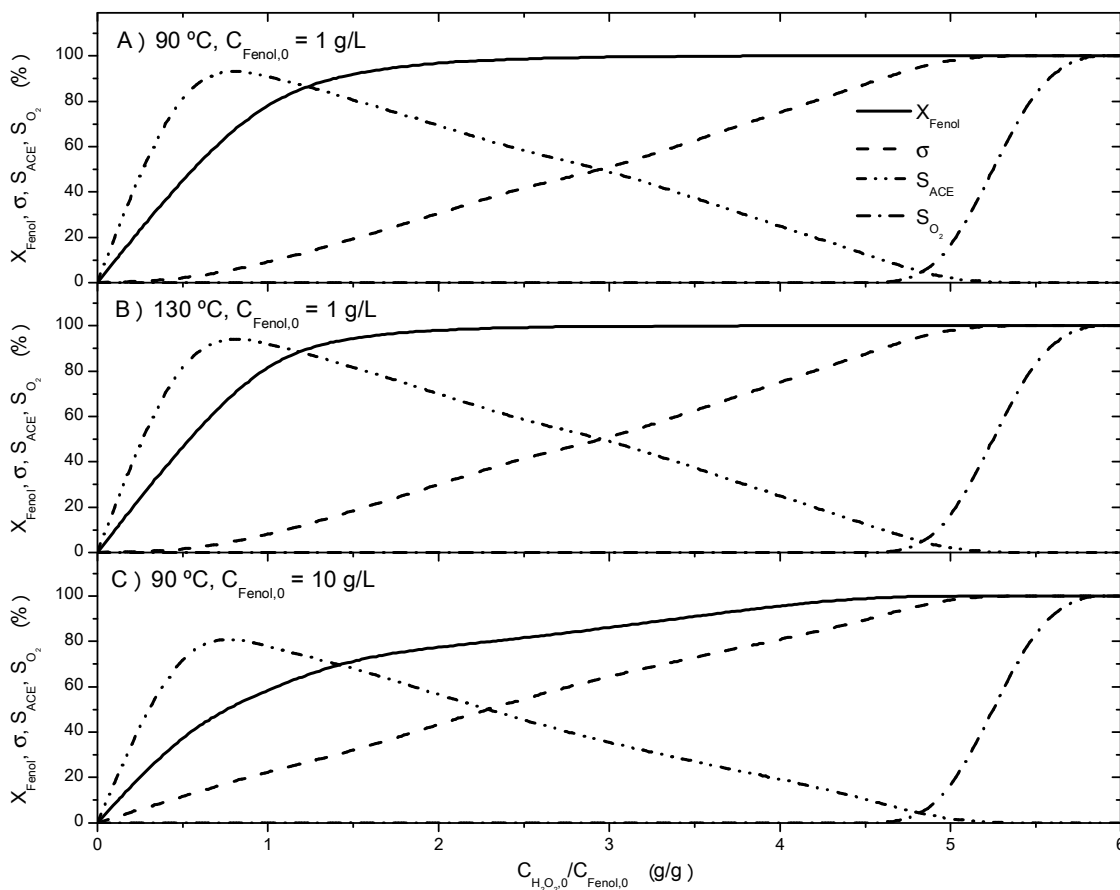


Figura 5-1. Evolución en la conversión y mineralización de fenol, la selectividad a ácido acético y a la producción de oxígeno del proceso en función de la dosificación de peróxido de hidrógeno.

En base a los resultados obtenidos con el barrido completo de condiciones de operación, se puede concluir que:

1. En ausencia de carga orgánica ($C_{Fenol,0} = 0$), la descomposición del peróxido de hidrógeno a oxígeno y agua se encuentra termodinámicamente favorecida.
2. En ausencia de peróxido de hidrógeno y/u oxígeno, los compuestos orgánicos identificados en el proceso (fenol, intermedios cíclicos y ácidos orgánicos carboxílicos) son estables y no se descomponen a otros de menor peso molecular, ni se oxidan a dióxido de carbono.

3. En presencia de peróxido de hidrógeno, con la cantidad estequiométrica de éste para la mineralización de la carga orgánica presente en el agua residual, se oxidan todos los compuestos orgánicos en el proceso a dióxido de carbono y agua.
4. En condiciones subestequiométricas, *i.e.*, con una relación másica H_2O_2 /fenol inferior a 5, no se observa producción de oxígeno. Esto significa que la descomposición del peróxido de hidrógeno es 100 % eficaz y, según el modelo termodinámico ajustado, es más favorable la oxidación de las especies orgánicas del medio, que la descomposición del peróxido de hidrógeno a oxígeno molecular y agua. Además, en estas condiciones, en las que no todos los compuestos pueden llegar a ser oxidados por falta de oxidante, el compuesto que presenta una menor energía libre de Gibbs de formación, es el ácido acético. En condiciones subestequiométricas no se forma otro compuesto distinto de éste.

El apartado 5.2 (en la página 5-222) dedicado a la selección de un diseño estadístico de experimentos para el software de simulación, analiza la evolución de las especies en función de la temperatura de reacción, la concentración inicial de fenol y la dosis de peróxido de hidrógeno en condiciones subestequiométricas (cantidad de oxidante inferior a la necesaria para alcanzar la mineralización completa de fenol).

5.1.2 Equilibrio líquido-vapor en un reactor CWPO de fenol

A priori, en el intervalo de condiciones previsto (50-130 °C, 4 bar), coexisten los equilibrios líquido-líquido (ELL) para el sistema fenol-agua y equilibrios líquido-gas (ELG) para los sistemas CO_2 - H_2O , N_2 - H_2O , O_2 - H_2O y H_2O_2 - H_2O , así que el fenol y sus intermedios de oxidación no deberían evaporarse.

Existen pocos trabajos en procesos de oxidación avanzada en los que se analice la fase gas generada [392]. Generalmente, los estudios se centran en la fase líquida, pero es posible que parte de los contaminantes de partida, o los intermedios de su oxidación, se evaporen en el proceso, lo cual requiera el tratamiento de esa fase gas. Con el fin de conocer qué cantidad se evapora de cada especie orgánica y/o de peróxido de hidrógeno, se han extraído del modelo termodinámico los diagramas de ELV bifásico en las condiciones de presión de los

ensayos realizados en esta tesis ($P = 4$ bar). La Figura 5-2 recoge estos diagramas para los compuestos que han mostrado ser más volátiles en el sistema estudiado: fenol, BQ, MALE, FORM, ACE, H_2O_2 . Como puede observarse, ningún compuesto mezclado con agua se encuentra en la fase gas con una presión de 4 bar y una temperatura inferior 140 °C.

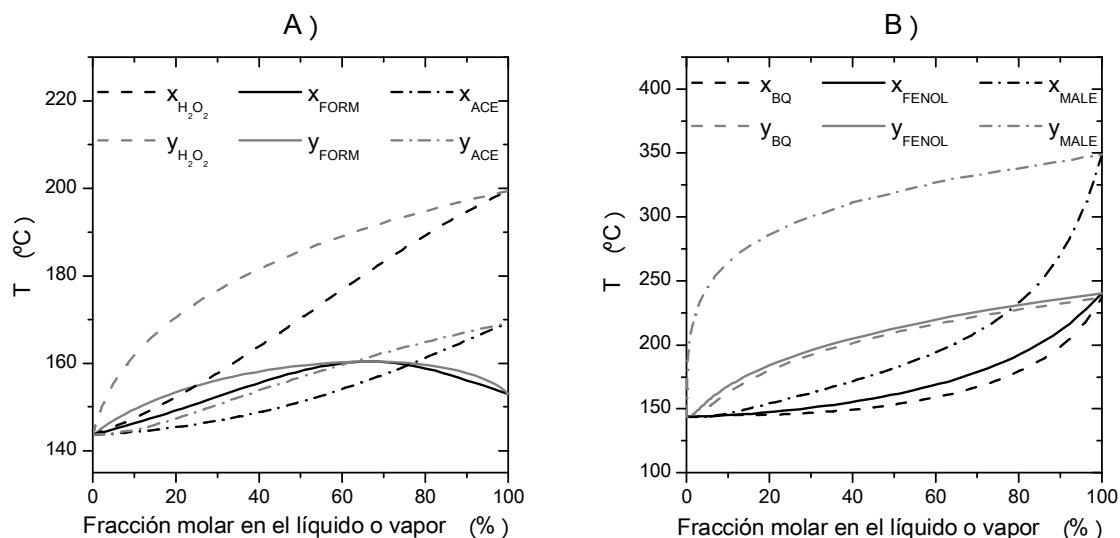


Figura 5-2. Diagramas de ELV de cada sistema bifásico compuesto-agua a 4 bar.

Con el fin de estudiar una mezcla real de un ensayo, se tomó un valor intermedio de la concentración de todos los compuestos (para $t_R = 2$ h), en las condiciones de temperatura más severas empleadas en el laboratorio ($T = 130$ °C) y con el resto de condiciones típicas en las que se ha operado ($P = 4$ bar y $C_{cat} = 5$ g/L). En estas condiciones, la concentración de cada compuesto en el medio de reacción era la que se muestra en la Tabla 5-1 (el CO_2 presentado ha sido calculado a partir de la diferencia entre el COT inicial de ese ensayo y el COT teórico). Con esta concentración y las condiciones de presión y temperatura citadas, se ensayó el equilibrio entre la fase gas y líquida con *ASPEN Plus*. Sin tener en cuenta la presencia de aire o nitrógeno en un reactor, ningún compuesto es volátil en esas condiciones de operación, a excepción del CO_2 producido. El leve volumen de fase gas formado a partir de este compuesto no es suficiente para que el resto de componentes orgánicos muestren una evaporación significativa, pues la fracción

vapor del sistema, con esa fracción molar de CO₂, es de 0,05 % y la composición del resto de compuestos en esta fracción no es significativa.

Tabla 5-1. Concentración inicial de los compuestos en la fase líquida tomada del ensayo de CWPO realizado con el negro de humo sin dopar en las condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $P = 4 \text{ bar}$, $T = 130 \text{ °C}$ y $C_{\text{cat}} = 5 \text{ g/L}$ a un tiempo de reacción de 2h.

	H ₂ O ₂	Fenol	HQ	RS	CTL	BQ	MALE
C _{inicial} (mg/L)	1756	172,5	12,9	27,6	8,2	38,2	3,1
	FUM	MALO	OXA	ACE	FOR	CO ₂	H ₂ O
C _{inicial} (mg/L)	0,64	4,50	1,91	8,88	7,89	7,5 mmol/L	1 L

Si la corriente de agua residual se alimenta al reactor con nitrógeno, aire u oxígeno puro y la fracción de gas en el proceso es mayor que la de CO₂ anterior, sería posible ocasionar la evaporación de las especies orgánicas que se encuentran en la fase líquida. El volumen libre de líquido en el reactor empleado en los ensayos CWPO de esta Tesis doctoral era de 200 mL, frente 400 mL que componía la fase líquida de reacción. Así pues, se determinó la fracción molar evaporada de cada compuesto en el equilibrio con una relación N₂/líquido, como la que se ha dispuesto en los experimentos de este trabajo (1/3). En la Tabla 5-2 figura el porcentaje molar entre la cantidad evaporada e inicial de cada compuesto (los más volátiles) en la fase líquida, en diferentes condiciones de presión y temperatura, concretamente las que se han empleado en este trabajo (*) y las empleadas típicamente en diferentes estudios. La cantidad máxima evaporada de aquellos que no aparecen en la tabla ha sido inferior a 0,03 % para el H₂O₂ y el RS, al 0,02 % para el OXA y al 0,001 % para HQ, CTL y FUM. Como puede observarse, la cantidad evaporada de estas especies ha sido inferior al 1 % para el intervalo de condiciones de operación utilizado en este trabajo, a excepción del ácido maleico, que alcanza el 3 %. Éste ha resultado ser el compuesto más volátil del proceso. Para conseguir a 130 °C una evaporación de las especies similar a la que se obtiene en condiciones de operación comprendidas entre 50 y 80 °C, sería necesario operar a 20 bar o hasta 50 bar (como en los procesos WAO) si se desea que sean las mismas que a 25 °C. Estas presiones implicarían un considerable aumento en el coste del proceso. Por este motivo, aunque el volumen formado de COV es bajo, es importante considerar la necesidad de tratar el efluente gaseoso del proceso, ya sea mediante su

condensación y recirculación de nuevo al proceso *CWPO* o mediante procesos de adsorción o combustión.

Tabla 5-2. Porcentaje molar evaporado de cada compuesto identificado en una mezcla inicial real de los compuestos con un tercio de volumen de aire dentro del reactor en las condiciones típicamente ensayadas en CWPO y en este trabajo.

Fenol (%)	BQ (%)	MALE (%)	ACE (%)	FORM (%)	H ₂ O (%)	T (°C)	P (bar)
0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	25	1
0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	40	1
0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	50	1
0,05	0,02	0,03	0,05	0,02	0,04	60	1
0,09	0,04	0,07	0,09	0,04	0,08	70	1
0,17	0,08	0,23	0,18	0,07	0,16	80	1
0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	80	6
0,04	0,02	0,07	0,04	0,02	0,04	90*	4*
0,04	0,02	0,12	0,04	0,02	0,04	100	5
0,03	0,02	0,07	0,03	0,01	0,03	100	7
0,02	0,01	0,04	0,02	0,01	0,02	100	10
0,09	0,06	0,40	0,10	0,04	0,10	110*	4*
0,29	0,25	3,05	0,34	0,13	0,36	130*	4*
0,02	0,02	0,14	0,02	0,01	0,02	130	20
0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	130	50

* Condiciones de operación empleadas en este trabajo.

La Figura 5-3 representa los datos recogidos, con el fin de mostrar la tendencia en el porcentaje evaporado de esos compuestos con el aumento de la temperatura en condiciones isobáricas (1 atm, A, y 4 bar, B) e isoterms (130 °C). Como se puede observar, el ácido maleico muestra una mayor sensibilidad a las variaciones de proceso, aumento o disminuyendo el porcentaje evaporado de este compuesto con variaciones en la temperatura y presión. Las especies que se han mostrado menos volátiles, entre este grupo de compuestos, son la 1,4-benzoquinona y el ácido fórmico y, de acuerdo a la representación de la Figura 5-3, esa volatilidad se muestra menos sensible a variaciones en las condiciones de operación.

La contribución que pudiera tener la evaporación de las especies a su velocidad de desaparición en la fase líquida o del COT en el proceso *CWPO* no es significativa (porcentaje evaporado $\leq 0,5$ y 3 % para el ácido maleico a 130 °C), pues el compuesto que se caracteriza por una mayor volatilidad (MALE) se encuentra en

bajas concentraciones en el medio de reacción. Esto significa que la suposición realizada en relación al CO_2 y su estimación como la diferencia entre carbono orgánico total inicial disuelto y medido (Ecuación [3.42]) puede considerarse una aproximación acertada para éste sistema.

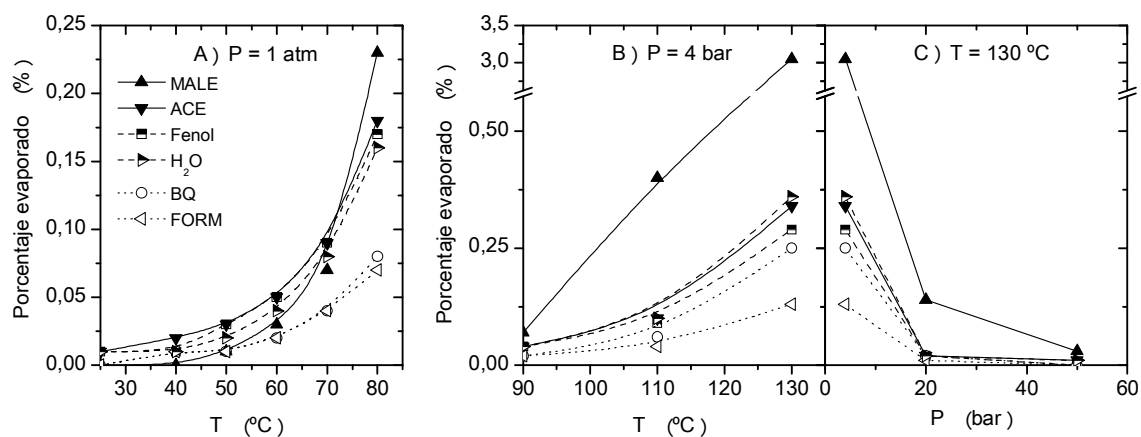


Figura 5-3. Cantidad molar evaporada de los compuestos más volátiles del CWPO de fenol en condiciones isobáricas a 1 atm (A) y 4 bar (B), y en condiciones isotermas (C).

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} \approx \frac{d[\text{COT}_0 - \text{COT}_{\text{medido}}]}{dt} \quad [3.42]$$

5.2 Selección del DoE para su aplicación en simulación

La selección de un adecuado diseño estadístico de experimentos para el software de simulación (*ASPEN Plus*) se ha realizado estudiando la evolución de las especies del sistema del proceso CWPO de fenol hacia el equilibrio químico definido mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. La evolución en la conversión de fenol y la cantidad de dióxido de carbono o ácido acético formada depende únicamente de tres factores (considerando sólo la termodinámica del sistema), *i.e.*, si no se tiene en cuenta la cinética del proceso. Estas son la temperatura (x_1), la concentración inicial de fenol en el medio (x_2) y la concentración inicial del peróxido de hidrógeno o la relación entre éste y el anterior (x_3). Con el fin de observar cómo afectan estas variables a la conversión de fenol (X_A), la mineralización (σ) y el calor generado en reacción (ΔH_R), se realizó un breve estudio de casos mediante la aplicación de un diseño estadístico de experimentos

(*DoE*). Para esto, se propuso utilizar el diseño *Doehlert* (*DM*), ya que permite la obtención de un modelo de segundo orden para describir las respuestas, con más de tres niveles en los factores y el mínimo número de experimentos. Para los tres factores, el diseño propone un matriz de 13 experimentos (Tabla 1-12). Sin embargo, *Bezerra y Campaña et al.* [295, 393] indican que para éste número de factores el diseño describe un cuboctaedro, cuya orientación en 3 dimensiones puede conceder a esta forma geométrica del diseño *DM* una matriz experimental diferente (*PA*) a la propuesta por el propio *David H. Doehlert*. Sin embargo, se observó que la misma forma geométrica del *DM* y la que proponen, podía ser atribuida al diseño *Box Behnken* (*BBD*) a tres factores y, por tanto, la misma proyección alternativa (*PA*) planteada para el *DM*, lo es para el *BBD*. La Figura 5-4 muestra las diferentes proyecciones del diseño *Box Behnken* (*A*) con las aristas en negro, *Doehlert* (*B*) con las aristas de diferente color según los hexágonos del diseño, que componen el cuboctaedro y la proyección alternativa (*PA*) propuesta por *Campaña et al.* [393] para el último diseño (*C-D*). Esta última proyección se ha dividido en dos, la primera (*C*), con el fin de mostrar que son los diseños anteriores (mismas aristas y hexágonos descritos) y la última (*D*), con el fin de mostrar que es como un diseño central compuesto sin la totalidad de los puntos axiales. La matriz experimental de cada diseño se encuentra recogida en la Tabla 5-3.

Los niveles que cada diseño cede a cada variable independiente son diferentes y, sólo en el diseño *BBD* los tres factores tienen el mismo número de niveles. Por este motivo, se ha propuesto el uso de estos tres diseños para la evaluación de los *DoE* en otra herramienta de análisis, como es la simulación de procesos químicos, y para observar las diferencias obtenidas entre estos. El objetivo de esta comparación es determinar cuál de ellos propone un modelo que reproduzca con una mayor exactitud los resultados experimentales, probar si los diseños estadísticos con una eficiencia similar dar lugar a variaciones significativas en los modelos cuadráticos obtenidos y evaluar el *PA* propuesto por *Bezerra y Campaña et al.* [295, 393].

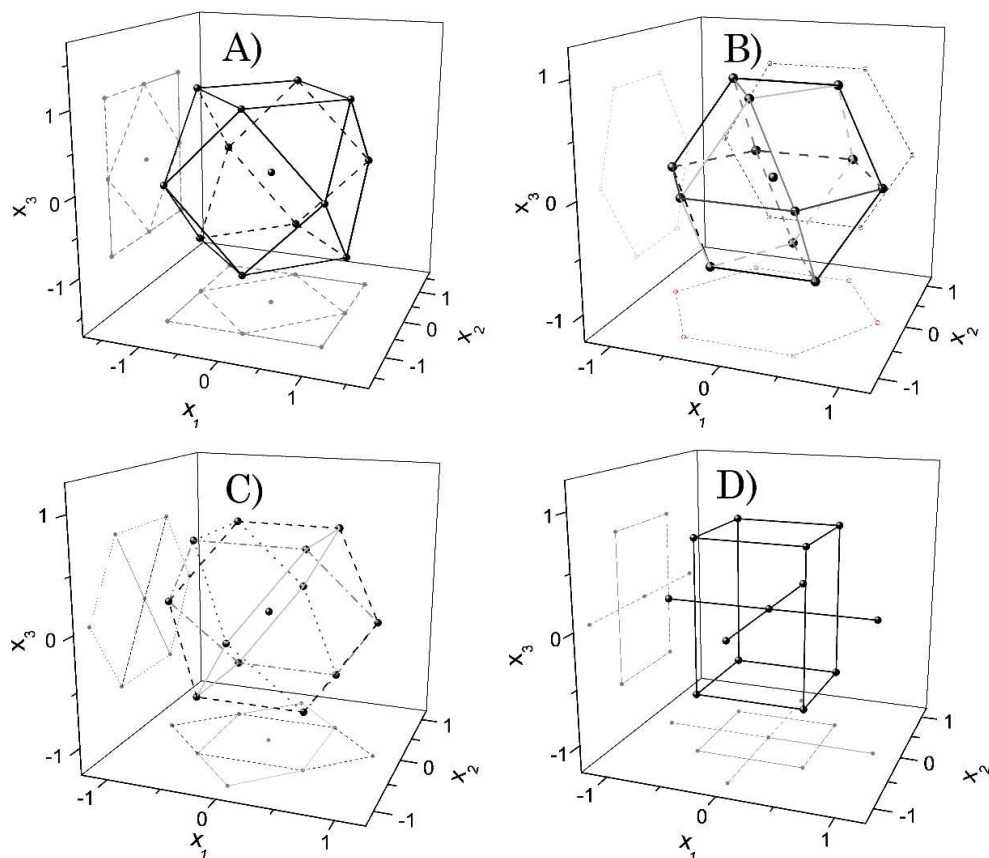


Figura 5-4. Proyecciones del cuboctaedro formado por el diseño Box Behnken (A) y Doehlert (B) a tres factores ($k=3$); y proyección alternativa (PA) para ambos diseños (C-D).

Tabla 5-3. Matriz experimental del diseño estadístico de Doehlert para dos factores ($k=2$) y las diferentes proyecciones posibles para tres factores ($k=3$) (Figura 5-4).

f	Orientación A), BBD			Orientación B), DM			Orientación C-D), PA		
	x_1 ($n = 3$)	x_2 ($n = 3$)	x_3 ($n = 3$)	x_1 ($n = 5$)	x_2 ($n = 7$)	x_3 ($n = 3$)	x_1 ($n = 5$)	x_2 ($n = 5$)	x_3 ($n = 3$)
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	-1	-1	0	1	0	0	0	-1	0
3	1	-1	0	-1	0	0	0	1	0
4	-1	1	0	0,5	$\sqrt{3/4}$	0	1	0	0
5	1	1	0	-0,5	$\sqrt{3/4}$	0	-1	0	0
6	-1	0	-1	0,5	$-\sqrt{3/4}$	0	-0,5	-0,5	$\sqrt{1/2}$
7	1	0	-1	-0,5	$-\sqrt{3/4}$	0	0,5	-0,5	$\sqrt{1/2}$
8	-1	0	1	0,5	$\sqrt{1/12}$	$\sqrt{2/3}$	0,5	0,5	$\sqrt{1/2}$
9	1	0	1	-0,5	$\sqrt{1/12}$	$\sqrt{2/3}$	-0,5	0,5	$\sqrt{1/2}$
10	0	-1	-1	0,5	$-\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{2/3}$	-0,5	-0,5	$-\sqrt{1/2}$
11	0	1	-1	-0,5	$-\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{2/3}$	0,5	-0,5	$-\sqrt{1/2}$
12	0	-1	1	0	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$	0,5	0,5	$-\sqrt{1/2}$
13	0	1	1	0	$-\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$	-0,5	0,5	$-\sqrt{1/2}$

El estudio de casos empleando matrices experimentales obtenidas a partir de diferentes diseños se puede realizar de dos formas. *Zolgharnein et al.* en su comparativa de *DoE* [394], *e.g.*, definieron el valor mínimo y máximo codificado -1 y 1 con el mismo valor real mínimo y máximo para la comparación que realizaron. Sin embargo hay variables, como en el *DM*, en las que las variables no alcanzan el valor codificado -1 y 1, *e.g.*, el intervalo de valores codificados de x_2 está comprendido entre $-\sqrt{3/4}$ a $\sqrt{3/4}$. Esto significa que al final no se aplica el mismo dominio experimental entre matrices diferentes. Con el fin de evaluar los *DoE* con el mismo dominio experimental en este sistema, se han definido los valores experimentales extremos de los factores para el mínimo y máximo valor codificado de cada uno, según el diseño. La Tabla 5-4 indica la variable real asignada (*T*, C_A y *H/C*) a cada factor (x_1 , x_2 y x_3) de los *DoE* y el valor mínimo y máximo codificado (entre paréntesis) y real (en negrita) concedido a los niveles de las variables independientes.

Tabla 5-4. Valor mínimo y máximo codificado y real de las variables independientes en los diferentes DoE (unidades de T, C_A y H/A en °C, g/l y g/g, respectivamente).

<i>Nivel</i>	<i>Orientación A), BBD</i>			<i>Orientación B), DM</i>			<i>Orientación C-D), PA</i>		
	<i>T</i> (x_1)	C_A (x_2)	<i>H/A</i> (x_3)	<i>T</i> (x_1)	C_A (x_2)	<i>H/A</i> (x_3)	<i>T</i> (x_1)	C_A (x_2)	<i>H/A</i> (x_3)
Mín.	20 (-1)	1 (-1)	1,5 (-1)	20 (-1)	1 ($-\sqrt{3/4}$)	1,5 ($-\sqrt{2/3}$)	20 (-1)	1 (-1)	1,5 ($-\sqrt{1/2}$)
Máx.	160 (1)	100 (1)	5 (1)	160 (1)	100 ($\sqrt{3/4}$)	5 ($\sqrt{2/3}$)	160 (1)	100 (1)	5 ($\sqrt{1/2}$)

Los valores máximo y mínimo del factor definido como la relación másica entre las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y fenol (x_3 : *H/C*), ha sido modificado para el estudio en condiciones subestequiométricas, pues como se indicó anteriormente, para valores de *H/C* superiores a 5 g/g, el fenol es oxidado completamente ($\sigma = 100\%$). Esto es interesante considerando que los *AOPs* pueden tener su mayor aplicación en procesos combinados con tratamientos biológicos [23], de forma que la carga orgánica podría ser oxidada parcialmente en un *AOP* hasta conseguir las condiciones idóneas para un proceso biológico.

El número de casos total para la realización del estudio de la conversión y mineralización de fenol en el sistema y la comparación de *DoE* es de 13 experimentos por cada diseño, *i.e.*, un total de 39. No obstante, algunos casos repiten las mismas condiciones (*e.g.*, puntos centrales). La Tabla 5-5 contiene la

matriz experimental de cada *DoE* y los resultados obtenidos en conversión de fenol (X_A), mineralización (σ) y calor generado (ΔH_R) en la evolución del sistema hacia la mínima energía libre de Gibbs de cada conjunto de condiciones simuladas. Como puede observarse, aquellos casos en los que la relación másica entre oxidante y contaminante era máxima ($H/C = 5$) la conversión y mineralización de fenol era total ($X_A = 100\%$; $\sigma = 100\%$). El calor generado viene también condicionado por esta variable y, sobretodo, de la concentración inicial de fenol.

La ecuación cuadrática [5.1] ha sido ajustada a los valores obtenidos de cada respuesta a partir de las 3 matrices experimentales, con el fin de observar las diferencias entre los coeficientes obtenidos con cada *DoE* y, por tanto, de los efectos principales de las variables independientes en las respuestas.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{11} \cdot x_1^2 + \beta_{22} \cdot x_2^2 + \beta_{33} \cdot x_3^2 + \beta_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + \beta_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + \beta_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \varepsilon \quad [5.1]$$

La Tabla 5-6 muestra el valor de cada uno de los coeficientes del modelo cuadrático que han sido significativos ($p\text{-value} < 0,05$) [294], con su error típico y su valor de probabilidad, *viz.*, intersección (Inter), concentración de fenol C_A (x_2) y su cuadrático; relación estequiométrica H/C (x_3); y la interferencia entre estas variables ($x_2 \cdot x_3$), que resulta ser la concentración inicial del peróxido de hidrógeno ($C \cdot H/C = H$). Como puede observarse, para la respuesta X_A (ajustada en tanto por uno) se obtienen modelos muy similares con los tres *DoE* y sin diferencias significativas entre sí. Se ha obtenido la misma eficiencia real de los tres *DoE* para esta respuesta, tal y como la ha definido *Zolgharnein et al.* [394], *viz.*, relación entre los coeficientes significativos del modelo y el número de experimentos realizados ($p/f_{real} = 38\%$). En cambio, para la selectividad a CO_2 se observan diferencias entre los modelos obtenidos. Entre estos, la influencia de la temperatura parece que viene mejor descrita por un orden cuadrático, pero de acuerdo con el BBD, la influencia de esta variable puede venir definida por un efecto lineal y el cuadrático. En este caso, los coeficientes de ambos efectos tienen un $p\text{-value}$ inferior al cuadrático de los otros modelos, *i.e.*, no son muy significativos. Sucede igual con el efecto de la concentración de fenol inicial (C_A) en el modelo obtenido con el diseño DM.

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación
húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

Tabla 5-5. Matriz experimental de cada DoE y resultados obtenidos en el análisis de un balance de energía libre de Gibbs de los intermedios identificados en el proceso CWPO de fenol (unidades de T, C_A, H/A y S_{CO2} en °C, g/l, g/g y mol_{CO2}/mol_{fenol}, respectivamente).

f	Matriz codificada			Matriz real			Resultados		
	x ₁	x ₂	x ₃	T (°C)	C _A (g/L)	H/C (g/g)	X _A (%)	σ (%)	ΔH _R (MJ/mol _{Fenol})
1	0	0	0	80	50,5	3,3	79,4	78,8	-2,21
2	-1	-1	0	20	1	3,3	97,4	60,3	-0,001
3	1	-1	0	140	1	3,3	74,5	84,0	-0,001
4	-1	1	0	20	100	3,3	72,1	88,5	-8,84
5	1	1	0	140	100	3,3	66,5	97,4	-6,42
6	-1	0	-1	20	50,5	1,5	41,3	68,0	-1,04
7	1	0	-1	140	50,5	1,5	32,0	92,7	-1,05
8	-1	0	1	20	50,5	5,0	100,0	100,0	-3,47
9	1	0	1	140	50,5	5,0	100,0	100,0	-2,75
10	0	-1	-1	80	1	1,5	92,6	19,3	-0,0004
11	0	1	-1	80	100	1,5	41,9	66,9	-4,00
12	0	-1	1	80	1	5,0	100,0	100,0	-0,001
13	0	1	1	80	100	5,0	100,0	100,0	-13,41
“14”	0	0	0	80	50,5	3,3	79,4	78,8	-2,21
15	1	0	0	140	50,5	3,3	71,6	89,2	-2,14
16	-1	0	0	20	50,5	3,3	75,9	83,3	-2,26
17	0,5	$\sqrt{3/4}$	0	110	100	3,3	73,9	85,9	-8,16
18	-0,5	$\sqrt{3/4}$	0	50	100	3,3	73,7	86,2	-8,77
19	0,5	$-\sqrt{3/4}$	0	110	1	3,3	99,8	58,5	-0,001
20	-0,5	$-\sqrt{3/4}$	0	50	1	3,3	99,2	59,0	-0,001
21	0,5	$\sqrt{1/12}$	$\sqrt{2/3}$	110	67	5,0	100,0	100,0	-5,63
22	-0,5	$\sqrt{1/12}$	$\sqrt{2/3}$	50	67	5,0	100,0	100,0	-6,07
23	0,5	$-\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{2/3}$	110	34	1,5	52,9	49,3	-0,44
24	-0,5	$-\sqrt{1/12}$	$-\sqrt{2/3}$	50	34	1,5	49,0	54,5	-0,46
25	0	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$	80	83,5	1,5	43,3	64,1	-2,79
26	0	$-\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$	80	17,5	5,0	100,0	100,0	-0,41
“27”	0	0	0	80	50,5	3,3	79,4	78,8	-2,21
28	0	-1	0	80	1	3,3	99,7	58,5	-0,001
29	0	1	0	80	100	3,3	74,4	85,2	-8,70
“30”	1	0	0	140	50,5	3,3	71,6	96,5	-2,14
“31”	-1	0	0	20	50,5	3,3	75,9	83,3	-2,26
32	-0,5	-0,5	$\sqrt{1/2}$	50	25,75	5,0	100,0	100,0	-0,88
33	0,5	-0,5	$\sqrt{1/2}$	110	25,75	5,0	100,0	100,0	-0,82
34	0,5	0,5	$\sqrt{1/2}$	110	75,25	5,0	100,0	100,0	-7,07
35	-0,5	0,5	$\sqrt{1/2}$	50	75,25	5,0	100,0	100,0	-7,62
36	-0,5	-0,5	$-\sqrt{1/2}$	50	25,75	1,5	52,7	50,3	-0,26
37	0,5	-0,5	$-\sqrt{1/2}$	110	25,75	1,5	55,1	47,4	-0,25
38	0,5	0,5	$-\sqrt{1/2}$	110	75,25	1,5	42,3	66,3	-2,13
39	-0,5	0,5	$-\sqrt{1/2}$	50	75,25	1,5	43,5	64,0	-2,27

Tabla 5-6. Valor de los coeficientes significativos del modelo cuadrático ajustado a los resultados de las respuestas conversión de fenol (X_A) y selectividad a CO_2 (S_{CO_2} en mol CO_2 por mol de fenol) con su error típico y su probabilidad.

<i>DoE</i>			DM		BBD		PA		
	Coef.	Factor	Coef.	<i>p-value</i>	Coef.	<i>p-value</i>	Coef.	<i>p-value</i>	
X_A	b₀		72,9±1,7	1·10 ⁻¹⁰	70,5 ±4,9	6·10 ⁻⁷	71,8 ±1,7	2·10 ⁻¹⁰	
	b₂ (C_A)		-12,3±2,2	6·10 ⁻⁴	-10,6 ±3,9	3·10 ⁻²	-9,1 ±2,2	4·10 ⁻³	
	b₃ (H/C)		31,5±2,2	6·10 ⁻⁷	24 ±3,9	3·10 ⁻⁴	36,4 ±2,2	2·10 ⁻⁷	
	b₂·b₂ (C_A)²		17,4±4,0	3·10 ⁻³	10 ±6,3	5·10 ⁻²	14,1 ±4	8·10 ⁻³	
σ	b₀		78,5±1,9	1·10 ⁻⁹	73 ±5,5	3·10 ⁻⁶	74,4 ±2,1	8·10 ⁻¹¹	
	b₂ (C_A)		13,6±1,7	1·10 ⁻⁴	11,1 ±4,3	4·10 ⁻²	10,7 ±2,8	4·10 ⁻³	
	b₃ (H/C)		26,9±1,7	1·10 ⁻⁶	19,1 ±4,3	3·10 ⁻³	30,4 ±2,8	2·10 ⁻⁶	
	b₁·b₁ (T)²		7,6±3,4	5·10 ⁻²	13,3 ±7,0	1·10 ⁻²	15,5 ±5,0	1·10 ⁻²	
	b₂·b₂ (C_A)²		-10,9±3,4	2·10 ⁻²	-	-	-	-	
	b₂·b₃ (H)		-15,2±4,6	1·10 ⁻²	-	-	-	-	
ΔH_R	b₀		-2,19 ±0,07	6·10 ⁻⁸	-2,11 ±0,44	1·10 ⁻³	-2,15 ±0,05	9·10 ⁻⁹	
	b₂ (C_A)		-4,79 ±0,09	2·10 ⁻⁹	-4,08 ±0,35	3·10 ⁻⁶	-4,28 ±0,06	7·10 ⁻¹⁰	
	b₃ (H/C)		-1,72 ±0,09	1·10 ⁻⁶	-1,69 ±0,35	1·10 ⁻³	-2,03 ±0,06	6·10 ⁻⁸	
	b₂·b₂ (C_A)²		-2,72 ±0,16	2·10 ⁻⁶	-1,98 ±0,56	8·10 ⁻³	-2,17 ±0,11	1·10 ⁻⁶	
	b₂·b₃ (H)		-3,16 ±0,22	7·10 ⁻⁶	-	-	-3,21 ±0,13	2·10 ⁻⁷	

Los coeficientes determinados en el ajuste de la respuesta X_A , indican, como no podía ser de otra forma, que la conversión de fenol es proporcional a la cantidad de peróxido de hidrógeno en el medio (H) y a su relación con la concentración inicial de fenol (H/C). El coeficiente del segundo término (H/C o x_3) es el coeficiente con mayor valor, lo que indica que entre los cuatro términos de los modelos, la relación entre el oxidante y el contaminante presenta una mayor contribución a la conversión de fenol en condiciones subestequiométricas. La concentración del contaminante afecta a su propia conversión en el proceso, de forma inversamente proporcional (coeficiente del efecto principal x_2 o C_A negativo) y describe un mínimo (coeficiente cuadrático $x_2 \cdot x_2$ o $C_A \cdot C_A$ positivo). Esto quiere decir que se pueden alcanzar mayores conversiones en el proceso *CWPO* cuanto menor es la concentración del contaminante. De acuerdo con los modelos adquiridos, la temperatura afecta a la mineralización de fenol positivamente, *i.e.*, se produce más CO_2 que acético por mol de fenol alimentado cuanto mayor es la temperatura del medio de reacción. No obstante, el valor cuadrático obtenido para la temperatura indica que existe una temperatura para la cual la respuesta (el modelo) describe

una curva con un mínimo. El efecto de las concentraciones iniciales de fenol (x_2 : C_A), peróxido de hidrógeno (x_3 : H) y su relación (H/C), es más complejo en la mineralización de fenol. De forma general, para la conversión y mineralización de fenol, se puede concluir a partir de los tres modelos que el coeficiente de mayor peso (de mayor valor) y más significativo (p -value inferior) es la relación entre estas concentraciones y que, cuanto mayor es su valor, mayor grado de mineralización puede alcanzarse. El calor de reacción viene gobernado, sobretodo, por la concentración inicial de fenol, al menos, en el dominio experimental empleado.

Realizando una comparación entre los diseños, se puede observar, por un lado, que el PA propuesta por *Campana et al.* [393] tiene la menor eficiencia real (definida como *Zolgharnein et al.* [394]), pues ha dado lugar a un menor número de coeficientes significativos. Por otro lado, el modelo ajustado a los datos experimentales obtenidos con la matriz del *BBD* tiene una p -value mayor y; una F de *Fisher* y R^2_{ajust} inferiores (Tabla 5-7).

Tabla 5-7. ANOVA y coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajust.}$) de los ajustes matemáticos realizados a una ecuación cuadrática de los resultados obtenidos mediante simulación en las tres matrices experimentales y para las dos respuestas.

	<i>Resp., DoE</i>	<i>S.C.R</i>	<i>M.C.R</i>	<i>F</i>	<i>F_{crit}</i>	<i>R²_{ajust.}</i>
X_A	DM	0,497	0,124	62,819	$4,42 \cdot 10^{-6}$	0,954
	BBD	0,646	0,161	12,939	$1,43 \cdot 10^{-3}$	0,799
	PA	0,597	0,149	72,274	$2,57 \cdot 10^{-6}$	0,960
σ ,	DM	14,24	2,85	62,01	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,962
	BBD	19,62	3,92	7,13	$1,13 \cdot 10^{-2}$	0,718
	PA	16,08	5,36	46,77	$8,18 \cdot 10^{-6}$	0,920
ΔH_R ,	DM	115,81	19,30	652,1	$3,58 \cdot 10^{-5}$	0,997
	BBD	190,42	47,60	48,68	$1,17 \cdot 10^{-5}$	0,941
	PA	106,22	17,70	1114,8	$7,18 \cdot 10^{-9}$	0,998

La Figura 5-5 representa el *parity-plot* de los valores de la conversión de fenol (A-C), su mineralización, σ (D-F) y calor generado (G-I) calculados con los modelos obtenidos a partir de los diseños *DM* (A, D y G), *BBD* (B, E y H), *PA* (C, F e I), frente al obtenido a partir del software de simulación con el modelo termodinámico. Además, se incluyen los valores del coeficiente de determinación

(R^2). Como se puede observar, el modelo *BBD*, con una eficiencia real mayor que el *PA*, reproduce peor los datos obtenidos con la simulación que se han empleado en el ajuste de su propio modelo.

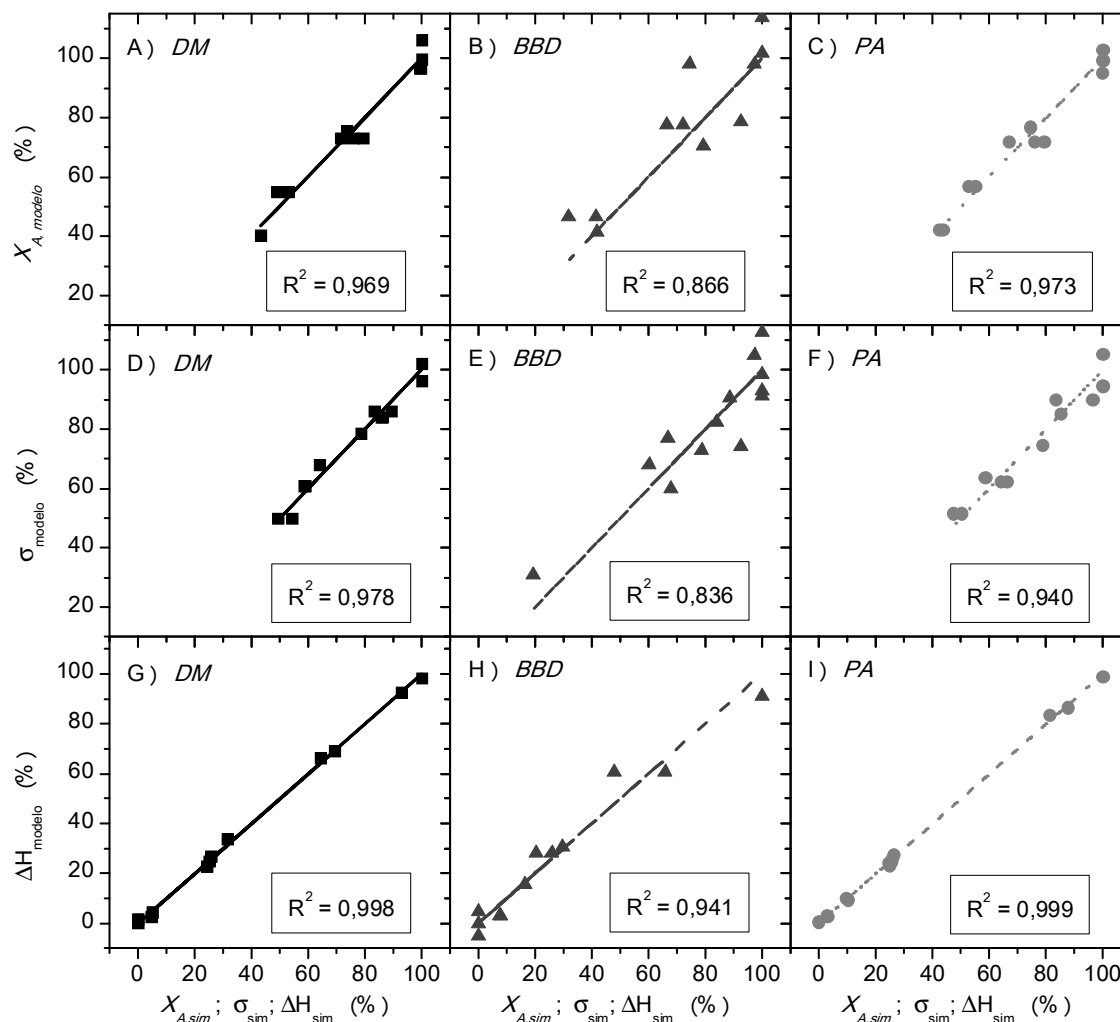


Figura 5-5. Representación entre los valores de respuesta obtenidos con el modelo ajustado y con el software de simulación para cada DoE.

El modelo obtenido con el diseño *DM* parece ser el que es capaz de reproducir mejor los datos de su matriz experimental. Generalmente, se recurre a las eficiencias reales y al ajuste y el *parity plot* de los diseños aplicados a su propia matriz experimental [394]. Sin embargo y con el fin de comparar mejor los *DoE*, se propuso determinar con los tres modelos el valor obtenido de todos los casos de las tres matrices experimentales. Para ello se codificó cada valor real de las condiciones de operación de las tres matrices experimentales a cada diseño para su ajuste. La Figura 5-6 representa los *parity plots* de este conjunto de datos y el

coeficiente de ajuste. Como puede observarse, los modelos son capaces de predecir la conversión de fenol de la misma forma. Sin embargo, existen diferencias significativas en la capacidad de los modelos para predecir la mineralización de este contaminante (σ) y los coeficientes de determinación (R^2) entre los valores de los modelos y de la simulación muy diferentes. Cabe destacar el valor de este parámetro obtenido a partir de los valores calculados con el modelo de la PA. Esto significa que la asignación de los niveles dentro de un mismo dominio experimental es crítica a la hora de ajustar los resultados de un proceso químico a una ecuación cuadrática. El diseño que ha permitido reproducir mejor los datos ha sido el *DM*, probablemente, por la disparidad entre sus niveles. Cabe decir que el factor que más afecta a la mineralización es la relación entre concentración inicial de peróxido de hidrógeno y fenol (H/C).

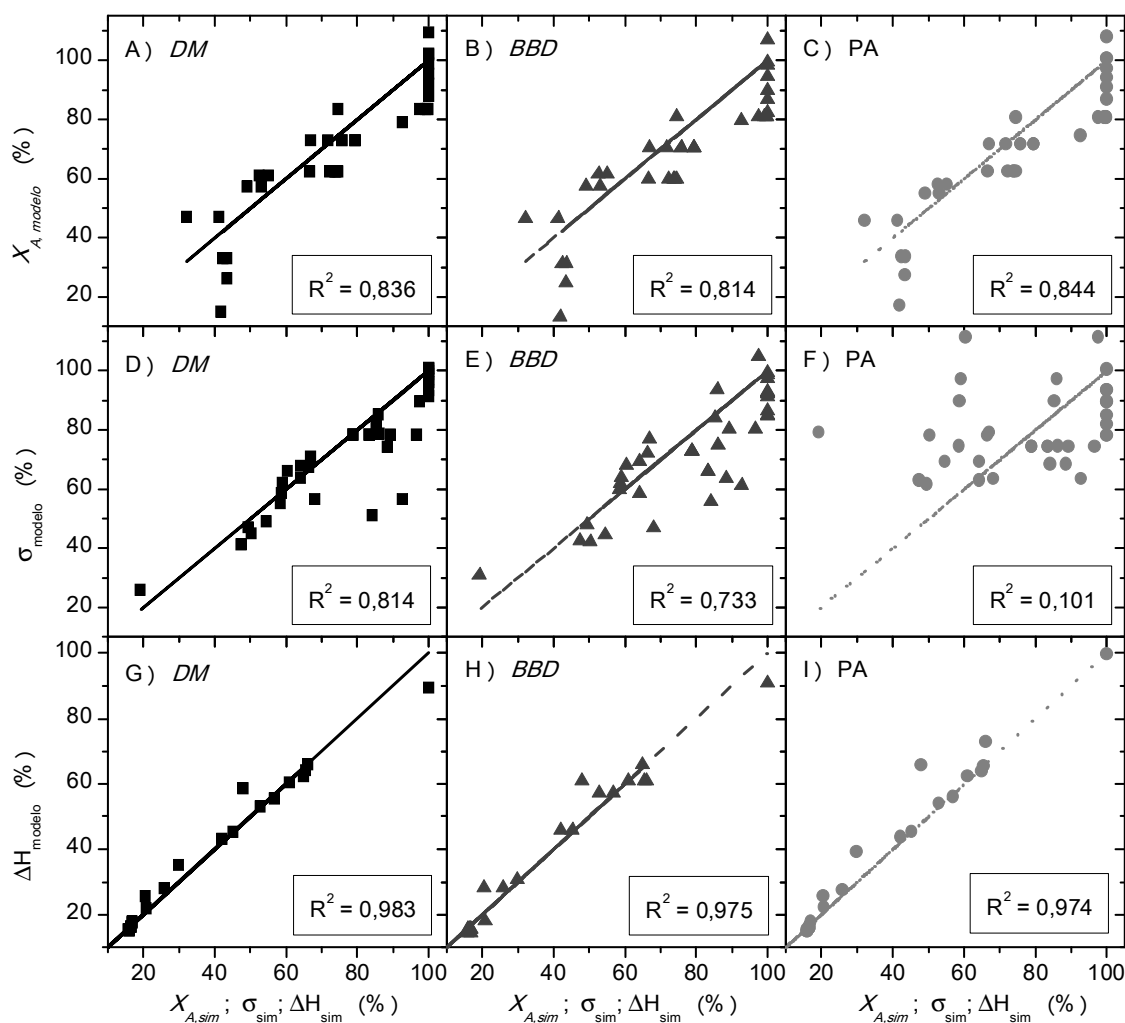


Figura 5-6. Representación entre los valores de la respuesta obtenidos con el modelo ajustado con cada diseño y los valores obtenidos en simulación de este proceso para todas las matrices experimentales.

En conclusión, la determinación de un óptimo o el cálculo de otros valores críticos en las respuestas, debe ir sustentado o ser comprobado en última instancia por la fuente original de los datos (experimental o de simulación) y, siempre que sea posible, es mejor un diseño menos eficiente si permite predecir mejor los datos obtenidos.

Finalmente, se ha comprobado la validación de los *DoE* y los coeficientes adquiridos para los modelos de las respuestas del sistema, mediante la regresión de todos los casos de las tres matrices experimentales reajustando los valores codificados a los valores reales de cada caso para la conversión de fenol. Los valores de los coeficientes del modelo ajustado a las 39 observaciones (modelo TOTAL) y los que se han obtenido en el ajuste de cada matriz experimental, sin desestimar los valores no significativos ($p\text{-value} > 0,05$), se recogen en la Tabla 5-8. A diferencia de los resultados obtenidos en la comparativa de diseños estadísticos por *Zolgharnein et al.* [394], el valor de los coeficientes son muy similares ($b_{11,TOTAL} \approx b_{11,DM} \approx b_{11,BBD} \approx b_{11,PA}$), incluso entre los que el ajuste indica que este coeficiente no es significativo ($p\text{-value}$ de b_{11} para los cuatro ajustes muy diferentes). Como puede observarse, los valores del este $p\text{-value}$, *i.e.*, del criterio para la desestimación de coeficientes es inferior en el modelo adaptado a las 39 observaciones, de forma que cada término del modelo ajustado es más significativo. Esta observación es notable en términos como el b_1 , b_{11} , b_{33} y b_{12} . Por este motivo, en los siguientes estudios realizados con *DoE* se ha aplicado otro criterio para la desestimación de variables no significativas en el ajuste, concretamente $p\text{-value} > 0,5$, que es 10 veces mayor que el valor anterior. Con esto, puede concluirse que los *DoE* pueden ser utilizados para minimizar el número de casos en un estudio experimental o de simulación, con el fin de estudiar el efecto de variables y optimizar una señal en función de los factores. No obstante, en simulación, la implementación de un factor más, que no influya en las respuestas, no implica un mayor consumo de recursos y permite obtener un modelo de mayor fiabilidad, mientras se sigue aprovechando las propiedades de una matriz experimental optimizada estadísticamente.

Tabla 5-8. Coeficientes de los modelos cuadráticos ajustados a la conversión del fenol (X_A) para cada matriz experimental propuesta y ajustando todos los datos obtenidos (modelo TOTAL).

	TOTAL		DM		BBD		PA	
	Coef.	(p-value)	Coef.	(p-value)	Coef.	(p-value)	Coef.	(p-value)
b ₀	0,795	(0,000)	0,794	(0,001)	0,794	(0,010)	0,794	(0,001)
b ₁	-0,030	(0,047)	-0,005	(0,876)	-0,047	(0,396)	-0,021	(0,472)
b ₂	-0,102	(0,000)	-0,122	(0,022)	-0,105	(0,116)	-0,091	(0,036)
b ₃	0,251	(0,000)	0,316	(0,001)	0,240	(0,015)	0,365	(0,001)
b ₁₁	-0,078	(0,004)	-0,056	(0,469)	-0,085	(0,412)	-0,080	(0,286)
b ₂₂	0,078	(0,003)	0,116	(0,189)	0,068	(0,506)	0,077	(0,301)
b ₃₃	-0,048	(0,029)	-0,092	(0,258)	-0,025	(0,796)	-0,102	(0,221)
b ₁₂	0,027	(0,277)	-0,002	(0,972)	0,043	(0,570)	-0,018	(0,815)
b ₂₃	0,099	(0,000)	0,115	(0,208)	0,127	(0,158)	0,078	(0,220)
b ₁₃	0,008	(0,705)	-0,023	(0,770)	0,023	(0,753)	-0,004	(0,935)
R ²	0,948	-	0,836	-	0,814	-	0,844	-

La variación de las respuestas en el sistema se ha evaluado mediante el modelo obtenido con el diseño *DM*, mediante la metodología de superficies de respuesta (RSM). En la Figura 5-7 se muestran las superficies de respuesta (A y C) y los mapas de contorno (B y D) del calor generado en la oxidación (A-B) y la conversión de fenol (C-F) en función de la concentración inicial de fenol (x_2) y la dosificación de peróxido de hidrógeno respecto a la necesaria para obtener la mineralización del fenol ($x_3 \cdot 100/5$) para el valor intermedio del otro factor (para $x_1 = 0 \rightarrow T_R = 80$ °C). Como se puede observar, el calor generado por la reacción se incrementa con una mayor dosificación de peróxido de hidrógeno y, sobretodo, con una concentración cada vez más elevada del contaminante. Cabe decir que, el mismo sistema planteado en condiciones sobreestequiométricas produce aún más calor. Esto se debe a que la descomposición del peróxido de hidrógeno es un proceso exotérmico.

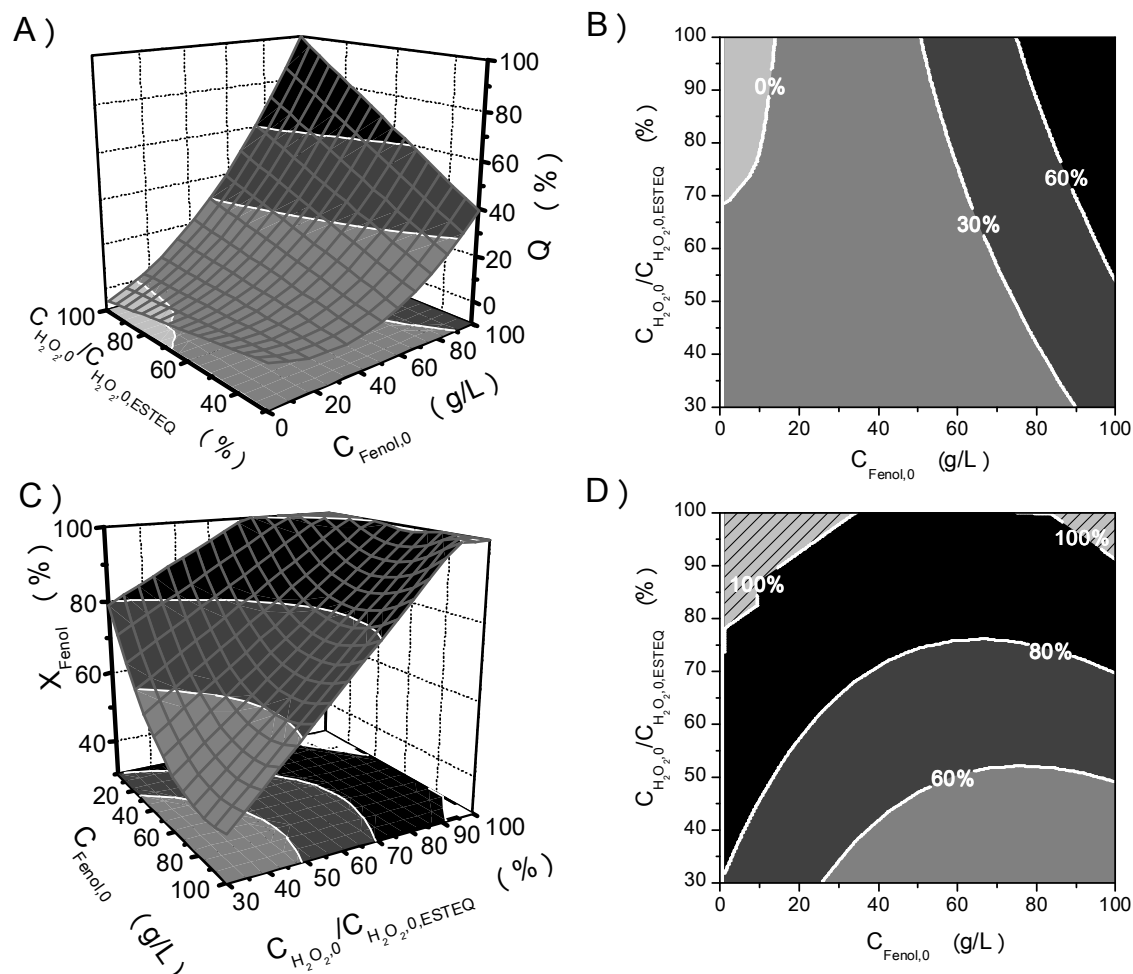


Figura 5-7. Influencia de la concentración inicial de fenol y la dosis de peróxido de hidrógeno en el calor generado (A-B) y en la conversión de fenol (C-D) ($x_1 = 0$ o $T_R = 80$ °C).

La variación de la conversión de fenol con los factores describe un máximo con la concentración inicial de fenol, localizado en 80 g/L aproximadamente con relaciones H/C bajas y se localiza a concentraciones cada vez menores con valores superiores de H/C , debido a la interacción que presentan estas variable, *i.e.*, a que el efecto de una varía con la otra. A partir del mapa de contorno puede observarse que, de acuerdo con el modelo termodinámico establecido, añadir un 50 % de la cantidad de peróxido de hidrógeno necesario, no implica que tenga lugar el 50 % de la conversión de fenol. De hecho, la conversión más baja que puede lograrse en esas condiciones, de acuerdo al modelo termodinámico, es de un 60 %.

La Figura 5-8 muestra la variación en la mineralización de fenol respecto a la temperatura y concentración inicial de este (A-B) y respecto a esa temperatura y

la relación másica entre las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y fenol (C-D).

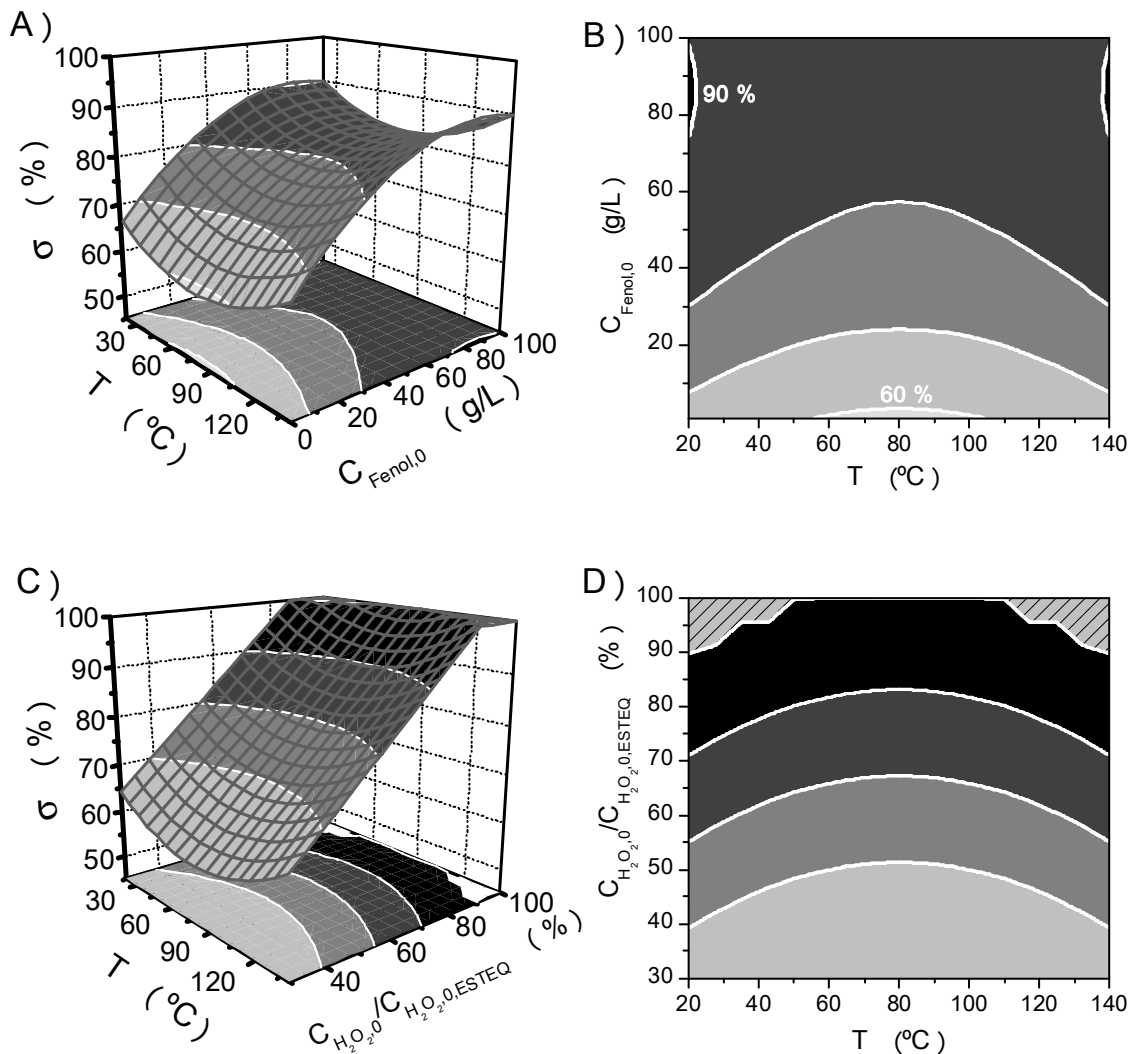


Figura 5-8. Influencia de la temperatura, la concentración inicial de fenol (A-B) y la dosis de peróxido de hidrógeno con la primera (C-D) en la mineralización de fenol (σ), estableciendo $x_3 = 0$ (A-B) y $x_2 = 0$ (C-D).

Un aumento en la dosificación de peróxido de hidrógeno y de la concentración inicial del fenol hasta concentraciones próximas a 80 g/L, permite aumentar la mineralización de éste. Sin embargo, el papel que desempeña la temperatura en el equilibrio químico de este sistema es más complejo y da lugar a que la mineralización describa un mínimo (80 °C).

5.3 Simulación y optimización del proceso CWPO de fenol

La simulación del proceso CWPO de fenol se ha realizado con el software *ASPEN Plus* con tres configuraciones de reactores ideales distintas en base al *DoE* que ha dado lugar a un mejor ajuste (*DM*), con el fin de optimizar el proceso. La simulación se ha realizado con el modelo termodinámico estudiado anteriormente y el modelo cinético obtenido en los capítulos anteriores, sobre el proceso en presencia del negro de humo, cuya implementación en el software se detalla a continuación.

5.3.1 Implementación del modelo cinético

La entrada de las ecuaciones cinéticas en algunos simuladores de procesos, como en *ASPEN Plus* o *Aspen HYSYS*, requiere que estas ecuaciones se vinculen a una reacción estequiométrica, de forma que se defina la velocidad de una especie de la reacción, y las demás sean determinadas mediante ésta y la estequiometría de la reacción (Ecuaciones [5.2] y [5.3]). Es decir, el software está preparado para que la cinética sea introducida con una reacción elemental, con el fin de cumplir el balance elemental en los reactores químicos del proceso.



$$-\frac{d[A]}{dt} = -\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot \frac{d[B]}{dt} = \left(\frac{\alpha}{\gamma}\right) \cdot \frac{d[C]}{dt} = \left(\frac{\alpha}{\delta}\right) \cdot \frac{d[D]}{dt} \quad [5.3]$$

El modelo cinético alcanzado para el proceso CWPO de fenol con el negro de humo es un modelo empírico, de modo que sus velocidades no están ligadas a una reacción elemental. La simulación de las concentraciones a partir de las ecuaciones cinéticas del modelo no tiene en cuenta, por tanto, la estequiometría de las reacciones en las que participa cada compuesto. En este sentido, el componente que presenta una mayor dificultad en su integración en ASPEN es el peróxido de hidrógeno, pues se asume que esta especie participa en todas las reacciones individuales de oxidación que pueden tener lugar en el medio de reacción del CWPO de fenol (Figura 5-9).

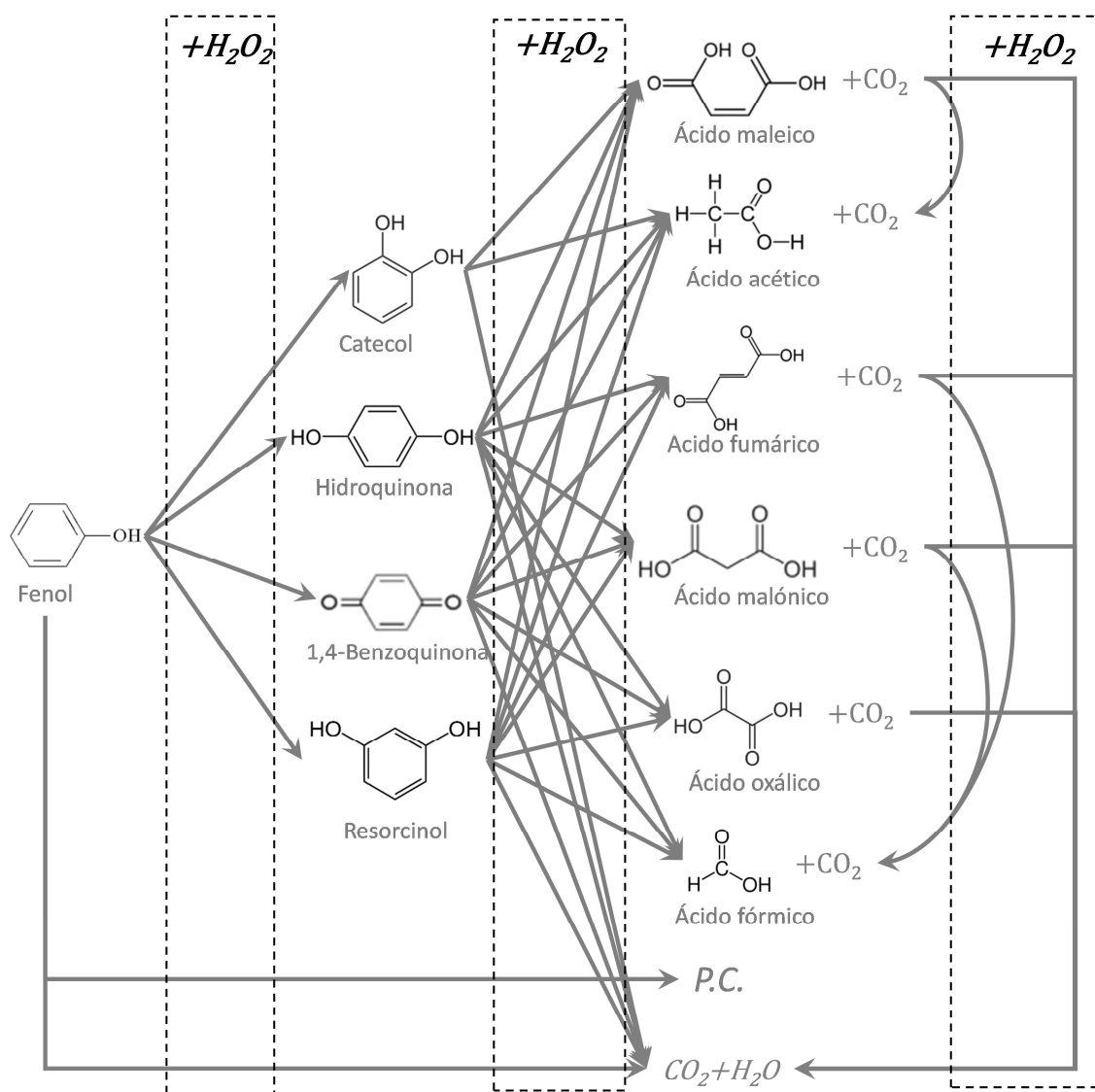


Figura 5-9. Esquema de oxidación descrito por el modelo cinético.

La implementación del modelo cinético se ha realizado a partir de las ecuaciones cinéticas individuales de cada especie orgánica a cada otra, sin definir la velocidad del consumo del peróxido de hidrógeno con la ecuación cinética potencial [3.2] de orden dos propuesta en el modelo cinético. En su lugar, la velocidad en el consumo de este oxidante quedará regida a través de la estequiometría de las reacciones elementales recogidas en la Tabla 5-9. Al definir la formación individual a cada especie orgánica desde otra, la constante cinética de cada una de estas reacciones ha sido definida como la constante de oxidación del reactivo multiplicada por la selectividad del producto. A modo de ejemplo, la

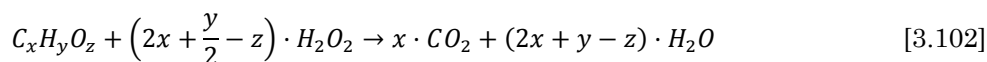
Ecuación [5.4] muestra la velocidad oxidación de fenol (A) a hidroquinona (reacción [5.5] de la tabla).

$$-\frac{d[A]}{[W] \cdot dt} = (S_{A \rightarrow HQ} \cdot k_A) \cdot [A] \cdot [H_2O_2] = k_{ASPEN} \cdot [A] \cdot [H_2O_2] = -\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = \frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} \quad [5.4]$$

Tabla 5-9. Reacciones de oxidación individuales de cada especie orgánica con peróxido de hidrógeno.

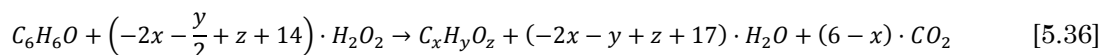
	REACCIÓN	Ecuación
FENOL → HQ	$C_6H_6O + H_2O_2 \rightarrow C_6H_6O_2 + H_2O$	[5.5]
FENOL → RS	$C_6H_6O + H_2O_2 \rightarrow C_6H_6O_2 + H_2O$	[5.6]
FENOL → CTL	$C_6H_6O + H_2O_2 \rightarrow C_6H_6O_2 + H_2O$	[5.7]
FENOL → BQ	$C_6H_6O + 2 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + 3 \cdot H_2O$	[5.8]
FENOL → MALE	$C_6H_6O + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 9 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.9]
FENOL → FUM	$C_6H_6O + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 9 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.10]
FENOL → MALO	$C_6H_6O + 10 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_3H_4O_4 + 11 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[5.11]
FENOL → OXA	$C_6H_6O + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + 15 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[5.12]
FENOL → ACE	$C_6H_6O + 10 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 11 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[5.13]
FENOL → FORM	$C_6H_6O + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 10 \cdot H_2O + 5 \cdot CO_2$	[5.14]
FENOL → CO ₂	$C_6H_6O + 14 \cdot H_2O_2 \rightarrow 17 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[5.15]
HQ → FUM	$C_6H_6O_2 + 7 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.16]
HQ → ACE	$C_6H_6O_2 + 9 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 10 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[5.17]
HQ → CO ₂	$C_6H_6O_2 + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow 16 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[5.18]
RS → FUM	$C_6H_6O_2 + 7 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.19]
RS → MALO	$C_6H_6O_2 + 11 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_3H_4O_4 + 12 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[5.20]
RS → OXA	$C_6H_6O_2 + 12 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + 14 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[5.21]
RS → FORM	$C_6H_6O_2 + 10 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 12 \cdot H_2O + 5 \cdot CO_2$	[5.22]
RS → CO ₂	$C_6H_6O_2 + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow 16 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[5.23]
CTL → MALE	$C_6H_6O_2 + 7 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.24]
CTL → ACE	$C_6H_6O_2 + 9 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 10 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[5.25]
CTL → CO ₂	$C_6H_6O_2 + 13 \cdot H_2O_2 \rightarrow 16 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[5.26]
BQ → FUM	$C_6H_4O_2 + 6 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_4H_4O_4 + 6 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.27]
BQ → MALO	$C_6H_4O_2 + 8 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_3H_4O_4 + 8 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[5.28]
BQ → CO ₂	$C_6H_4O_2 + 12 \cdot H_2O_2 \rightarrow 14 \cdot H_2O + 6 \cdot CO_2$	[5.29]
MALE → ACE	$C_4H_4O_4 + 2 \cdot H_2O_2 \rightarrow C_2H_4O_2 + 2 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.30]
MALE → CO ₂	$C_4H_4O_4 + 2 \cdot H_2O_2 \rightarrow 4 \cdot H_2O + 4 \cdot CO_2$	[5.31]
FUM → FORM	$C_4H_4O_4 + 5 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 6 \cdot H_2O + 3 \cdot CO_2$	[5.32]
MALO → FORM	$C_3H_4O_4 + 4 \cdot H_2O_2 \rightarrow CH_2O_2 + 3 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.33]
OXA → CO ₂	$C_2H_2O_4 + H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot H_2O + 2 \cdot CO_2$	[5.34]

La velocidad de desaparición del peróxido de hidrógeno queda descrita entonces por la estequiometría de estas reacciones de oxidación elementales de cada uno de los compuestos orgánicos del medio de reacción (Tabla 5-9) y la velocidad de desaparición de estos (Ecuaciones [3.102] y [5.35]).



$$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = -\sum \left(\left(\frac{1}{2x + \frac{y}{2} - z} \right) \cdot \frac{d[C_xH_yO_z]}{[W] \cdot dt} \right) = -\left(\frac{d[A]}{[W] \cdot dt} \right)_{R1} - \left(\frac{d[A]}{[W] \cdot dt} \right)_{R2} - \dots \quad [5.35]$$

El consumo del peróxido de hidrógeno en la producción del producto de condensación (P.C.) requiere el conocimiento de la relación elemental de carbono, hidrógeno y oxígeno en la composición química de este producto. Con el fin de integrar este componente en la simulación, se ha determinado de forma teórica el intervalo de coeficientes estequiométricos posibles del peróxido de hidrógeno en su producción, considerando su formación a partir de la oxidación del fenol con este oxidante. Así pues, el valor mínimo de ese coeficiente estequiométrico en la formación de P.C. se ha supuesto nulo y el valor máximo ha sido determinado considerando que el P.C. contenía la mayor cantidad de oxígeno posible en su fórmula química por átomo de carbono e hidrógeno, de acuerdo con la Ecuación [5.36].



La determinación del coeficiente estequiométrico en la reacción de formación del producto de condensación a partir de fenol ha sido determinada mediante una iteración de cálculo, considerando coeficientes estequiométricos enteros y se ha minimizado el error entre la velocidad de desaparición de peróxido de hidrógeno real y la que se podía simular a partir de las reacciones propuestas y de formación de P.C. Esto permitió determinar que el coeficiente estequiométrico del peróxido de hidrógeno en la formación del P.C. es de 1, al igual que sucede en la formación de

los dihidroxibencenos a partir de fenol. Esto significa que el P.C. puede estar formado por el conjunto de estos, tal y como describen *Zazo et al.* [259].

Finalmente, se ha considerado la aportación en la velocidad de consumo del peróxido de hidrógeno de su propia descomposición a oxígeno molecular y agua (Ecuación [5.37]). Para determinar esa aportación, se ha realizado una regresión a una ecuación cinética de orden 2 (Ecuación [5.38]), basándose en que dos moléculas de peróxido son las que deben reaccionar para dar lugar a dos de agua y una de oxígeno. Los datos empleados para el ajuste de esta ecuación han sido la diferencia entre la concentración medida de peróxido de hidrógeno y la que se podía obtener a partir del resto de ecuaciones cinéticas individuales.

La ecuación cinética [5.38] que describe esta descomposición se ha ajustado con un coeficiente de determinación de 0,91. Su contribución en el consumo del peróxido de hidrógeno es en realidad muy poco significativa (< 1 %), lo que refleja la eficacia en el consumo del peróxido de hidrógeno del proceso *CWPO* de fenol estudiado con el negro de humo empleado como catalizador.



$$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = (1,74 \pm 0,10) \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-43 \pm 13 \text{ kJ/mol}}{R \cdot T}\right) \cdot [H_2O_2]^2 \quad [5.38]$$

La Figura 5-10 muestra la concentración de peróxido de hidrógeno medida (puntos), obtenida a partir las ecuaciones cinéticas del capítulo 3 (línea continua) y mediante simulación con *ASPEN Plus* en reactor *batch* con la propuesta actual (línea discontinua). Como puede observarse, el valor de la concentración de peróxido de hidrógeno, descrito por ambas metodologías, es próximo a los valores experimentales en ambos casos.

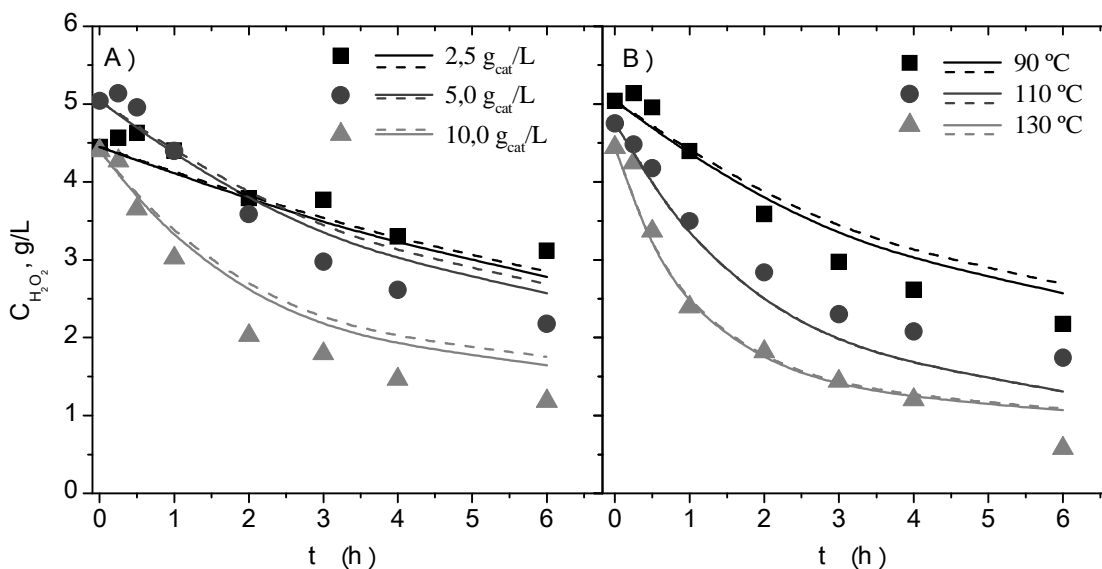


Figura 5-10. Cálculo de la concentración del peróxido de hidrógeno (líneas) y datos experimentales (puntos) en las siguientes condiciones: $C_{\text{Fenol},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, pH_0 natural y $T = 90 \text{ °C}$ (A) o $5,0 \text{ g}_{\text{cat}}/\text{L}$ (B).

5.3.2 Descripción del plan experimental

La simulación del proceso *CWPO* se ha realizado conforme al diagrama de flujo mostrado en la Figura 5-11, según el cual, se ha considerado la recuperación del calor de reacción a través de un intercambiador de calor que opera en contracorriente, se ha establecido la temperatura de reacción deseada con un precalentador posterior y el efluente de reacción enfriado en el intercambiador se ha llevado a un separador para evaluar finalmente la fracción vapor generada y su composición a presión atmosférica y a la temperatura que tenga a la salida del intercambiador. En este diagrama de flujo se indican los principales factores que condicionan las respuestas del proceso y que se van a modificar acorde a un *DoE*: temperatura de reacción, T_R (x_1), concentración inicial de fenol, $C_{\text{Fenol},0}$ (x_2), temperatura de la corriente caliente a la salida del intercambiador de calor, T_s (x_3), relación entre la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y fenol, H/C (x_4) y el tiempo espacial (x_5). Esta última variable fue modificada en la simulación, variando la carga de catalizador, mientras que el caudal de entrada se ha mantenido constante. Las variaciones en estos procesos con esos cinco factores (x_1 , x_2 , x_3 , x_4 y x_5) se han estudiado realizando la simulación con tres configuraciones ideales distintas para el reactor. La primera consiste en el reactor Gibbs de *ASPEN Plus*, que genera de forma automática los componentes minimizando la energía

libre de Gibbs del sistema y, en el cuál, no se tiene en cuenta por tanto el modelo cinético implementado en el software. Los otros dos fueron dos reactores cinéticos ideales: reactor tubular de flujo pistón (FP) y un reactor tanque de mezcla perfecta (MP).

La simulación se ha realizado, de forma que se determinará el máximo incremento de temperatura que podía alcanzarse en el reactor y la cantidad máxima de calor que podía extraerse del efluente de éste. Para ello, fue realizada operando en condiciones adiabáticas. Las características de las corrientes de proceso y el efecto de los factores que se van a modificar quedan reflejados en la Tabla 5-10.

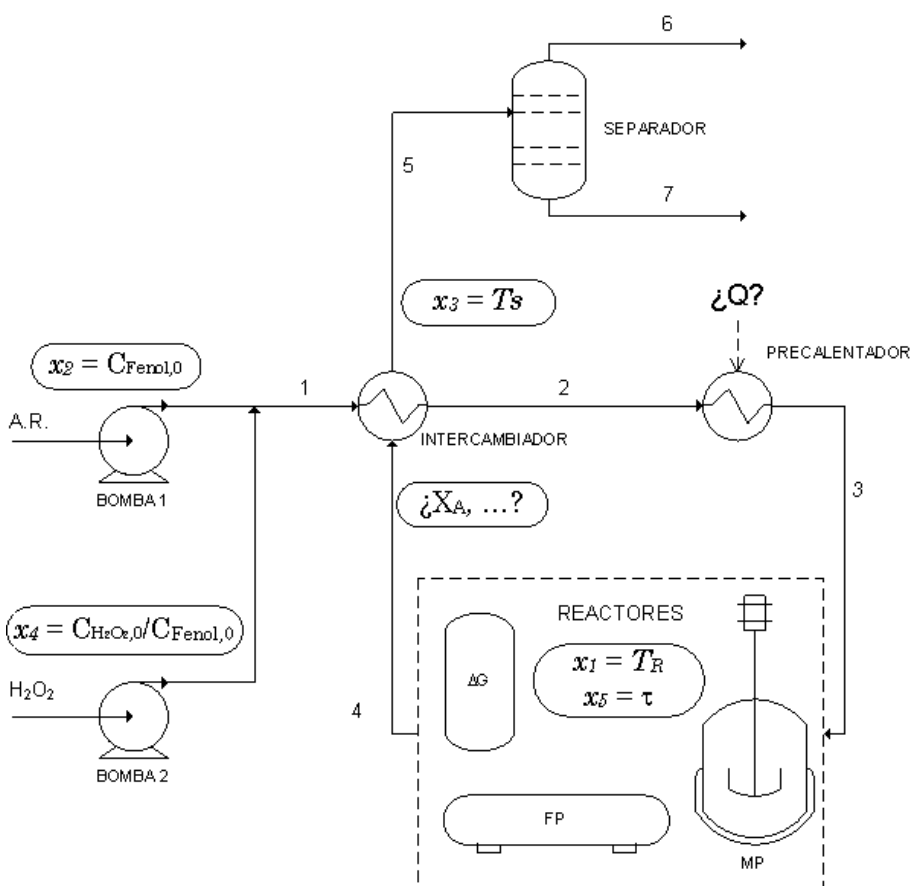


Figura 5-11. Diagrama de flujo del proceso CWPO de fenol simulado con diferentes reactores (G = Reactor Gibbs, FP = Flujo pistón y MP = Mezcla perfecta).

Tabla 5-10. Características de las corrientes del proceso CWPO en la Figura 5-11.

Corriente	Caudal (mol/h)	Fracción de vapor	C_{Fenol} (g/L)	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (g/L)	T (°C)	P (bar)
1	F_1	0	(x_2)	$(x_4) \cdot (x_2)$	$T_1 = 25$	4
2	$F_2 = F_1$	$=f(T_2)$	(x_2)	$(x_4) \cdot (x_2)$	T_2	4
3	$F_3 = F_1$	$=f(T_R)$	(x_2)	$(x_4) \cdot (x_2)$	T_R	4
4	F_4	$=f(T_R, rdt_0)$	$(x_2) \cdot (1 - X_A)$	$(x_4) \cdot (x_2) \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}_2})$	$T_4 (\geq T_R)$	4
5	$F_5 = F_4$	≈ 0	$(x_2) \cdot (1 - X_A)$	$(x_4) \cdot (x_2) \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}_2})$	$(T_R \geq) T_s (\geq T_1)$	4
6	$F_6 \ll F_5$	1	$(x_2) \cdot (1 - X_A)$	$(x_4) \cdot (x_2) \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}_2})$	$T_6 = T_s$	1 atm
7	$F_7 \leq F_5$	0	$(x_2) \cdot (1 - X_A)$	$(x_4) \cdot (x_2) \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}_2})$	$T_7 = T_s$	1 atm

El efecto de los factores del sistema (x_i) ha sido estudiado para los tres reactores en base al diseño estadístico *DM*, ya que es eficiente, capaz de permitir la secuenciación de los casos de estudio y que, además, genera varios niveles para los diferentes factores, permitiendo mantener uno de ellos en tres niveles. Esto fue interesante para establecer los niveles de un factor (el tiempo espacial) que el software no permite manipular desde la herramienta de análisis de sensibilidad. El valor mínimo y máximo de las variables estudiadas, así como la matriz experimental empleada en el análisis del sistema se recoge en la Tabla 5-11. Este diseño además permite asignar el valor mínimo de T_R por debajo del valor máximo de T_s sin que haya cruce de temperaturas entre estas variables en ninguno de los experimentos, *i.e.*, entre la mínima temperatura que puede tener la corriente 4 y la máxima que puede tener la corriente 5. De esta forma, se ha podido estudiar un amplio intervalo de condiciones en los factores del sistema.

Tabla 5-11. Matriz de experimentos empleada en la simulación del proceso CWPO de fenol en ASPEN Plus.

	$T_R (x_1)$ °C	$C_{Fenol,0} (x_2)$ g/L	$T_S (x_3)$ °C	$C_{H_2O_2,0}/C_{Fenol,0} (x_4)$ g/g	$\tau (x_5)$ g _{cat} h mol _{Fenol} ⁻¹
MIN	50 (-1)	1 (-0,87)	30 (-0,82)	2,53 (-0,79)	1 (-0,78)
MAX	130 (1)	10 (0,86)	60 (0,81)	7,59 (0,79)	3 (0,77)
1	90 (0)	5,5 (0)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
2	130 (1)	5,5 (0)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
3	50 (-1)	5,5 (0)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
4	110 (0,5)	10 (0,866)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
5	70 (-0,5)	10 (0,866)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
6	110 (0,5)	1 (-0,867)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
7	70 (-0,5)	1 (-0,867)	45 (0)	5,06 (0)	2 (0)
8	110 (0,5)	7 (0,288)	60 (0,816)	5,06 (0)	2 (0)
9	70 (-0,5)	7 (0,288)	60 (0,816)	5,06 (0)	2 (0)
10	110 (0,5)	4 (-0,289)	30 (-0,817)	5,06 (0)	2 (0)
11	70 (-0,5)	4 (-0,289)	30 (-0,817)	5,06 (0)	2 (0)
12	90 (0)	8,5 (0,577)	30 (-0,817)	5,06 (0)	2 (0)
13	90 (0)	2,5 (-0,578)	60 (0,816)	5,06 (0)	2 (0)
14	70 (-0,5)	7 (0,288)	48,7 (0,204)	7,59 (0,791)	2 (0)
15	110 (0,5)	7 (0,288)	48,7 (0,204)	7,59 (0,791)	2 (0)
16	70 (-0,5)	4 (-0,289)	41,2 (-0,205)	2,53 (-0,791)	2 (0)
17	110 (0,5)	4 (-0,289)	41,2 (-0,205)	2,53 (-0,791)	2 (0)
18	90 (0)	8,5 (0,577)	41,2 (-0,205)	2,53 (-0,791)	2 (0)
19	90 (0)	2,5 (-0,578)	48,7 (0,204)	7,59 (0,791)	2 (0)
20	90 (0)	5,5 (0)	33,7 (-0,613)	7,59 (0,791)	2 (0)
21	90 (0)	5,5 (0)	56,2 (0,612)	2,53 (-0,791)	2 (0)
22	110 (0,5)	7 (0,288)	48,7 (0,204)	5,57 (0,158)	3 (0,774)
23	70 (-0,5)	7 (0,288)	48,7 (0,204)	5,57 (0,158)	3 (0,774)
24	90 (0)	2,5 (-0,578)	48,7 (0,204)	5,57 (0,158)	3 (0,774)
25	90 (0)	5,5 (0)	33,7 (-0,613)	5,57 (0,158)	3 (0,774)
26	90 (0)	5,5 (0)	45 (0)	3,03 (-0,633)	3 (0,774)
27	110 (0,5)	4 (-0,289)	41,2 (-0,205)	4,55 (-0,159)	1 (-0,775)
28	70 (-0,5)	4 (-0,289)	41,2 (-0,205)	4,55 (-0,159)	1 (-0,775)
29	90 (0)	8,5 (0,577)	41,2 (-0,205)	4,55 (-0,159)	1 (-0,775)
30	90 (0)	5,5 (0)	56,2 (0,612)	4,55 (-0,159)	1 (-0,775)
31	90 (0)	5,5 (0)	45 (0)	7,08 (0,632)	1 (-0,775)

La temperatura de reacción ha sido modificada desde un valor intermedio que pueda permitir una conversión apreciable (50) hasta la máxima temperatura empleada en este trabajo de Tesis doctoral (130 °C). El intervalo de valores escogido para la concentración de fenol en este estudio es inferior al tomado para la selección del *DoE*, en vista de que 100 g/L generaría un excedente de energía

innecesario y de que la concentración se encontraría lejos del valor real que pudiera tener un agua residual (ver apartado 1.4.1, en la página 1-19). La temperatura de la corriente caliente a la salida del reactor ha tomado valores desde 30 °C, que daría lugar a una recuperación de calor muy alta de la corriente de entrada, hasta 60 °C. Esta se encuentra por encima de la temperatura mínima de reacción (50 °C) y, por tanto, de la temperatura mínima a la que puede estar la corriente 4, pero, como se ha comentado antes, la elección del nivel de las variables y la matriz se ha hecho de forma que en ningún escenario T_s sea superior a T_R . El cuarto factor (dosis de peróxido de hidrógeno inicial en relación con la concentración de fenol) ha tomado como valor intermedio ($x_A = 0$) la cantidad estequiométrica necesaria para la mineralización del fenol ($H/C = 5,06$ g/g), de forma que su valor mínima y máximo harán operar al sistema en condiciones sub y sobre-estequiométricas. El primer caso es interesante en un *AOP* si se desea alcanzar una conversión parcial, de forma que el efluente se pueda alimentar a un proceso biológico; mientras que las condiciones sobreestequiométricas, pueden quedar justificadas por un aumento significativo de la velocidad y el grado de oxidación de las especies orgánicas del medio. Por último, se ha incluido el tiempo espacial, cuyo valores mínimo y máximo se han establecido en un intervalo en el cual se obtenían conversiones significativas, $1-3 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$.

Las respuestas en las que se ha centrado el siguiente estudio son la conversión y mineralización de fenol (X_A y σ , respectivamente), así como la selectividad a los intermedios cíclicos más tóxicos del proceso, *viz.*, hidroquinona y 1,4-benzoquinona ($SHQBQ$). A su vez, se han adquirido los valores del caudal de calor para ajustar la corriente calentada con el intercambiador (Q), área de éste (A) y temperaturas conseguidas antes del precalentador (T_2) y tras la reacción (T_4). La optimización del proceso se realizará en base a la modelización de X_A , σ , $SHQBQ$, Q y A .

El software empleado en la simulación del proceso permite extraer el área del intercambiador de calor necesaria para el intercambio de calor de cada escenario. Sin embargo, el área de intercambio calculada por el software es una aproximación. Los datos mostrados a continuación sobre este parámetro se han extraído sólo para observar la tendencia de esta área teórica con los factores del sistema. El software determina también el coeficiente global de transmisión de

calor (U), que pese a las variaciones en la concentración de las especies orgánicas, su valor fue igual y constante en todos los escenarios simulados ($850 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).

5.3.3 Simulación del proceso gobernado por la energía libre de Gibbs

Los datos de simulación presentados en este apartado han sido realizados con un reactor Gibbs, que genera automáticamente los productos de reacción a partir de la lista de componentes previamente introducida al sistema y para cualquier carga orgánica contenida en el agua residual introducida al reactor. Con esta configuración, el tiempo espacial en el reactor es inherente al proceso. Aun así, se simularon los 31 casos, sabiendo que el factor 5 no afectaría a los resultados, y cediendo, por tanto, una mayor fiabilidad al modelo ajustado.

La Tabla 5-12 muestra los resultados tomados de la simulación de los casos realizados según la matriz experimental escogida. Los valores mostrados del calor (Q_G) y el área han sido estandarizados, ya que su valor absoluto depende de la base de cálculo tomada para el estudio (el caudal de entrada: F_I). Esta simulación ha permitido observar que es posible alcanzar las condiciones autotérmicas, al menos, sin considerar la cinética de la reacción. Valores del caudal de calor aportado en el precalentador (Q_G) negativos significa que la corriente 2 ha debido ser enfriada para que la corriente 3 se encuentre a la temperatura de reacción deseada ($T_{2,G} \geq T_R$). Según eso, la transferencia de calor en el intercambiador de calor ha tenido lugar en exceso, en cuyo escenario la temperatura fijada de la corriente caliente a la salida del intercambiador (T_s) era muy baja. Como puede observarse, en el intervalo de condiciones estudiado esta situación se cumple en 23 de los 31 escenarios analizados (74 % de los casos estudiados). La mayor cantidad de calor retirado ($Q_G = -100 \%$) se ha conseguido en el escenario $f = 5$, con las condiciones: $T_R = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{A,0} = 10 \text{ g/L}$, $T_s = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $H/C = 5,1$. Todo apunta a la alta concentración de fenol inicial y a que la dosificación de peróxido de hidrógeno permitía su mineralización completa.

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación
húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

Tabla 5-12. Condiciones de operación de cada escenario simulado y resultados obtenidos con la simulación realizada del proceso CWPO de fenol en ASPEN Plus con un reactor Gibbs.

f	$T_R (x_1)$ °C	$C_{A,0} (x_2)$ g/L	$T_S (x_3)$ °C	$H/C_0 (x_4)$ g/g	$T_{2,G}$ (°C)	$T_{4,G}$ (°C)	Q_G (%)	A_G (%)
1	90	5,5	45	5,1	117	137	-64,1	17,0
2	130	5,5	45	5,1	114	143	39,5	11,7
3	50	5,5	45	5,1	89	108	-87,6	9,3
4	110	10	45	5,1	129	150	-98,3	9,6
5	70	10	45	5,1	113	140	-100,0	12,3
6	110	1	45	5,1	102	120	19,3	13,1
7	70	1	45	5,1	62	81	18,1	0,7
8	110	7	60	5,1	103	140	16,0	2,6
9	70	7	60	5,1	100	132	-68,5	2,9
10	110	4	30	5,1	131	138	-51,5	100,0
11	70	4	30	5,1	106	111	-83,2	91,3
12	90	8,5	30	5,1	128	140	-89,1	69,2
13	90	2,5	60	5,1	83	116	15,1	0,0
14	70	7	48,75	7,6	111	137	-95,1	10,5
15	110	7	48,75	7,6	108	130	5,6	10,6
16	70	4	41,25	2,5	76	91	-13,5	8,6
17	110	4	41,25	2,5	114	128	-9,2	23,8
18	90	8,5	41,25	2,5	114	129	-57,1	23,8
19	90	2,5	48,75	7,6	96	118	-13,8	7,8
20	90	5,5	33,75	7,6	126	137	-86,4	51,2
21	90	5,5	56,25	2,5	89	117	3,2	2,3
22	110	7	48,75	5,6	112	140	-4,4	9,3
23	70	7	48,75	5,6	113	137	-98,3	11,3
24	90	2,5	48,75	5,6	94	116	-9,1	7,2
25	90	5,5	33,75	5,6	127	139	-86,7	45,9
26	90	5,5	45	3,0	104	122	-32,0	13,8
27	110	4	41,25	4,6	122	137	-27,7	25,8
28	70	4	41,25	4,6	93	107	-50,8	15,2
29	90	8,5	41,25	4,6	120	139	-70,2	21,7
30	90	5,5	56,25	4,6	105	133	-33,8	5,5
31	90	5,5	45	7,1	116	137	-61,0	16,2

En relación al área del intercambiador, se puede observar que no es necesario considerar un aumento en su valor para alcanzar *condiciones autotérmicas* ($Q \leq 0$), pues la máxima extracción de calor no se obtuvo con el área de intercambiador de calor máxima ($f = 10$). No es necesario, por tanto, un área mayor en el intercambiador de calor, para encontrarse en una situación *autotérmica* más favorable, *i.e.*, el menor valor de Q_G posible. Este es el caso de $f = 3$ y $f = 12$, entre los que se puede apreciar un área en el intercambiador de calor sustancialmente diferente para un valor de Q_G similar. Esto se debe posiblemente a

que en el caso $f = 2$ la temperatura de reacción establecida es menor (30 frente a 90 °C) y la corriente 2 se calienta de forma excesiva o a que tiene una concentración superior del contaminante (5,5 g/L frente a 2,5 g/L) y es capaz de generar más calor. Esto significa que se podría minimizar el área del intercambiador en base a las condiciones del proceso.

5.3.4 Simulación del proceso con reactores cinéticos

La simulación, con el modelo cinético descrito en el apartado 5.3.1, se ha realizado con dos reactores cinéticos diferentes: un reactor tubular de flujo pistón (FP) y un reactor tanque de mezcla perfecta (MP). El volumen y el tiempo de residencia fijado en ambos reactores fue el mismo. Sin embargo, el valor del volumen es inherente a los resultados obtenidos, ya que con estas configuraciones, la cinética fue definida en función de la carga de catalizador. La Tabla 5-13 y Tabla 5-14 contienen los resultados de las respuestas dependientes e independientes al factor x_3 (T_s), respectivamente, con la simulación de los 31 escenarios que plantea la matriz experimental (Tabla 5-11) para ambos reactores, el de mezcla perfecta (MP) y el de flujo pistón (FP) (en negrita el valor mínimo y máximo de las principales respuestas). Los resultados del calor necesario en el precalentador y el área del intercambiador de calor, se han estandarizado en base al mínimo valor obtenido entre las dos configuraciones. En la primera tabla, se puede observar que se consigue una mayor temperatura en el efluente de reacción con el reactor tubular de flujo pistón ($T_{4,FP} \geq T_{4,MP}$). Esto se debe a que con este reactor se consigue una conversión de fenol mayor para todas los casos simulados ($X_{A,FP} \geq X_{A,MP}$). Esto da lugar a que en la mayoría de los casos (el 81 %), se vea más favorecida la situación de alcanzar condiciones autotérmicas en el reactor tubular de flujo pistón ($Q_{FP} \leq Q_{MP}$). Debido a la diferencia de T_4 , entre las dos configuraciones, también es necesaria un área menor en el intercambiador de calor con el reactor tubular de flujo pistón.

Tabla 5-13. Resultados dependientes del factor x_3 (T_s) en los diferentes escenarios simulados (f) del proceso CWPO de fenol con un reactor de mezcla perfecta (MP) y flujo pistón (FP).

f	$T_{2,MP}$ (°C)	$T_{2,FP}$ (°C)	$T_{4,MP}$ (°C)	$T_{4,FP}$ (°C)	Q_{MP} (%)	Q_{FP} (%)	A_{MP} (%)	A_{FP} (%)
1	107	114	124	132	-37,4	-52,4	14,4	10,3
2	119	117	141	141	25,3	29,9	15,0	12,7
3	51	51	69	70	-1,3	-1,7	0,2	0,1
4	115	112	141	141	-10,5	-3,6	12,6	36,4
5	116	116	135	138	-99,8	-100,0	15,9	15,9
6	96	96	113	114	31,7	30,0	11,2	11,9
7	52	52	71	71	37,6	36,8	0,4	0,4
8	106	104	140	140	9,4	12,7	5,1	3,8
9	85	95	116	127	-31,1	-53,5	2,4	1,4
10	128	131	133	136	-41,1	-47,5	100,0	86,5
11	83	86	87	90	-26,5	-33,5	54,4	43,1
12	130	129	138	139	-90,3	-87,0	81,8	84,9
13	68	71	100	104	47,0	40,1	0,0	0,0
14	105	110	126	132	-76,0	-87,1	10,8	9,4
15	115	113	140	141	-10,3	-7,6	11,1	15,1
16	62	64	77	79	15,9	12,9	5,1	6,2
17	109	113	123	127	1,7	-7,1	20,1	0,0
18	109	114	124	129	-42,8	-53,8	20,2	16,1
19	83	88	104	109	15,7	4,8	5,7	18,8
20	123	126	131	135	-72,6	-79,7	50,0	45,5
21	80	86	109	115	20,7	7,9	2,7	7,1
22	115	113	140	140	-10,7	-7,2	11,2	16,5
23	102	109	123	131	-68,0	-83,8	9,9	8,0
24	82	87	103	108	18,2	7,3	5,4	13,5
25	120	125	128	134	-68,1	-78,0	48,1	42,0
26	97	103	115	121	-16,2	-28,9	11,8	6,6
27	114	118	128	133	-8,7	-19,2	21,9	9,9
28	64	64	79	79	12,6	11,8	5,6	6,0
29	120	121	135	138	-66,0	-68,4	23,0	22,2
30	88	96	116	124	3,8	-12,5	4,1	0,0
31	108	115	126	133	-40,3	-54,7	15,0	11,0

El mínimo área se consigue con ambos reactores, en condiciones tales en las que se ha alcanzado el valor máximo del calor necesario en el precalentador ($f = 13$). Las condiciones de este escenario fueron: $T_R = 90$ °C, $C_{Fenol,0} = 2,5$ g/L; $T_s = 60$ °C, $H/C = 5,06$ g/g y $\tau = 20$ g_{cat} h mol_{Fenol}⁻¹. La causa más probable puede ser, por un lado un valor bajo en la concentración inicial de fenol, que diera lugar a un

aumento de la temperatura en el reactor baja y, por otro lado, un valor de $T_s = 60$ °C, que dio lugar a una transferencia de calor pobre. La máxima extracción de calor necesaria de la corriente 2 ($Q = -100$ %) se consigue con ambas configuraciones en el escenario $f = 5$, con las condiciones: $T_R = 70$ °C, $C_{Fenol,0} = 10$ g/L; $T_s = 45$ °C, $H/C = 5,06$ g/g y $\tau = 2$ g_{cat} · h · mol_{Fenol}⁻¹. En este caso, la concentración inicial de fenol fue la máxima con la que se ha simulado el proceso ($C_{Fenol,0} = 10$ g/L) y las exigencias del cambiador de calor muy altas ($T_s = 45$ °C).

La Tabla 5-14 cuenta con la fracción de vapor conseguida a la presión a la que opera el sistema ($P = 4$ bar) y la temperatura del efluente de reacción. A la máxima temperatura del efluente de reacción ($T_A = 141$ °C) se alcanza una fracción evaporada de hasta el 10 %.

La máxima conversión y mineralización de fenol, así como la mínima selectividad del proceso a hidroquinona y 1,4-benzoquinona, se consiguen con el reactor tubular. El máximo y mínimo valor de estos parámetros se consigue en el escenario $f = 15$ y $f = 7$, respectivamente. Esto puede ser porque el escenario 15 ha operado a temperatura de reacción más alta entre los escenarios, con la máxima dosis de peróxido de hidrógeno simulada ($T_R = 110$ °C, $H/C = 5$ g/g). El escenario 7 cuenta con una temperatura de reacción baja ($T_R = 70$ °C), aunque no es la mínima simulada (50 °C). Probablemente, este escenario fue también el más desfavorable por operar con la concentración de fenol inicial mínima simulada ($C_{Fenol,0} = 1$ g/L). Esto también lleva a desarrollar un perfil de temperaturas más bajo y a que la cinética, que se ve favorecida por un aumento de la temperatura, no sea tan alta.

El efecto de cada variable puede estudiarse mejor aplicando modelizando los resultados y empleando la metodología de superficies de respuesta (*RSM*). La configuración del reactor de tipo flujo pistón ha resultado más atractiva en cuestión de conversiones, mineralización, selectividades y recuperación de calor de acuerdo con los resultados conseguidos. Por este motivo, la *RSM* y optimización de las condiciones de operación se han aplicado a las respuestas correspondientes a esta configuración, concretamente: Q_{FP} , $X_{A,FP}$, A_{FP} , σ_{FP} y $S_{HQBQ,FP}$. El ajuste a los valores de estas respuestas se ha realizado a la ecuación cuadrática [1.6].

Tabla 5-14. Resultados independientes del factor x_3 (Ts) en los diferentes escenarios simulados (f) del proceso CWPO de fenol con un reactor de mezcla perfecta (MP) y flujo pistón (FP).

<i>f</i>	<i>F.V.,MP</i> (%)	<i>F.V.,FP</i> (%)	<i>X_{A,MP}</i> (%)	<i>X_{A,FP}</i> (%)	<i>OMP</i> (%)	<i>OPF</i> (%)	<i>SHQBQ,MP</i> (%)	<i>SHQBQ,FP</i> (%)
1	0,9	1,9	73,9	92,2	64,9	68,3	5,2	2,3
2	6,7	8,9	78,5	95,3	67,9	70,2	2,8	0,9
3	0,1	0,2	52,9	62,9	36,6	28,8	29,0	36,4
4	9,5	10,0	84,2	97,8	69,0	70,9	2,0	0,4
5	4,0	7,0	82,4	96,2	68,2	70,2	2,6	0,9
6	0,01	0,02	43,9	58,0	50,3	48,9	17,2	18,2
7	0	0,01	22,9	26,6	25,2	22,1	39,7	42,5
8	5,4	8,1	80,2	96,0	68,1	70,4	2,7	0,8
9	0,9	1,8	74,5	91,7	63,7	66,8	6,1	3,3
10	1,0	2,0	72,2	91,2	65,6	68,6	4,7	2,1
11	0,1	0,2	56,3	72,8	45,8	41,3	20,7	24,6
12	4,5	7,5	81,5	96,4	68,2	70,4	2,6	0,8
13	0,1	0,1	54,4	72,7	50,5	49,4	16,8	17,4
14	1,7	2,9	87,9	99,7	68,8	71,4	2,1	0,1
15	7,5	9,2	91,0	100,0	70,1	71,5	1,1	0,0
16	0,01	0,02	34,0	43,3	31,2	27,1	33,9	37,8
17	0,3	0,5	45,8	60,5	54,6	54,3	13,7	13,6
18	0,8	1,3	51,7	63,9	57,2	54,1	11,6	13,8
19	0,2	0,3	67,5	87,8	58,0	61,2	10,6	7,4
20	1,6	2,8	86,6	99,7	68,8	71,4	2,1	0,1
21	0,2	0,4	46,8	63,0	50,0	48,6	17,4	18,3
22	6,7	8,8	87,1	99,5	69,4	71,3	1,6	0,1
23	1,3	2,5	83,3	97,9	67,3	70,4	3,3	0,8
24	0,1	0,3	64,9	85,5	56,6	59,3	11,8	8,9
25	1,3	2,5	82,2	97,9	67,6	70,6	3,1	0,6
26	0,4	0,7	57,5	73,0	57,1	56,1	11,5	11,9
27	0,5	1,1	57,6	76,0	60,4	62,8	8,9	6,5
28	0,0	0,0	36,8	43,9	33,0	27,5	32,3	37,4
29	2,6	5,3	69,8	86,9	65,3	67,4	4,9	2,9
30	0,5	0,8	58,6	76,4	57,7	58,9	11,0	9,5
31	1,0	2,1	75,4	94,0	65,5	69,1	4,7	1,8

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i < j=1}^n \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad [1.6]$$

La Tabla 5-15 recoge los coeficientes significativos (*p-value* < 0,5) de la ecuación ajustada a las 5 respuestas (*y*), además de los valores más relevantes de

cada regresión. Los valores de $X_{A,FP}$, $OFFP$ y $SHQBQ,FP$ han sido ajustados a partir de los factores modificados en cada escenario a excepción de la temperatura de la corriente caliente a la salida del intercambiador de calor (x_3 : T_s), ya que no interviene en los valores de estos parámetros. Esto implica una mayor fiabilidad de los modelos obtenidos para estas respuestas, ya que se han empleado el valor obtenido en todos casos de la matriz experimental con la seguridad de que un factor no interviene. El valor de cada término de las ecuaciones ajustadas indica que los factores del proceso más influyentes en las respuestas son la temperatura de reacción y la concentración inicial de fenol.

Tabla 5-15. Coeficientes significativos (p -value $< 0,5$) del modelo cuadrático ajustado a al calor y el área del intercambiador de calor necesarios para alcanzar condiciones autotérmicas, además de la conversión de fenol y las selectividades con el reactor de FP.

Coef.	Q_{FP}		A_{FP}		$X_{A,FP}$		$OFFP$		$SHQBQ,FP$	
	Coef.	p -value	Coef.	p -value	Coef.	p -value	Coef.	p -value	Coef.	p -value
b ₀	-52,4	4 · 10 ⁻⁵	14,0	1 · 10 ⁻⁹	92,8	6 · 10 ⁻¹⁹	66,3	2 · 10 ⁻¹⁹	3,8	1 · 10 ⁻²
b ₁	25,9	5 · 10 ⁻⁶	2,9	4 · 10 ⁻⁴	14,3	4 · 10 ⁻⁷	17,1	8 · 10 ⁻¹¹	-14,7	6 · 10 ⁻¹¹
b ₂	-56,7	1 · 10 ⁻¹⁰	-2,3	7 · 10 ⁻²	25,4	7 · 10 ⁻¹¹	19,0	1 · 10 ⁻¹¹	-15,8	2 · 10 ⁻¹¹
b ₃	36,7	5 · 10 ⁻⁸	-47,6	1 · 10 ⁻¹³	-	-	-	-	-	-
b ₄	-21,7	3 · 10 ⁻⁵	-1,7	4 · 10 ⁻²	25,4	7 · 10 ⁻¹¹	14,9	8 · 10 ⁻¹⁰	-12,3	1 · 10 ⁻⁹
b ₅	-6,2	1 · 10 ⁻¹	-3,8	2 · 10 ⁻¹	9,9	5 · 10 ⁻⁵	5,4	4 · 10 ⁻⁴	-4,6	4 · 10 ⁻⁴
b ₁₁	63,6	3 · 10 ⁻⁵	-13,2	1 · 10 ⁻¹	-13,5	3 · 10 ⁻³	-16,4	1 · 10 ⁻⁵	14,7	4 · 10 ⁻⁶
b ₂₂	39,9	2 · 10 ⁻³	-9,3	4 · 10 ⁻¹	-26,2	4 · 10 ⁻⁶	-12,6	2 · 10 ⁻⁴	11,0	1 · 10 ⁻⁴
b ₃₃	10,3	3 · 10 ⁻¹	34,8	2 · 10 ⁻⁹	-	-	-	-	-	-
b ₄₄	18,6	1 · 10 ⁻¹	-	-	-16,6	2 · 10 ⁻⁴	-8,1	4 · 10 ⁻³	6,9	4 · 10 ⁻³
b ₅₅	9,7	3 · 10 ⁻¹	-	-	-6,8	7 · 10 ⁻²	-2,0	4 · 10 ⁻¹	1,7	4 · 10 ⁻¹
b ₁₂	59,6	5 · 10 ⁻⁵	-16,5	8 · 10 ⁻²	-19,0	9 · 10 ⁻⁴	-17,7	6 · 10 ⁻⁵	15,9	3 · 10 ⁻⁵
b ₁₃	28,0	3 · 10 ⁻²	-26,8	5 · 10 ⁻³	-	-	-	-	-	-
b ₁₄	33,9	1 · 10 ⁻²	-	-	-	-	-10,7	1 · 10 ⁻²	9,4	1 · 10 ⁻²
b ₁₅	32,9	2 · 10 ⁻²	-	-	-12,6	5 · 10 ⁻²	-13,5	5 · 10 ⁻³	11,7	4 · 10 ⁻³
b ₂₃	-	-	5,1	1 · 10 ⁻¹	-	-	-	-	-	-
b ₂₄	-	-	-11,2	4 · 10 ⁻¹	-4,6	4 · 10 ⁻¹	-6,6	-	-	-
b ₂₅	-	-	-	-	-14,1	3 · 10 ⁻²	-	-	6,5	8 · 10 ⁻²
R ² /ajust	0,972	0,948	0,971	0,951	0,967	0,945	0,987	0,975	0,975	0,958
F/ F _{crit}	40,3	8 · 10 ⁻¹⁰	49,6	2 · 10 ⁻¹¹	92,8	5 · 10 ⁻¹⁹	530	2 · 10 ⁻¹⁹	3,8	1 · 10 ⁻²

Los parámetros de regresión y análisis de varianza indican que las respuestas se han podido ajustar adecuadamente ($R^2_{ajust.} \geq 0,94$ y $F > F_{crit.}$,

respectivamente) y la Figura 5-12 confirma que la determinación de los valores de las cinco respuestas (y) es similar a la que puede alcanzarse con el simulador a partir del modelo termodinámico y la cinética del sistema (los valores representados en la figura han sido representados en su valor porcentual a partir de sus valores mínimos y máximos, a excepción de la conversión de fenol, para facilitar su representación).

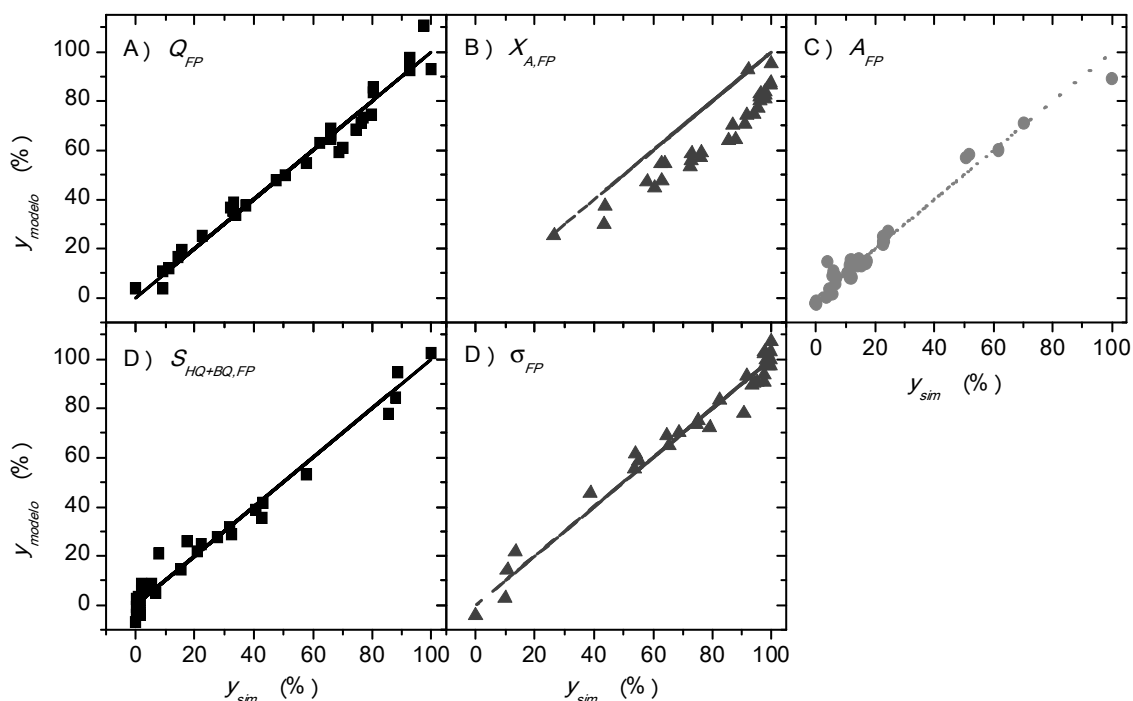


Figura 5-12. Representación entre los valores de las respuestas obtenidos con el modelo ajustado y los valores obtenidos en la simulación del proceso con el reactor de FP.

El efecto de los diferentes factores del proceso estudiado en cada respuesta ha sido evaluado mediante la *RSM*. La Figura 5-13 muestra estas superficies en función de los factores más significativos del proceso, x_1 y x_2 , estableciendo el valor intermedio codificado del resto de variables: x_3 , x_4 y $x_5 = 0$, *i.e.*, $T_s = 45$ °C, $H/C = 5$ g/g y $\tau = 2$ g_{cat} · h · mol_{Fenol}⁻¹. Como se puede observar, un aumento de la temperatura de reacción y de la concentración inicial de fenol puede beneficiar la mineralización (Figura 5-13.A), que el proceso sea autotérmico (Figura 5-13.B), minimizar el contenido en HQ y BQ (Figura 5-13.C) y maximizar la conversión de fenol (Figura 5-13.D). Sin embargo, todos los factores del sistema muestran relaciones complejas entre sí debido a los valores significativos que han adoptado las interacciones entre

factores, concretamente b_{12} , b_{13} , b_{14} , b_{15} , b_{23} , b_{24} , b_{25} . Esto significa que la variación de las respuestas con los diferentes factores del proceso no es siempre igual, *e.g.*, la mineralización del sistema se ve beneficiada notablemente mediante un incremento de temperaturas para concentraciones iniciales de fenol bajas (< 2 g/L). Sin embargo, a concentraciones iniciales de fenol elevadas (8 g/L), el beneficio que aporta un incremento en la temperatura de reacción no es tan significativo.

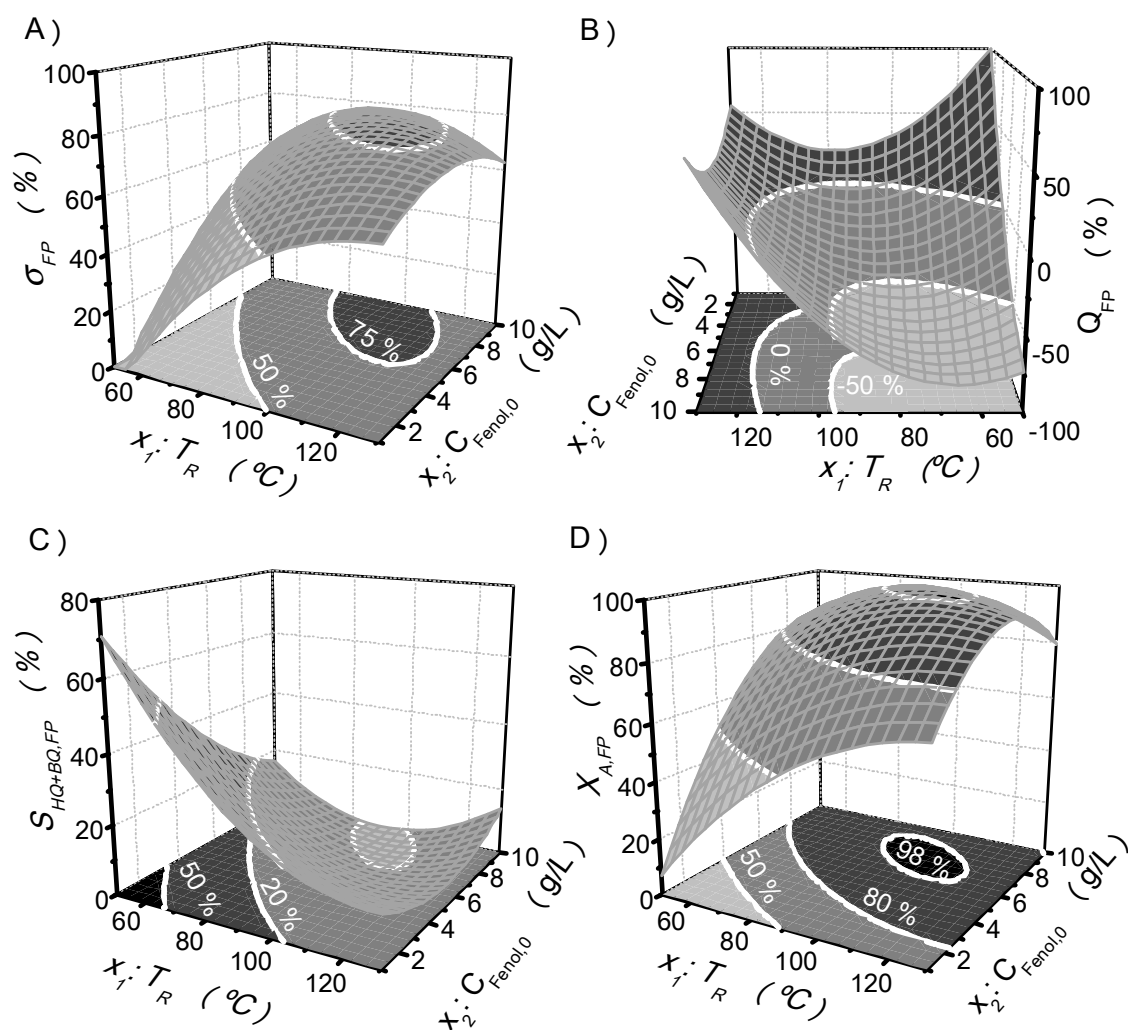


Figura 5-13. Influencia de la temperatura de reacción y la concentración inicial de fenol en la mineralización (A), aporte calor previo a la reacción (B), selectividad a HQ y BQ (C); y conversión de fenol (D) en condiciones x_3, x_4 y $x_5 = 0$ ($T_s = 45$ °C, $H/C = 5$ g/g; $\tau = 2$ $g_{cat} \cdot h \cdot mol_{Fenol}^{-1}$).

El efecto de la relación molar del peróxido de hidrógeno y su interacción con la concentración inicial de fenol también ha sido evaluada mediante la

representación de la superficie de las diferentes respuestas, estableciendo el valor intermedio codificado del resto de variables (Figura 5-14): x_1 , x_3 y $x_5 = 0$, *i.e.*, $T_R = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $T_s = 45\text{ }^\circ\text{C}$, y $\tau = 2\text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$. Como se puede observar, un incremento en la relación másica de peróxido de hidrógeno frente a fenol beneficia la mineralización (A), minimiza la concentración de HQ y BQ y, además permite oxidar completamente el fenol. El caudal de calor necesario para operar a la temperatura de reacción establecida también disminuye conforme aumenta la relación H/C . Sin embargo, el efecto de este factor no es tan notable en esta variable.

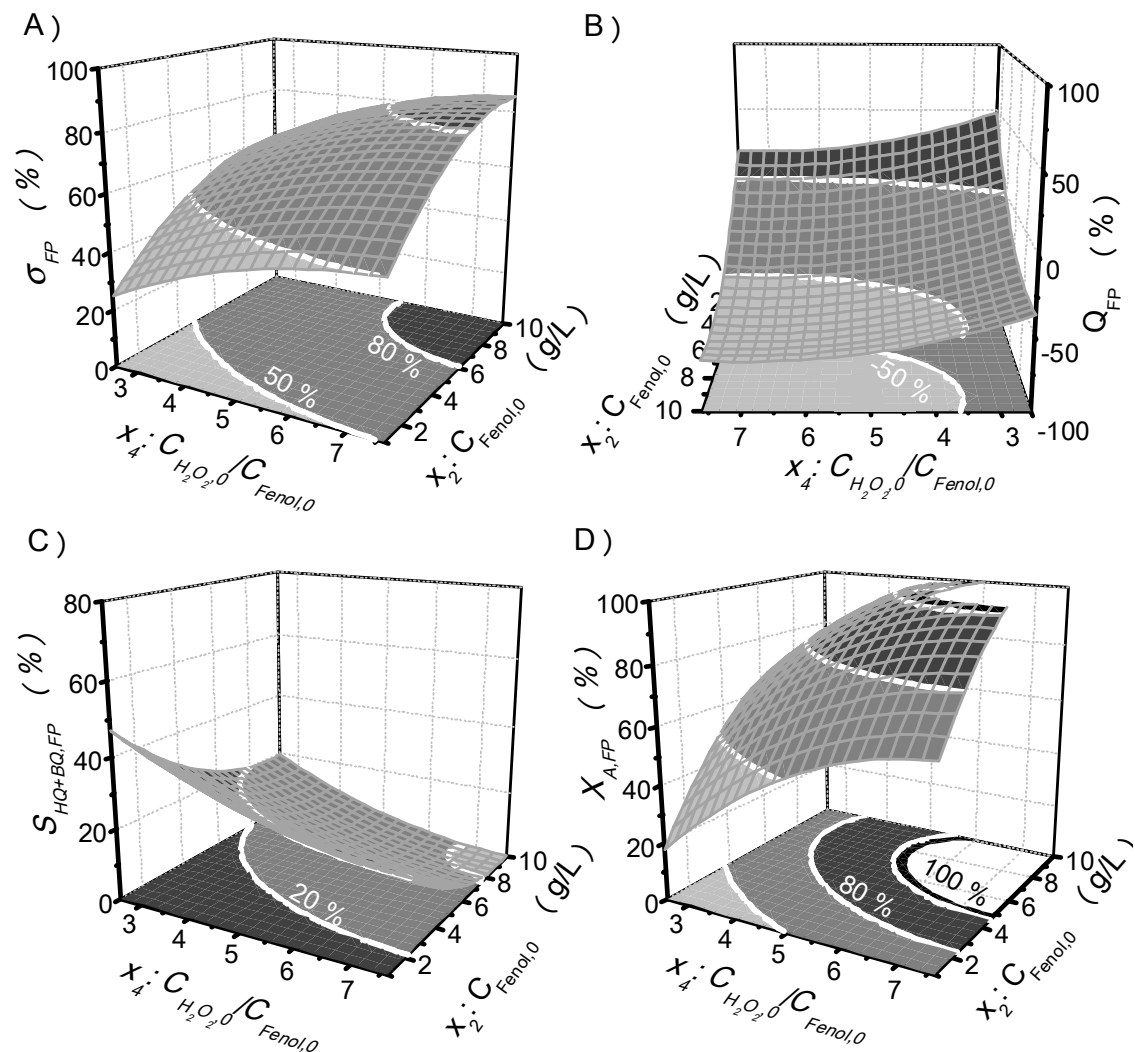


Figura 5-14. Influencia de la concentración inicial de fenol y la relación entre la del peróxido de hidrógeno y el contaminante en la mineralización (A), aporte calor previo a la reacción (B), selectividad a HQ y BQ (C) y conversión de fenol (D) en condiciones x_1 , x_3 y $x_5 = 0$ ($T_R = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $T_s = 45\text{ }^\circ\text{C}$; $2\text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$).

Los mapas de contornos de las anteriores superficies de respuesta se muestran solapados en la Figura 5-15, con el fin de facilitar la lectura de la tendencia de las respuestas con las variables x_1 (T_R), x_2 (C_{Fenol}) y x_4 (H/C) y, además, observar las ventanas de operación que permiten cumplir con diferentes valores de las variables respuesta simultáneamente, *e.g.*, las condiciones en las que la conversión es superior al 98 % y el sistema opera en condiciones autotérmicas. Estos mapas de contorno representan el valor de la conversión de fenol (X_A) y del caudal de calor (Q_{FP}) en función del valor de la temperatura de reacción (x_1) y concentración inicial de fenol (x_2) (Figura 5-15.A) o x_2 y la relación másica entre las concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno y fenol (x_4) (Figura 5-15.C), estableciendo el resto de factores en su valor intermedio codificado ($T_s = 45$ °C, $H/C = 5$ g/g; $\tau = 2$ g_{cat}·h·mol_{Fenol}⁻¹). En estas gráficas, las zonas sombreadas establecen el intervalo de condiciones que permite operar en condiciones autotérmicas ($Q_{FP} \leq 0$) y/o con conversiones de fenol superiores al 98 %. A partir de la primera, es posible observar que con relaciones estequiométricas de peróxido de hidrógeno ($x_4 = 0$ o $C_{H_2O_2,0}/C_{Fenol,0} = 5$ g/g), es necesario operar en un intervalo de temperaturas de reacción comprendido entre 85 y 115 °C y una concentración inicial de fenol de 6 a 9 g/L para operar en condiciones autotérmicas y alcanzar conversiones de fenol superiores al 98 %. Sin embargo, a partir de la gráfica C, se puede observar que a una temperatura de 90 °C ($x_1 = 0$), es posible ampliar ese intervalo de condiciones aumentando la dosis de peróxido de hidrógeno.

La Figura 5-15.B y Figura 5-15.D muestran los valores de mineralización y selectividad a hidroquinona y 1,4-benzoquinona en el mismo intervalo de condiciones que la gráfica A y C, respectivamente. A partir de las gráficas B y D es posible observar que las líneas de contorno de la mineralización o la selectividad hacia hidroquinona y 1,4-benzoquinona son paralelas. Esto se debe a que el valor de los coeficientes adquiridos en los modelos cuadráticos de estas respuestas tienen un valor absoluto similar ($b_i(o) \approx -b_i(S_{HQBQ})$). Esto significa que cualquier modificación para conseguir una selectividad mayor a CO₂, beneficiará el proceso minimizando la selectividad a esos intermedios de oxidación. A partir de las gráficas A y B, se puede observar que la ventana operacional que permite superar una conversión de fenol de 98 % en condiciones autotérmicas ($T_R = 85-115$ °C y $C_{Fenol,0} = 6$ a 9 g/L) es similar a la que permite una mineralización superior a 75 % y minimizar el contenido en hidroquinona y 1,4-benzoquinona. El intervalo de

condiciones óptimas del proceso se encuentra en esa ventana, al menos, para el resto de factores en su valor intermedio codificado ($T_s = 45\text{ }^\circ\text{C}$, $H/C = 5\text{ g/g}$; $\tau = 2\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$). No obstante, el óptimo real del proceso depende del valor de estos factores también, tal y como puede observarse en la gráfica C y D.

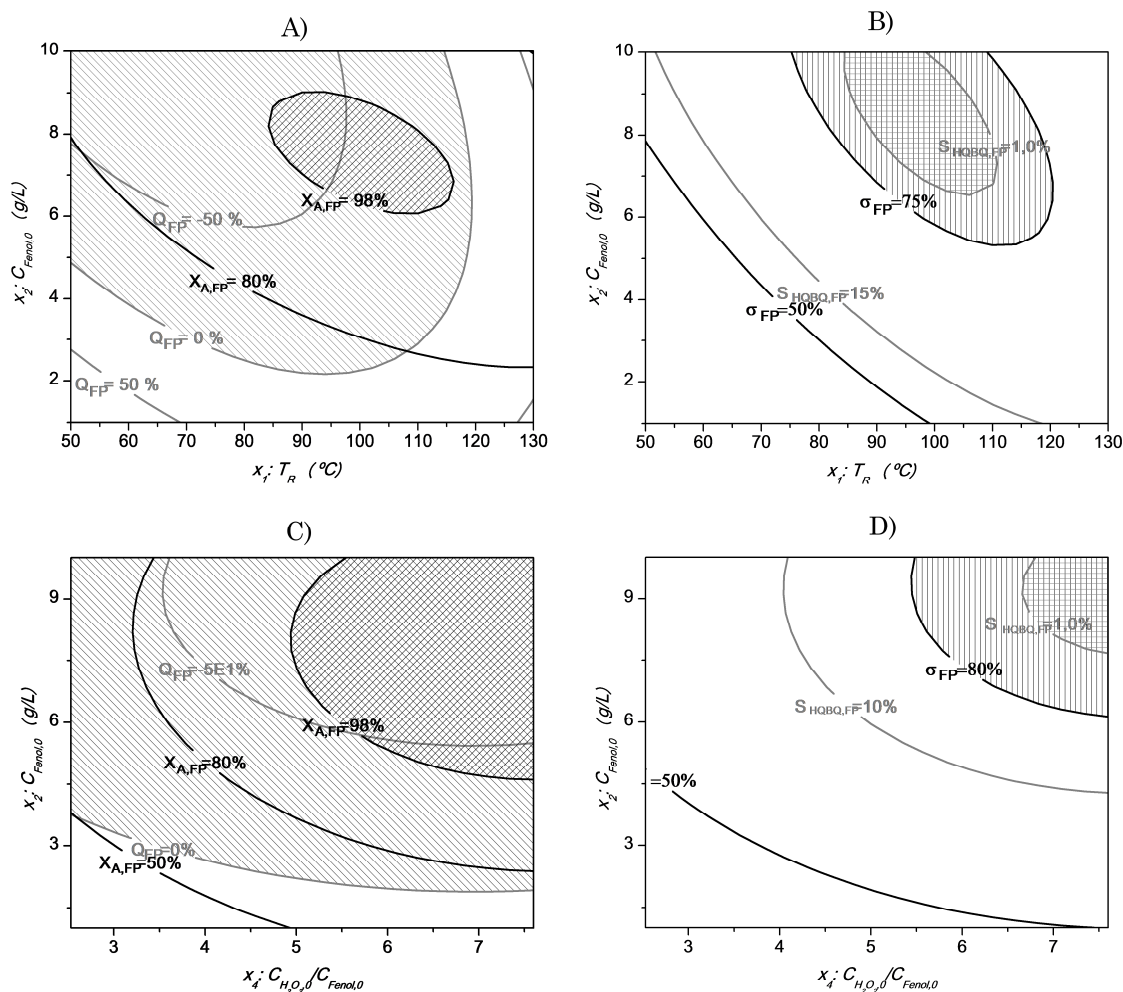


Figura 5-15. Influencia de la temperatura de reacción y la concentración inicial de fenol en la mineralización (A), aporte calor previo a la reacción (B), selectividad a HQ y BQ (C); y conversión de fenol (D) en condiciones a x_3, x_4 y $x_5 = 0$ (A-B) y a x_1, x_3 y $x_5 = 0$ (C-D).

5.3.5 Optimización del proceso

La optimización de este proceso se ha basado en la maximización de la conversión de fenol y su mineralización, consiguiendo la concentración mínima de hidroquinona y 1,4-benzoquinona en *condiciones autotérmicas*. Con el fin de determinar el intervalo de condiciones que permiten maximizar y minimizar estas

respuestas, se ha procedido a realizar las derivadas parciales de los modelos conseguidos para cada una a partir del *DoE* (Ecuaciones [5.39]-[5.41]) y a resolver el conjunto de ecuaciones obtenido de igualar a cero cada derivada parcial.

$$X_A = 92,8 + 14,3 \cdot x_1 + 25,4 \cdot x_2 + 25,4 \cdot x_4 + 9,9 \cdot x_5 - 13,5 \cdot x_1^2 - 26,2 \cdot x_2^2 - 16,6 \cdot x_4^2 - 6,8 \cdot x_5^2 - 19,0 \cdot x_1 \cdot x_2 - 12,6 \cdot x_1 \cdot x_5 - 4,6 \cdot x_2 \cdot x_4 - 14,1 \cdot x_2 \cdot x_5 \quad [5.39]$$

$$\sigma = 66,3 + 17,1 \cdot x_1 + 19,0 \cdot x_2 + 14,9 \cdot x_4 + 5,4 \cdot x_5 - 16,4 \cdot x_1^2 - 12,6 \cdot x_2^2 - 8,1 \cdot x_4^2 - 2 \cdot x_5^2 - 17,7 \cdot x_1 \cdot x_2 - 10,7 \cdot x_1 \cdot x_4 - 13,5 \cdot x_1 \cdot x_5 - 6,6 \cdot x_2 \cdot x_5 \quad [5.40]$$

$$S_{HQ+BQ} = 3,8 - 14,7 \cdot x_1 - 15,8 \cdot x_2 - 12,3 \cdot x_4 - 4,6 \cdot x_5 + 14,7 \cdot x_1^2 + 11,0 \cdot x_2^2 + 6,9 \cdot x_4^2 + 1,7 \cdot x_5^2 + 15,9 \cdot x_1 \cdot x_2 + 9,4 \cdot x_1 \cdot x_4 + 11,7 \cdot x_1 \cdot x_5 + 6,5 \cdot x_2 \cdot x_5 \quad [5.41]$$

La Tabla 5-16 recoge las derivadas parciales de cada función y el valor óptimo calculado ($x_{i,opt}$) para maximizar la conversión de fenol y su mineralización, además de lograr la mínima concentración de HQ y BQ. El intervalo óptimo de cada factor indica que es mejor operar en condiciones tales como $x_1 = 0,23 \sim 0,36$ ($T_R = 99 \sim 104$ °C), $x_2 = 0,28 \sim 0,87$ ($C_A = 7 \sim 10$ g/L), $x_4 = 0,68 \sim 0,72$ ($H/C = 7,2 \sim 7,4$ g/g) y $x_5 = 0,23 \sim 1,2$ ($\tau = 2,3 \sim 0,45$ g_{cat} · h · mol_{Fenol}⁻¹). Debido a la disparidad en la carga de catalizador, a que este factor adoptó únicamente tres niveles en un intervalo muy estrecho de valores y a que el coeficiente de este factor en los modelos es el de menor valor; se ha determinado también el valor óptimo de cada factor considerando $x_5 = 0$, o $\tau = 2$ g_{cat} · h · mol_{Fenol}⁻¹, con el fin de realizar este estudio en ese escenario. El intervalo óptimo de cada factor con el criterio $x_5 = 0$ indica que es mejor operar en condiciones tales como $x_1 = -0,45 \sim 0,36$ ($T_R = 72 \sim 104$); $x_2 = 0,31 \sim 1,06$ ($C_A = 7 \sim 11$); y $x_4 = 0,72 \sim 1,20$ ($H/C = 7,4 \sim 8,9$).

En primera instancia, la optimización del proceso se ha realizado determinando los valores de la relación entre la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y de fenol (x_4 : H/C) dentro de un intervalo óptimo de x_1 (-0,6 a 0,4) y x_2 (0 a 0,8), para $x_5 = 0$ ($\tau = 2$ g_{cat} · h · mol_{Fenol}⁻¹), de forma que la selectividad a HQ y BQ sea nula. Con $x_5 = 0$ ($\tau = 2$ g_{cat} · h · mol_{Fenol}⁻¹) y los valores de x_4 determinados para cada valor diferente de x_1 y x_2 para $S_{HQBQ} = 0$, se ha determinado el valor que tomaría la conversión de fenol en el mismo intervalo de condiciones y la mineralización, logrando conversiones de fenol superiores al 99 % y una mineralización casi constante en ese amplio espectro de condiciones que oscila entre valores del 70 y 71 %. Con esto, se ha determinado el valor de x_3 (T_s) que

garantizaría un calor operar en condiciones autotérmicas con una seguridad del 10 % ($Q = -10\%$). La Figura 5-16 muestra las superficies de respuesta en función del intervalo óptimo de x_1 (T_R) y x_2 ($C_{Fenol,0}$) de los valores de x_4 que garantizan una concentración nula de aromáticos al final del proceso (A); la conversión de fenol (B) y mineralización (C) en esas condiciones de x_1 , x_2 y x_4 , y, finalmente, los valores de x_3 (T_s) que aseguran la *autotermicidad* del proceso para $Q = -10\%$.

Tabla 5-16. Derivadas parciales de los modelos del DoE que describen la conversión de fenol, mineralización y selectividad a HQ y BQ en función de los parámetros del sistema; y su solución óptima.

Derivadas parciales	Ec.
<u>CONVERSIÓN DE FENOL:</u>	
$\frac{\partial X_A}{\partial X_1} = 14,3 - 27,0 \cdot X_1 - 19,0 \cdot X_2 - 12,6 \cdot X_5$	[5.42]
$\frac{\partial X_A}{\partial X_2} = 25,4 - 52,3 \cdot X_2 - 19,0 \cdot X_1 - 4,6 \cdot X_4 - 14,1 \cdot X_5$	[5.43]
$\frac{\partial X_A}{\partial X_4} = 25,4 - 33,3 \cdot X_4 - 4,6 \cdot X_2$	[5.44]
$\frac{\partial X_A}{\partial X_5} = 9,9 - 13,6 \cdot X_5 - 12,6 \cdot X_1 - 14,1 \cdot X_2$	[5.45]
<i>y su solución óptima:</i>	
$x_{1,opt} = 0,23, \quad x_{2,opt} = 0,28, \quad x_{4,opt} = 0,72, \quad x_{5,opt} = 0,23$	
$x_{1,opt} = 0,31, \quad x_{2,opt} = 0,31, \quad x_{4,opt} = 0,72, \quad x_5 = 0$	
<u>MINERALIZACIÓN:</u>	
$\frac{\partial \sigma}{\partial X_1} = 17,1 - 32,8 \cdot X_1 - 17,7 \cdot X_2 - 10,7 \cdot X_4 - 13,5 \cdot X_5$	[5.46]
$\frac{\partial \sigma}{\partial X_2} = 19,0 - 25,2 \cdot X_2 - 17,7 \cdot X_1 - 6,6 \cdot X_5$	[5.47]
$\frac{\partial \sigma}{\partial X_4} = 14,9 - 16,2 \cdot X_4 - 10,7 \cdot X_1$	[5.48]
$\frac{\partial \sigma}{\partial X_5} = 5,4 - 10 \cdot X_5 - 13,5 \cdot X_1 - 6,6 \cdot X_2$	[5.49]
<i>y su solución óptima:</i>	
$x_{1,opt} = 0,36, \quad x_{2,opt} = 0,82, \quad x_{4,opt} = 0,68, \quad x_{5,opt} = -1,2$	
$x_{1,opt} = -0,45, \quad x_{2,opt} = 1,06, \quad x_{4,opt} = 1,20, \quad x_5 = 0$	
<u>SELECTIVIDAD A HQ y BQ:</u>	
$\frac{S_{HQ+BQ}}{\partial X_1} = -14,7 \cdot X_1 + 14,7 \cdot X_1^2 + 15,9 \cdot X_2 + 9,4 \cdot X_4 + 11,7 \cdot X_5$	[5.50]
$\frac{S_{HQ+BQ}}{\partial X_2} = 15,8 \cdot X_2 + 11,0 \cdot X_2^2 + 15,9 \cdot X_1 + 6,5 \cdot X_5$	[5.51]
$\frac{S_{HQ+BQ}}{\partial X_4} = -12,3 \cdot X_4 + 6,9 \cdot X_4^2 + 9,4 \cdot X_1$	[5.52]
$\frac{S_{HQ+BQ}}{\partial X_5} = -4,6 \cdot X_5 + 1,7 \cdot X_5^2 + 11,7 \cdot X_1 + 6,5 \cdot X_2$	[5.53]
<i>y su solución óptima:</i>	
$x_{1,opt} = 0,24, \quad x_{2,opt} = 0,87, \quad x_{4,opt} = 0,72, \quad x_{5,opt} = -1,1$	
$x_{1,opt} = -0,44, \quad x_{2,opt} = 1,04, \quad x_{4,opt} = 1,19, \quad x_5 = 0$	

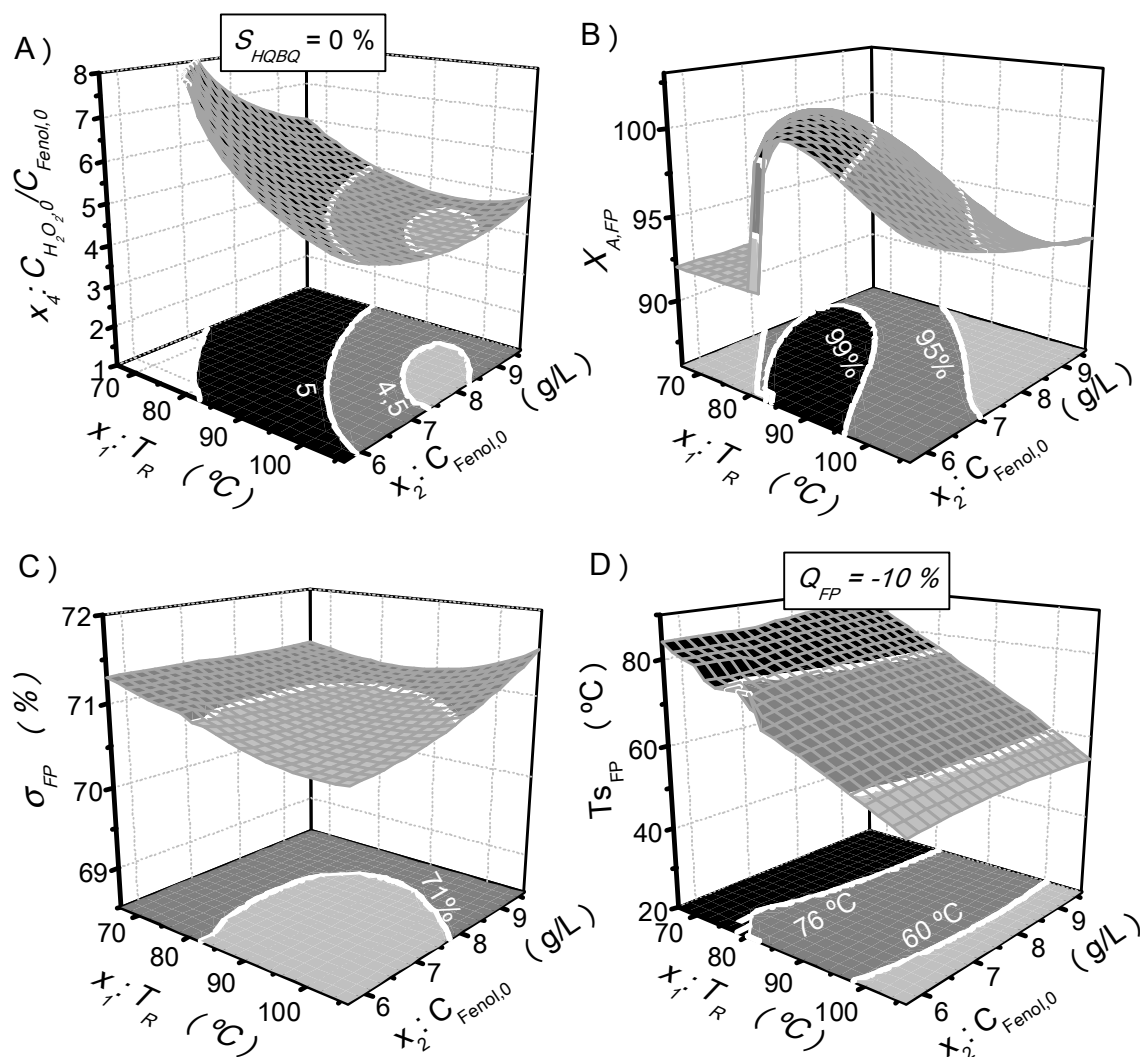


Figura 5-16. Superficies de respuesta de los valores de x_4 que garantizan una concentración nula de aromáticos al final del proceso (A), conversión de fenol (B) y mineralización (C) en esas condiciones de x_4 , y valores de x_3 (T_s) que aseguran la autotermicidad del proceso.

El mismo proceso ha sido realizado con un valor de x_5 (concentración de catalizador) superior, concretamente el valor óptimo obtenido mediante la resolución de las derivadas parciales de la conversión de fenol, ya que parece más lógico ($x_{5,opt.} = 0,23$). Las conversiones de fenol obtenidas y la mineralización son mayores, pero el criterio inicial requiere una mayor dosis de peróxido de hidrógeno y las exigencias en la extracción del calor, *i.e.*, el valor de T_s , es similar.

La Figura 5-17 muestra los mapas de contorno de las superficies de respuesta para $x_5 = 0$ (A) y $x_5 = 0,23$ (B) solapados para una mejor lectura de las condiciones del proceso necesarias para lograr los requisitos anteriormente mencionados. La zona sombreada en gris opaco indica los valores de la relación

entre la concentración inicial de peróxido de hidrógeno y fenol que se escapan al dominio experimental del diseño estadístico ($x_4 > 0,79$; $H/C > 8$) y que, por tanto, la exactitud de los valores de las respuestas en esos intervalos es inferior. Como se puede apreciar en la gráfica A, es posible obtener conversiones de fenol superiores al 99 % (zona con líneas inclinadas) en condiciones autotérmicas, tal que se recupere calor de reacción de forma que la corriente caliente a la salida del intercambiador de calor sea de 70 °C a 76 °C. Esto se consigue con temperaturas de reacción comprendidas entre 65 y 95 °C, concentraciones iniciales de fenol de 6 a 8,5 g/L, una dosis de peróxido de hidrógeno superior a la estequiométrica ($H/C \approx 6$) y con una concentración de catalizador de 5 g/L. A partir de los resultados recogidos en la segunda gráfica (B), se observa cómo se puede alcanzar una mineralización superior al 73 % en condiciones autotérmicas para una T_s similar al anterior, un tiempo espacial de $\tau = 2,3 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$ ($x_5 = 0,23$) y con el resto de condiciones oscilando en el mismo intervalo de valores.

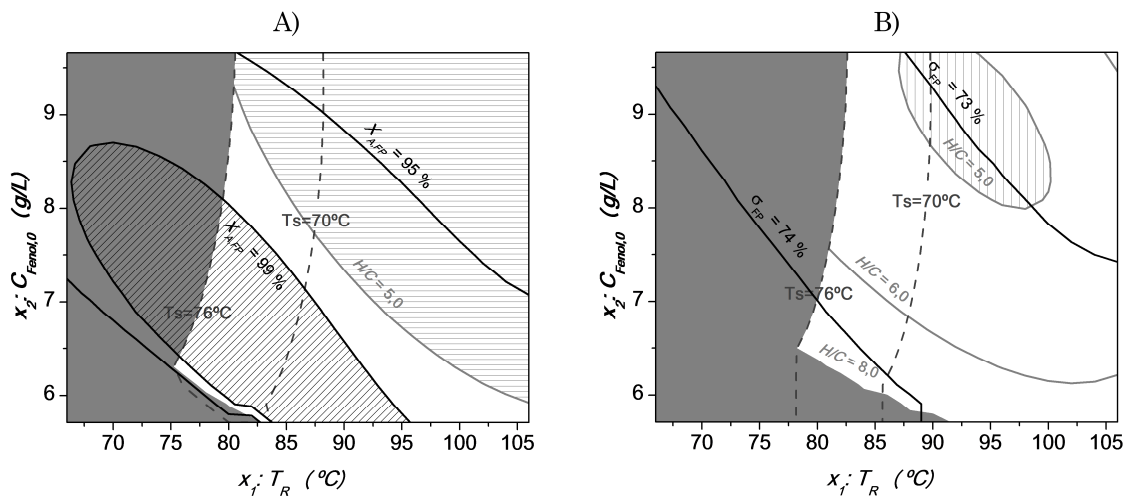


Figura 5-17. Mapa de contorno de x_3 (T_s), x_4 (H/C) y la conversión de fenol conseguida (X) en esas condiciones en función de x_1 y x_2 para $x_5 = 0$ (A); y mineralización para $x_5 = 0,23$ (B).

Con el fin de determinar las conversiones obtenidas en las citadas condiciones se realizó la simulación del proceso en las condiciones $x_1 = -0,13$ ($T_R = 85$ °C), $x_2 = 0,19$ ($C_F = 6,5$), $x_3 = 1,36$ ($T_s = 70$ °C), $x_4 = 0,29$ ($H/C = 6$) y $x_5 = 0,23$; ($\tau = 2,3 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$). En esta simulación se planteó el esquema de proceso mostrado en la Figura 5-18. De esta forma la temperatura de reacción inicial del proceso es

una variable dependiente de otros factores, como son el calor intercambiado. Se fijaron pues el resto de condiciones de operación y los resultados obtenidos fueron:

1. Conversión de fenol del 99,99 %.
 2. Mineralización de 73 %.
 3. Concentración de HQ y BQ inferior a 0,01 mg/L.
 4. Temperatura de reacción inicial (T_2) de 88,6 °C.
 5. Calor generado en reacción suficiente para calentar la corriente de entrada al sistema de 25 a 88,6 °C y que el proceso sea capaz de autoabastecerse de energía.
 6. Fracción vapor de la corriente 4 inferior al 3 %.
 7. Composición molar de la corriente 5: CO₂ = 92 %; O₂ = 5 %; H₂O = 3 %.
- El peróxido de hidrógeno y el resto de especies orgánicas no alcanzan una composición molar de 0,0002 %.

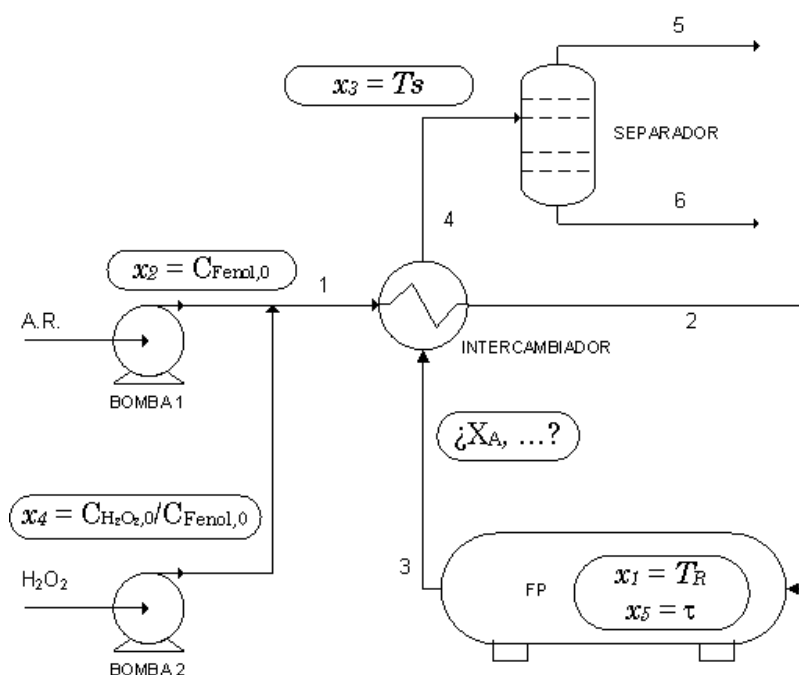


Figura 5-18. Diagrama de flujo del proceso CWPO con un reactor de FP, los principales factores que intervienen en el proceso y el número asignado a cada corriente.

El óptimo alcanzado matemáticamente ha sido conseguido para una concentración inicial de fenol determinada. No obstante, esta concentración en un proceso de tratamiento real viene predeterminado aguas arriba de un proceso y no

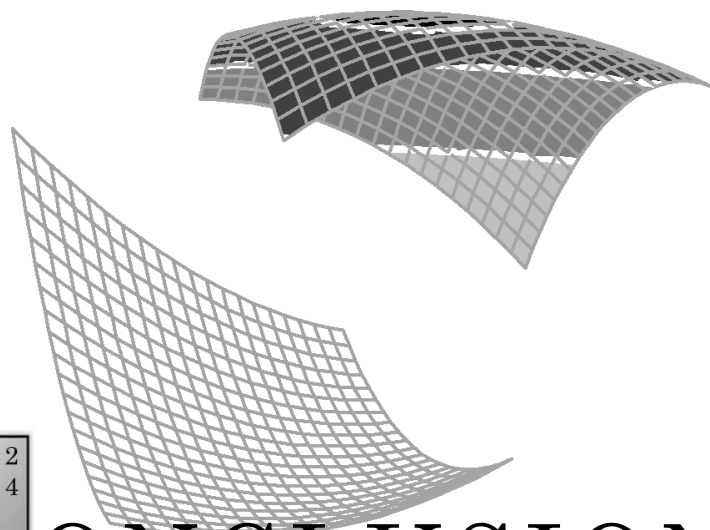
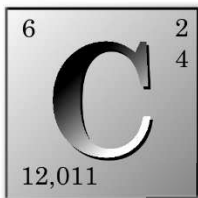
es una variable que pueda manipularse. La Tabla 5-17 recoge el valor máximo de las condiciones de operación óptimas obtenidas mediante la resolución de las derivadas parciales y el cálculo de x_3 para dichas condiciones óptimas y diferentes valores de x_2 , *i.e.*, de concentraciones iniciales de fenol. Los valores de T_s , presentados han sido determinados para un caudal de calor necesario en el sistema de 0 (autotérmico exacto, $T_{s,0\%}$) y en un escenario más cauteloso ($Q_{FP} = -10\% \rightarrow T_{s,-10\%}$). Como puede apreciarse, con concentración inicial de fenol baja ($C_{Fenol,0} = 1-2$ g/L), no es posible alcanzar condiciones autotérmicas. Los valores de T_s presentados entre paréntesis se deben a que se escapan del dominio experimental del *DoE* y pueden resultar inexactos. Con concentraciones superiores a las citadas, el sistema puede operar en condiciones autotérmicas con conversiones de fenol y una mineralización óptima en temperaturas comprendidas entre 100 y 120 °C, una relación inicial entre el peróxido de hidrógeno y el fenol superior a 7,2 g/g y un tiempo espacial comprendido entre 1,7 a 2,8 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$. Conforme mayor es la concentración inicial de fenol, se puede observar que menos exigentes son las condiciones que requiere el proceso para alcanzar las mejores conversiones en condiciones autotérmicas.

Tabla 5-17. Condiciones óptimas calculadas para diferentes concentraciones iniciales de fenol y temperatura necesaria de la corriente caliente a la salida del intercambiador (T_s) para asegurar las condiciones autotérmicas del proceso.

C_F (g/L)	T_R (°C)	H/C (g/g)	τ ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$)	$X_{A,FP}$ (%)	σ_{FP} (%)	$S_{HQBQ,FP}$ (%)	$T_{S,0\%}$ (°C)	$T_{S,-10\%}$ (°C)
1	125	7,89	3,3	85	51	15,7	-	-
2	123	7,81	3,1	92	57	11,3	(8)	(2)
3	120	7,72	3,0	98	62	7,4	(24)	(22)
4	117	7,64	2,8	100	66	4,0	35	32
5	114	7,55	2,6	100	69	1,2	42	40
6	111	7,47	2,4	100	72	0	48	47
7	110	7,38	2,3	100	74	0	52	50
8	108	7,29	2,1	100	75	0	55	53
9	106	7,21	1,9	100	75	0	57	55
10	104	7,16	1,8	100	76	0	57	56

Se recomienda, por tanto, el empleo de estas condiciones de operación (Tabla 5-17) para el tratamiento de efluentes contaminados por fenol con concentraciones superiores a 3 g/L, con el de garantizar el “régimen autotérmico” del proceso, *i.e.*, de

que el sistema sea capaz de autoabastecerse energéticamente recuperando el calor del reactor mediante el empleo de un intercambiador de calor.



ONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El trabajo de investigación realizado en esta Tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes conclusiones:

Relacionadas con la CWPO de fenol en presencia de negro de humo:

- i. El catalizador empleado es activo en el proceso CWPO de fenol a alta temperatura (90-130 °C con 2,5-10 g_{cat}/L) y mantiene una elevada eficacia en el consumo de peróxido de hidrógeno.
- ii. El esquema de reacción obtenido para el proceso CWPO de fenol en presencia del catalizador A-NH (activado tras un primer uso) considera los siguientes intermedios: HQ, RS, CTL, BQ, MALE, FUM, MALO, OXA, ACE y FORM; asignando la concentración de COT no identificado, a la generación de un producto de condensación (P.C.) similar al descrito por otros autores en AOPs, como Zazo *et al.* [259]. El esquema final propuesto es:

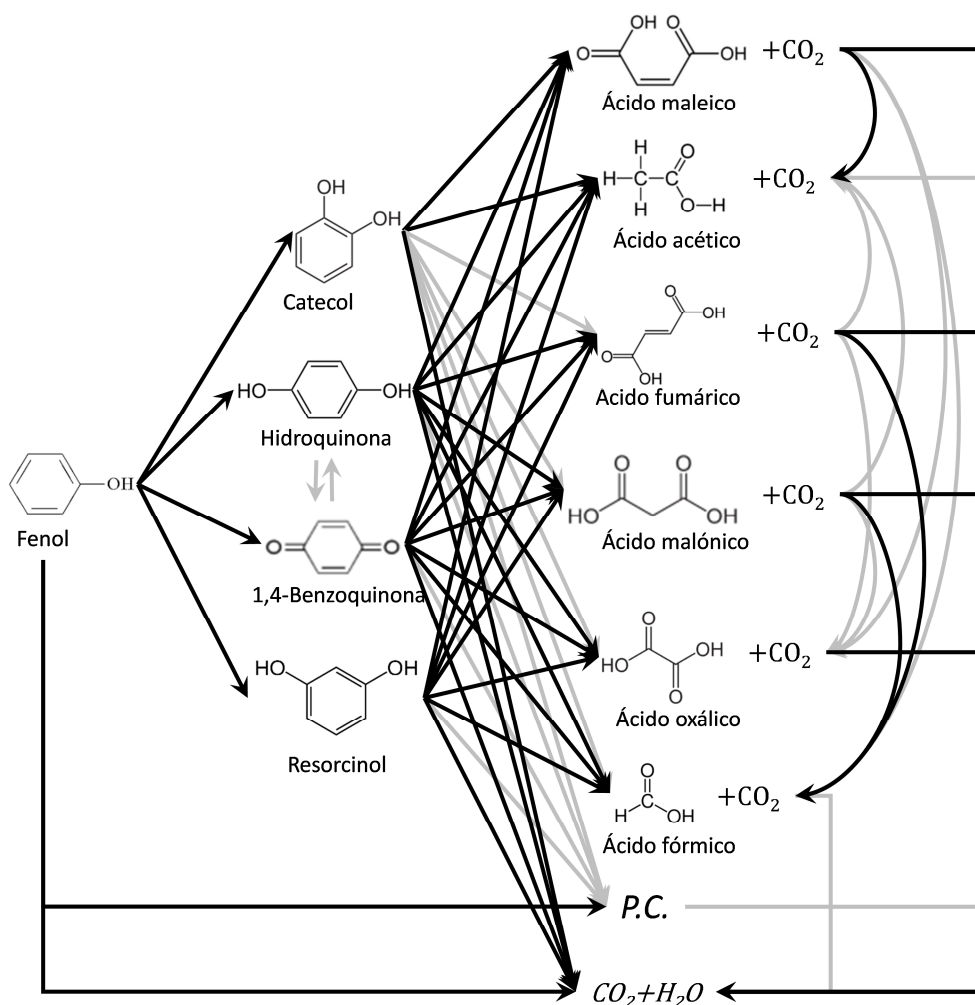


Figura 3-27 (en la página 3-136). Esquema de la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno con todas las rutas de oxidación contempladas (flechas grises y negras) y la ruta que el modelo cinético sigue (sólo flechas negras).

- iii. Las velocidades de aparición y desaparición de las especies implicadas en la oxidación de fenol con A-NH se ajustan adecuadamente a un modelo cinético potencial, para cada una de las reacciones elementales propuestas. El modelo cinético obtenido se encuentra recogido en la siguiente tabla:

Tabla 3-14. PARTE 1 (en la página 3-137). Velocidades de producción y consumo de peróxido de hidrógeno, fenol e intermedios y productos de su oxidación involucrados en el proceso CWPO de fenol con A-NH (A representa al fenol, las concentraciones se expresan en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

COMPUESTO	Ec.
$-\frac{d[H_2O_2]}{[W] \cdot dt} = 131,7 \cdot \exp\left(\frac{-43}{R \cdot T}\right) \cdot [H_2O_2]^2$	[3.63]
$-\frac{d[A]}{[W] \cdot dt} = 21,0 \cdot \exp\left(\frac{-35}{R \cdot T}\right) \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$	[3.64]
$\frac{d[HQ]}{[W] \cdot dt} = \left[0,030 \cdot k_A \cdot [A] - 2,4E5 \cdot \exp\left(\frac{-66}{R \cdot T}\right) \cdot [HQ]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.65]
$\frac{d[RS]}{[W] \cdot dt} = \left[0,081 \cdot k_A \cdot [A] - 1700 \cdot \exp\left(\frac{-48}{R \cdot T}\right) \cdot [RS]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.66]
$\frac{d[CTL]}{[W] \cdot dt} = \left[0,095 \cdot k_A \cdot [A] - 6,7E8 \cdot \exp\left(\frac{-86}{R \cdot T}\right) \cdot [CTL]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.67]
$\frac{d[BQ]}{[W] \cdot dt} = \left[0,344 \cdot k_A \cdot [A] - 3,6E6 \cdot \exp\left(\frac{-70}{R \cdot T}\right) \cdot [BQ]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.68]
$\frac{d[MALE]}{[W] \cdot dt} = \left[(0,0019 \cdot k_A \cdot [A] + 0,186 \cdot k_{CTL} \cdot [CTL]) - 1,0E9 \cdot \exp\left(\frac{-91}{R \cdot T}\right) \cdot [MALE]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.69]
$\frac{d[FUM]}{[W] \cdot dt} = \left[\begin{aligned} &(0,0006 \cdot k_A \cdot [A] + 0,0191 \cdot k_{HQ} \cdot [HQ] + 0,0033 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + 0,0001 \cdot k_{BQ} \cdot [BQ]) \\ &- 1,3E10 \cdot \exp\left(\frac{-102}{R \cdot T}\right) \cdot [FUM] \end{aligned}\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.70]
$\frac{d[MALO]}{[W] \cdot dt} = \left[\begin{aligned} &(0,0026 \cdot k_A \cdot [A] + 0,0232 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + 0,0273 \cdot k_{BQ} \cdot [BQ]) \\ &- 200 \cdot \exp\left(\frac{-41}{R \cdot T}\right) \cdot [MALO] \end{aligned}\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.71]
$\frac{d[OXA]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0945 \cdot k_{RS} \cdot [RS] - 2,4E5 \cdot \exp\left(\frac{-66}{R \cdot T}\right) \cdot [OXA]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.72]
$\frac{d[ACE]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0075 \cdot k_A \cdot [A] + 0,163 \cdot k_{HQ} \cdot [HQ] + 0,0232 \cdot k_{CTL} \cdot [CTL] + 0,399 \cdot k_{MALE} \cdot [MALE]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.73]
$\frac{d[FORM]}{[W] \cdot dt} = \left[0,0089 \cdot k_A \cdot [A] + 0,143 \cdot k_{RS} \cdot [RS] + k_{MALO} \cdot [MALO] + k_{FUM} \cdot [FUM]\right] \cdot [H_2O_2]$	[3.74]
$\frac{d[P.C.]}{[W] \cdot dt} = 0,246 \cdot k_A \cdot [A] \cdot [H_2O_2]$	[3.75]

- iv. Las velocidades de formación de dióxido de carbono, desaparición del COT y DTeO pueden ser descritas mediante un “*lumping*” de reacciones que da lugar al siguiente modelo:

Tabla 3-14. PARTE 2 (en la página 3-137) y DTeO. Velocidades de producción y consumo de peróxido de hidrógeno, fenol e intermedios y productos de su oxidación involucrados en el proceso CWPO de fenol con A-NH (A representa al fenol, las concentraciones se expresan en mol/L y las energías de activación en kJ/mol).

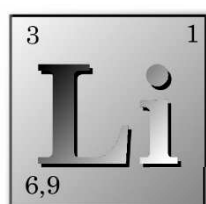
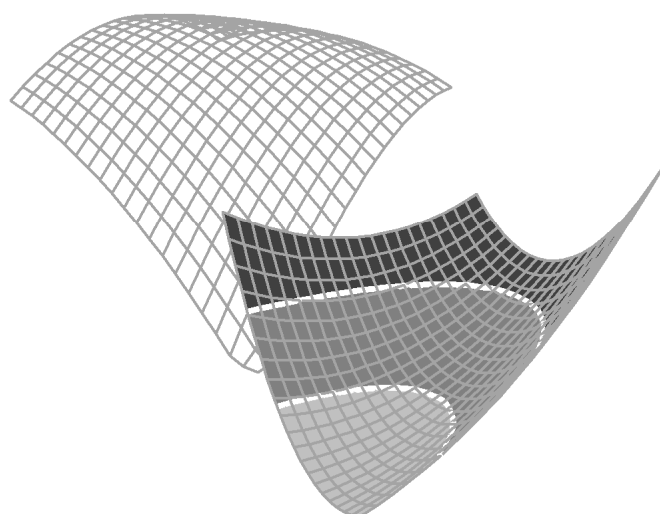
COMPUESTO	Ec.
$[CO_2] \cong [COT]_0 - [COT] = [COT]_0 - [COT_A] - [COT_B]$	[3.76]
$-\frac{d[COT_A]}{[W] \cdot dt} = 9170 \cdot \exp\left(\frac{-2}{R \cdot T}\right) \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2]$	[3.77]
$\frac{d[COT_B]}{[W] \cdot dt} = k_{COT_A} \cdot [COT_A] \cdot [H_2O_2] - 587 \cdot \exp\left(\frac{-52}{R \cdot T}\right) \cdot [COT_B] \cdot [H_2O_2]$	[3.78]
$-\frac{d[DTeO]}{[W] \cdot dt} = 262 \cdot \exp\left(\frac{-43}{R \cdot T}\right) \cdot [DTeO]^2$	[3.103]

Relacionadas con la CWPO de compuestos fenólicos en presencia de negros de humo dopados:

- v. El dopaje del negro de humo comercial con urea, piridina, ácido fosfórico y ácido bórico, permite aumentar la actividad del catalizador.
- vi. El contenido y fortaleza de los centros ácidos de los catalizadores dopados aumenta su actividad en los procesos CWPO.
- vii. El modelo cinético propuesto para el negro de humo A-NH permite describir el proceso con catalizadores de negro de humo dopados. El valor de las constantes cinéticas obtenidas aumenta, respecto al A-NH hasta 6, 3, 2 y 7 veces más en la desaparición de peróxido de hidrógeno, fenol, COT y dihidroxibencenos, respectivamente.
- viii. El catalizador H₃BO₃-NHD se ha caracterizado por una alta actividad y estabilidad en el proceso CWPO, de forma que fue capaz de catalizar en usos sucesivos con la misma actividad.

Relacionadas con la simulación y optimización mediante *DoE* del proceso *CWPO* de fenol en presencia de negros de humo:

- ix. La evolución del sistema hacia una energía libre de Gibbs mínima, pone de manifiesto que la oxidación de la carga orgánica de un agua residual se encuentra favorecida, frente a la descomposición del peróxido de hidrógeno a oxígeno.
- x. El porcentaje molar evaporado de las especies orgánicas implicadas en el proceso es relativamente bajo, alcanzando un 3% para el ácido acético y un máximo de 0,5 % con el resto a 130 °C y 4 bar. Aunque el volumen formado de COV es bajo, se recomienda considerar la necesidad de tratar el efluente gaseoso del proceso, ya sea mediante su condensación y recirculación o mediante procesos de adsorción o combustión.
- xi. El diseño *DM* a tres factores ha sido capaz de reproducir mejor los resultados obtenidos en simulación, que los diseños *BBD* o *PA* (procedente de la proyección geométrica a tres factores de estos dos diseños con otra orientación).
- xii. Es posible alcanzar conversiones de fenol superiores a 99 %, concentraciones próximas a 0 mg/L de HQ y BQ y mantener la temperatura de reacción con el calor de la oxidación, al menos, cuando se opera con un reactor de tipo flujo pistón, una concentración inicial de fenol superior a 2 g/L, temperaturas de reacción superiores a 100 °C, tiempo espacial de $2 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}_{\text{Fenol}}^{-1}$ y una dosis de peróxido de hidrógeno inicial por encima de la cantidad estequiométrica (aproximadamente con un incremento del 40 %).



LISTA DE

REFERENCIAS,

TABLAS Y FIGURAS

LISTA DE REFERENCIAS

1. **Perspectivas del Medio Ambiente Mundial GEO 4**, PNUMA. 2007
2. **Aqueduct metadata document. AQUEDUCT GLOBAL MAPS 2.1**, WRI; Gassert, F.L., Matt; Luck, Matt; Reig, Paul; Shiao, Tien. 2015
3. **UNEP 2006 Annual Report**, Programme), U.U.N.E. 2007
4. **Water for a sustainable world**, UNESCO, W. 2015
5. **Charting Our Water Future. Economic frameworks to inform decision-making**, Group), W.W.R. 2009
6. Shiklomanov, I. *International Hydrological Programme Database*, <http://webworld.unesco.org/water/ihp/db/shiklomanov/>. Disponible en.
7. Programs, I. *USCB (United States Census Bureau)*, http://www.census.gov/population/international/data/worldpop/table_population.php. Disponible en.
8. **World Population Prospects: The 2012 Revision**, <http://esa.un.org/wpp/Affairs>), U.U.N.D.o.E.a.S. 2013
9. **The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water under Uncertainty and Risk**, Programme), W.W.W.A. 2012
10. **World Water Day 2011: Water and urbanization. Water for Cities: Responding to the urban challenge. Final Report**, Programme), U.-H.U.N.H.S. 2011
11. **The United Nations World Water Development Report 2014: Water and Energy**, Programme), W.W.W.A. 2014
12. **World Energy Outlook 2015**, Agency), I.I.E. 2015
13. Rodríguez Fernández-Alba, A.L.G., Pedro; Rosal García, Roberto; Dorado Valiño; Miriam; Villar Fernández, Susana; M. Sanz García, Juana, *Informe vt. TRATAMIENTOS AVANZADOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES*. 2006.
14. UNESCO, W., *Facing the challenges. Case studies and indicators*. 2015.

15. Hancock, F.E., *Catalytic strategies for industrial water re-use*. Catalysis Today, **1999**. 53: p. 3-9.
16. Glaze, W.H., J.W. Kang, and D.H. Chapin, *THE CHEMISTRY OF WATER-TREATMENT PROCESSES INVOLVING OZONE, HYDROGEN-PEROXIDE AND ULTRAVIOLET-RADIATION*. Ozone-Science & Engineering, **1987**. 9: p. 335-352.
17. Munter, R., *Advanced Oxidation Processes – current status and prospects*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., **2001**. 50: p. 59-80.
18. Bigda, R.J., *Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment*. Chemical Engineering Progress, **1995**. 91: p. 62-66.
19. Perathoner, S. and G. Centi, *Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams*. Topics in Catalysis, **2005**. 33: p. 207-224.
20. Mantzavinos, D., *Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment*. Catalysis Today, **1999**. 53: p. 93-106.
21. Santos, A., et al., *Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase*. Applied Catalysis B: Environmental, **2002**. 39: p. 97-113.
22. Pintar, A., *Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents*. Catalysis Today, **2003**. 77: p. 451-465.
23. Oller, I., S. Malato, and J.A. Sanchez-Perez, *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review*. Sci Total Environ, **2011**. 409: p. 4141-66.
24. Matatov-Meytal, Y.I., *Catalytic Abatement of Water Pollutants*. Ind. Eng. Chem. Res., **1998**. 37: p. 309-326.
25. Andreozzi, R., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today, **1999**. 53: p. 51-59.
26. de Heredia, J.J.B.D., J.R.; Peres, J.A., *Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada. Estimación de costes*. Ingeniería Química, **2002**. 386: p. 142-146.
27. Busca, G., et al., *Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments*. J Hazard Mater, **2008**. 160: p. 265-88.
28. Quintanilla, A., Domínguez, C.M., *Aplicación de materiales carbonosos en Procesos de Oxidación Húmeda Catalítica con Peróxido de Hidrógeno. Carbon-based materials for Catalytic Wet Peroxide Oxidation Processes*. Boletín del Grupo Español del Carbón, **2014**. 31: p. 2-7.
29. Ovejero, G., *Wet Peroxide Oxidation of Phenolic Solutions over Different Iron-Containing Zeolitic Materials*. Ind. Eng. Chem. Res., **2001**. 40: p. 3921-3928.
30. Sotelo, J.L., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over a LaTi_{1-x}Cu_xO₃ perovskite catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, **2004**. 47: p. 281-294.
31. Melero, J.A., et al., *Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated Fe₂O₃-SiO₂ amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton-like processes*. Microporous and Mesoporous Materials, **2004**. 74: p. 11-21.
32. Calleja, G., et al., *Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol*. Water Res, **2005**. 39: p. 1741-50.
33. Melero, J.A., et al., *Nanocomposite of crystalline Fe₂O₃ and CuO particles and mesostructured SBA-15 silica as an active catalyst for wet peroxide oxidation processes*. Catalysis Communications, **2006**. 7: p. 478-483.

34. Martínez, F., et al., *Influence of preoxidizing treatments on the preparation of iron-containing activated carbons for catalytic wet peroxide oxidation of phenol*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2012**. 87: p. 880-886.
35. Melero, J.A., et al., *Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, **2007**. 131: p. 245-256.
36. Domínguez, C.M., et al., *Treatment of real winery wastewater by wet oxidation at mild temperature*. Separation and Purification Technology, **2014**. 129: p. 121-128.
37. Gomes, H.T., et al., *Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation*. Catalysis Today, **2010**. 151: p. 153-158.
38. Türgay, O., et al., *The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation*. Separation and Purification Technology, **2011**. 79: p. 26-33.
39. Ribeiro, R.S., et al., *Activated carbon xerogels for the removal of the anionic azo dyes Orange II and Chromotrope 2R by adsorption and catalytic wet peroxide oxidation*. Chemical Engineering Journal, **2012**. 195-196: p. 112-121.
40. Al-Dahhan, J.G.a.M., *Catalytic Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over Pillared Clay Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., **2003**. 42: p. 2450-2460.
41. Taran, O.P., et al., *Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant*. Applied Catalysis B: Environmental, **2013**. 140-141: p. 506-515.
42. Carriazo, J.G., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays*. Applied Clay Science, **2003**. 22: p. 303-308.
43. Guo, J., *Catalytic Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over Pillared Clay Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., **2003**. 42: p. 2450-2460.
44. Dantas, T.L.P., et al., *Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon*. Chemical Engineering Journal, **2006**. 118: p. 77-82.
45. Duarte, F., F.J. Maldonado-Hódar, and L.M. Madeira, *Influence of the characteristics of carbon materials on their behaviour as heterogeneous Fenton catalysts for the elimination of the azo dye Orange II from aqueous solutions*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 103: p. 109-115.
46. Karthikeyan, S., et al., *Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes*. Desalination, **2011**. 281: p. 438-445.
47. Galeano, L.A., M.Á. Vicente, and A. Gil, *Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst*. Chemical Engineering Journal, **2011**. 178: p. 146-153.
48. Melero, J.A., et al., *Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater*. Water Res., **2009**. 43: p. 4010-8.
49. Bautista, P., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts*. Catalysis Today, **2010**. 151: p. 148-152.
50. Bautista, P., et al., *Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/gamma-Al₂O₃ catalyst*. Water Sci Technol, **2010**. 61: p. 1631-6.
51. Pariente, M.I., et al., *Treatment of an agrochemical wastewater by integration of heterogeneous catalytic wet hydrogen peroxide oxidation and*

- rotating biological contactors*. Chemical Engineering Journal, **2013**. 226: p. 409-415.
52. De Rosa, S., *Chemical Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater Using a Metal-Organic Framework Catalyst*. J. Agric. Food Chem., **2005**. 53: p. 8306-8309.
53. Azabou, S., et al., *A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining wet hydrogen peroxide catalytic oxidation and biological techniques*. J Hazard Mater, **2010**. 183: p. 62-9.
54. Martins, R.C., *Fenton's Depuration of Weathered Olive Mill Wastewaters over a Fe-Ce-O Solid Catalyst*. Ind. Eng. Chem. Res., **2010**. 49: p. 9043-9051.
55. Zhou, G., et al., *Fenton-like degradation of Methylene Blue using paper mill sludge-derived magnetically separable heterogeneous catalyst: Characterization and mechanism*. J Environ Sci (China), **2015**. 35: p. 20-6.
56. Jordan, W., et al., *Phenol*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
57. **Priority substances list assessment report. Phenol**, Act, C.E.P. **1999**
58. Aguado, J., *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Colección de Ciencias Experimentales. 2012.
59. Liou, R.M., et al., *Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution*. Chemosphere, **2005**. 59: p. 117-25.
60. Liou, R.M., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of p-nitrophenol by Fe (III) supported on resin*. Water Sci Technol, **2010**. 62: p. 1879-87.
61. Castro, I.U., et al., *Synthesis of polymer-supported copper complexes and their evaluation in catalytic phenol oxidation*. Catalysis Today, **2010**. 157: p. 66-70.
62. Castro, I.U., et al., *Heterogenization of copper catalyst for the oxidation of phenol, a common contaminant in industrial wastewater*. Environmental Progress & Sustainable Energy, **2013**. 32: p. 269-278.
63. Granato, T., F. Testa, and R. Olivo, *Catalytic activity of HKUST-1 coated on ceramic foam*. Microporous and Mesoporous Materials, **2012**. 153: p. 236-246.
64. Messele, S.A., et al., *Zero-valent iron supported on nitrogen-containing activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 154-155: p. 329-338.
65. Zazo, J.A., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, **2006**. 65: p. 261-268.
66. Quintanilla, A., et al., *Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst*. J Hazard Mater, **2007**. 146: p. 582-8.
67. Rey, A., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface*. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**. 86: p. 69-77.
68. Inchaurredo, N.S., et al., *Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol at moderate temperature using a high-load supported copper catalyst*. Chemical Engineering Journal, **2012**. 198-199: p. 426-434.
69. Munoz, M., et al., *A ferromagnetic γ -alumina-supported iron catalyst for CWPO. Application to chlorophenols*. Applied Catalysis B: Environmental, **2013**. 136-137: p. 218-224.
70. Martínez, F. and J.A. Melero, *Treatment of Phenolic Effluents by Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 Extruded Catalyst in a Fixed-Bed Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., **2007**. 46: p. 4396-4405.

71. Botas, J.A., et al., *Assessment of Fe₂O₃/SiO₂ catalysts for the continuous treatment of phenol aqueous solutions in a fixed bed reactor*. *Catalysis Today*, **2010**. 149: p. 334-340.
72. Centi, G., *Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts*. *Catalysis Today*, **2000**. 55: p. 61-69.
73. Pestunova, O.P., *Detoxication of water containing 1,1-dimethylhydrazine by catalytic oxidation with dioxygen and hydrogen peroxide over Cu- and Fe-containing catalysts*. *Catalysis Today*, **2002**. 75: p. 219-225.
74. Jiang, S., et al., *Stability and deactivation of Fe-ZSM-5 zeolite catalyst for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor*. *RSC Adv.*, **2015**. 5: p. 41269-41277.
75. Yan, Y., et al., *Preparation of novel Fe-ZSM-5 zeolite membrane catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor*. *Chemical Engineering Journal*, **2015**. 259: p. 243-251.
76. Yan, Y., S. Jiang, and H. Zhang, *Efficient catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-ZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor*. *Separation and Purification Technology*, **2014**. 133: p. 365-374.
77. Barrault, J., *Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**. 27: p. L225-L230.
78. Barrault, J., *Catalytic Wet Peroxide Oxidation over mixed (Al-Fe) Pillared Clays*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2000**. 130: p. 749-754.
79. Catrinescu, C., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite*. *Water Res*, **2003**. 37: p. 1154-1160.
80. Molina, C.B., et al., *A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation*. *Chemical Engineering Journal*, **2006**. 118: p. 29-35.
81. Massa, P., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenolic solutions over Fe₂O₃/CeO₂ and WO₃/CeO₂ catalyst systems*. *Catalysis Communications*, **2008**. 9: p. 1533-1538.
82. Massa, P., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems*. *J Hazard Mater*, **2011**. 190: p. 1068-73.
83. Chang, Z., et al., *Cu-Ce-O mixed oxides from Ce-containing layered double hydroxide precursors: Controllable preparation and catalytic performance*. *Journal of Solid State Chemistry*, **2011**. 184: p. 3232-3239.
84. Han, Y.-f., *Removing Organic Compounds from Aqueous Medium via Wet Peroxidation by Gold Catalysts*. *Environ Sci Technol.*, **2008**. 42: p. 908-912.
85. Zhao, B., et al., *Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of H-acid in aqueous solution with TiO₂-CeO₂ and Fe/TiO₂-CeO₂ catalysts*. *Desalination*, **2011**. 268: p. 55-59.
86. Lopes, R.J.G., M.L.N. Perdigoto, and R.M. Quinta-Ferreira, *Tailored investigation and characterization of heterogeneous {Mn,Cu}/TiO₂ catalysts embedded within a ceria-based framework for the wet peroxide oxidation of hazardous pollutants*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**. 117-118: p. 292-301.
87. Srikhaow, A. and S.M. Smith, *Preparation of Cu₂(OH)₃NO₃/ZnO, a novel catalyst for methyl orange oxidation under ambient conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**. 130-131: p. 84-92.
88. Baldrian, P., et al., *Synthesis of zirconia-immobilized copper chelates for catalytic decomposition of hydrogen peroxide and the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Chemosphere*, **2008**. 72: p. 1721-6.

89. Banković, P., et al., *Toluene Degradation in Water Using Al/Fe-Pillared Clay Catalysts*. Chinese Journal of Catalysis, **2009**. 30: p. 14-18.
90. Banković, P., et al., *Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions*. Applied Clay Science, **2012**. 58: p. 73-78.
91. Catrinescu, C., D. Arsene, and C. Teodosiu, *Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 101: p. 451-460.
92. Carriazo, J., et al., *Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity*. Catalysis Today, **2005**. 107-108: p. 126-132.
93. Carriazo, J.G., R. Molina, and S. Moreno, *A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite*. Applied Catalysis A: General, **2008**. 334: p. 168-172.
94. Caudo, S., et al., *Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**. 70: p. 437-446.
95. Galeano, L.A., et al., *Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors*. Applied Catalysis B: Environmental, **2012**. 111-112: p. 527-535.
96. Guélou, E., et al., *Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron*. Applied Catalysis B: Environmental, **2003**. 44: p. 1-8.
97. Herney-Ramirez, J., et al., *Degradation of Acid Orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: Kinetic study with the Fermi's equation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 101: p. 197-205.
98. Khankhasaeva, S.T., S.V. Badmaeva, and E.T. Dashinamzhilova, *Preparation, characterization and catalytic application of Fe- and Fe/Al-pillared clays in the catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol*, in *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, Proceedings of the 4th International Feza Conference*, A. Gedeon, P. Massiani, and F. Babonneau, Editors. 2008. p. 1311-1314.
99. Martínez T, L.M., et al., *Deposition of Al-Fe pillared bentonites and gold supported Al-Fe pillared bentonites on metallic monoliths for catalytic oxidation reactions*. Applied Catalysis A: General, **2009**. 364: p. 166-173.
100. Molina, C.B., et al., *Integrated CWPO and Biological Treatment for the Removal of 4-Chlorophenol From Water*. Separation Science and Technology, **2010**. 45: p. 1595-1602.
101. Najjar, W., et al., *Oxidation intermediates and reaction pathways of wet hydrogen peroxide oxidation of p-coumaric acid over (Al-Fe)PILC catalyst*, in *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, Proceedings of the 4th International Feza Conference*, A. Gedeon, P. Massiani, and F. Babonneau, Editors. 2008. p. 1063-1068.
102. Ramirez, J.H., et al., *Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**. 71: p. 44-56.
103. Sanabria, N., et al., *Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction*. Catalysis Today, **2008**. 133-135: p. 530-533.

104. Sanabria, N.R., R. Molina, and S. Moreno, *Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al-Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium*. *Catalysis Letters*, **2009**. 130: p. 664-671.
105. Sanabria, N.R., et al., *Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites*. *Applied Clay Science*, **2010**. 47: p. 283-289.
106. Achma, R.B., et al., *Copper-supported pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol*. *Applied Catalysis A: General*, **2008**. 349: p. 20-28.
107. Ben Achma, R., et al., *Synthesis of stable Cu-supported pillared clays for wet tyrosol oxidation with H₂O₂*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2012**. 73: p. 1524-1529.
108. Kim, S.C., et al., *Catalytic wet oxidation of dyehouse effluents with Cu/Al₂O₃ and Cu-Al pillared clay*, in *Science and Technology in Catalysis 2002*, M. Anpo, M. Onaka, and H. Yamashita, Editors. 2003. p. 355-358.
109. Kim, S.C. and D.K. Lee, *Effects of Cu on the catalytic wet peroxide oxidation of reactive dye solutions with Al-Cu pillared clays*, in *Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials, Pts a - C*, E. VanSteen, M. Claeys, and L.H. Callanan, Editors. 2004. p. 2958-2965.
110. Valkaj, K.M., A. Katovic, and S. Zrnecvic, *Investigation of the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over different types of Cu/ZSM-5 catalyst*. *J Hazard Mater*, **2007**. 144: p. 663-7.
111. Bolova, E., et al., *Fe Containing ZSM-5 Zeolite as Catalyst for Wet Peroxide Oxidation of Orange II*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **2011**. 9.
112. Fajerwerg, K., et al., *Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: The key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM-5*. *Water Science and Technology*, **1997**. 35: p. 103-110.
113. Fajerwerg, K., et al., *Dependency on some operating parameters during wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide with Fe-ZSM-5 zeolite*. *Environmental Technology*, **2000**. 21: p. 337-344.
114. Dökkancı, M., et al., *Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**. 95: p. 270-278.
115. Gonzalez-Olmos, R., et al., *Fe-zeolites as catalysts for chemical oxidation of MTBE in water with H₂O₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2009**. 89: p. 356-364.
116. Lázár, K., et al., *Comparison of Fe-ALPILC and Fe-ZSM-5 catalysts used for degradation of methomyl*. *Hyperfine Interactions*, **2009**. 192: p. 23-29.
117. Najjar, W., et al., *Synthesis of Fe-zeolites and Fe-PILC samples and their activity in wet hydrogen peroxide oxidation of p-coumaric acid*, in *Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications, Pts a and B*, J. Cejka, N. Zilkova, and P. Nachtigall, Editors. 2005. p. 2009-2016.
118. Kuznetsova, E.V., et al., *Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**. 51: p. 165-170.
119. Phu, N.H., *Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**. 34: p. 267-275.
120. Stolyarova, I.V., et al., *Relationship between the catalytic behavior of FeZSM-5 zeolites in oxidative degradation of dyes and the nature of their active centers*. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2007**. 80: p. 746-753.

121. Prihod'ko, R., et al., *Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide oxidation. Degradation of Rodamine G dye*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 104: p. 201-210.
122. Valkaj, K.M., A. Katović, and S. Zrnčević, *Catalytic Properties of Cu/13X Zeolite Based Catalyst in Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2011**. 50: p. 4390-4397.
123. Rodríguez, A., *Heterogeneous Fenton Catalyst Supports Screening for Mono Azo Dye Degradation in Contaminated Wastewaters*. Ind. Eng. Chem. Res., **2010**. 49: p. 498-505.
124. Rodríguez, A.O.G., *Heterogeneous Fenton Catalyst Supports Screening for Mono Azo Dye Degradation in Contaminated Wastewaters*. Ind. Eng. Chem. Res., **2010**. 49: p. 498-505.
125. Aravindhana, R., et al., *Wet oxidation of acid brown dye by hydrogen peroxide using heterogeneous catalyst Mn-salen-Y zeolite: a potential catalyst*. J Hazard Mater, **2006**. 138: p. 152-9.
126. Larachi, F., *Wet Oxidation of Acetic Acid by H₂O₂ Catalyzed by Transition Metal-Exchanged NaY Zeolites*. J. Chem. Technol. Biotechnol., **1998**. 73: p. 127-130.
127. Fathima, N.N., et al., *Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: a heterogeneous catalytic approach*. Chemosphere, **2008**. 70: p. 1146-51.
128. Neamu, M., C. Catrinescu, and A. Kettrup, *Effect of dealumination of iron(III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide*. Applied Catalysis B: Environmental, **2004**. 51: p. 149-157.
129. Neamtu, M., *Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL*. Applied Catalysis B: Environmental, **2004**. 48: p. 287-294.
130. Kondru, A.K., P. Kumar, and S. Chand, *Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst*. J Hazard Mater, **2009**. 166: p. 342-7.
131. Zrnčević, S., *CWPO: An Environmental Solution for Pollutant Removal from Wastewater*. Ind. Eng. Chem. Res., **2005**. 44: p. 6110-6114.
132. Karolina Maduna Valkaj, O.W., Karmen Margeta, Teresa Granato, Andrea Katoviæ, Stanka Zrnèevi, *Phenol oxidation with hydrogen peroxide using Cu/ZSM5 and Cu/Y5 catalysts*. Polish Journal of Chemical Technology, **2011**. 13: p. 28-36.
133. Adam, F., J.-T. Wong, and E.-P. Ng, *Fast catalytic oxidation of phenol over iron modified zeolite L nanocrystals*. Chemical Engineering Journal, **2013**. 214: p. 63-67.
134. Bayat, M., M. Sohrabi, and S.J. Royaei, *Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using Fe/clinoptilolite*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2012**. 18: p. 957-962.
135. Cuzzola, A., *A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂*. Applied Catalysis B: Environmental, **2002**. 36: p. 231-237.
136. He, F., *Photochemically enhanced degradation of phenol using heterogeneous Fenton-type catalysts*. Journal of Environmental Sciences, **2003**. 15: p. 351-355.
137. Huang, C.-P. and Y.-H. Huang, *Comparison of catalytic decomposition of hydrogen peroxide and catalytic degradation of phenol by immobilized iron oxides*. Applied Catalysis A: General, **2008**. 346: p. 140-148.

138. Adam, F., J. Andas, and I.A. Rahman, *A study on the oxidation of phenol by heterogeneous iron silica catalyst*. Chemical Engineering Journal, **2010**. 165: p. 658-667.
139. Satishkumar, G., et al., *Fe/SiO₂ heterogeneous Fenton catalyst for continuous catalytic wet peroxide oxidation prepared in situ by grafting of iron released from LaFeO₃*. Applied Catalysis B: Environmental, **2013**. 138-139: p. 276-284.
140. Chaliha, S. and K.G. Bhattacharyya, *Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41*. Chemical Engineering Journal, **2008**. 139: p. 575-588.
141. Chaliha, S., K.G. Bhattacharyya, and P. Paul, *Catalytic Destruction of 4-Chlorophenol in Water*. CLEAN - Soil, Air, Water, **2008**. 36: p. 488-497.
142. Parvulescu, V., *Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons*. Catalysis Today, **2001**. 69: p. 315-322.
143. Crowther, N., *Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2003**. 46: p. 293-305.
144. Gokulakrishnan, N., *Catalytic Wet Peroxide Oxidation Technique for the Removal of Decontaminating Agents Ethylenediaminetetraacetic Acid and Oxalic Acid from Aqueous Solution Using Efficient Fenton Type Fe-MCM-41 Mesoporous Materials*. Ind. Eng. Chem. Res., **2009**. 48: p. 1556-1561.
145. Wu, D., et al., *Removing dye rhodamine B from aqueous medium via wet peroxidation with V-MCM-41 and H₂O₂*. Water Sci Technol, **2009**. 59: p. 565-71.
146. Xiang, L., et al., *Properties of iron-based mesoporous silica for the CWPO of phenol: a comparison between impregnation and co-condensation routes*. J Hazard Mater, **2009**. 172: p. 1175-84.
147. Han, Y.-F., et al., *Preparation of nanosized Mn₃O₄/SBA-15 catalyst for complete oxidation of low concentration EtOH in aqueous solution with H₂O₂*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**. 76: p. 227-234.
148. Pariente, M.I., et al., *Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of a petrochemical wastewater*. Water Sci Technol, **2010**. 61: p. 1829-36.
149. Mayani, S.V., V.J. Mayani, and S.W. Kim, *Catalytic Oxidation of Phenol Analogues in Aqueous Medium Over Fe/SBA-15*. Bulletin of the Korean Chemical Society, **2012**. 33: p. 3009-3016.
150. Zhong, X., et al., *Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: Effect on the activity for the CWPO of phenol reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, **2012**. 121-122: p. 123-134.
151. Subbaramaiah, V., V.C. Srivastava, and I.D. Mall, *Catalytic Activity of Cu/SBA-15 for Peroxidation of Pyridine Bearing Wastewater at Atmospheric Condition*. AIChE Journal, **2013**. 59: p. 2577-2586.
152. Subbaramaiah, V., V.C. Srivastava, and I.D. Mall, *Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15*. J Hazard Mater, **2013**. 248-249: p. 355-63.
153. Subbaramaiah, V., V.C. Srivastava, and I.D. Mall, *Optimization of Reaction Parameters and Kinetic Modeling of Catalytic Wet Peroxidation of Picoline by Cu/SBA-15*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2013**. 52: p. 9021-9029.
154. Yang, X.-j., et al., *The generation of hydroxyl radicals by hydrogen peroxide decomposition on FeOCl/SBA-15 catalysts for phenol degradation*. AIChE Journal, **2015**. 61: p. 166-176.

155. Martínez, F., *Catalytic wet peroxidation of phenol in a fixed bed reactor*. Water Sci Technol, **2007**. 55: p. 75-81.
156. Alhayek, N., J.P. Eymery, and M. Dore, *Catalytic-oxidation of phenols with hydrogen-peroxide - structural study by mossbauer-spectroscopy of the catalysts Fe/Al₂O₃ and Fe-Cu/Al₂O₃*. Water Research, **1985**. 19: p. 657-666.
157. Alhayek, N. and M. Dore, *Oxidation of phenols in water by hydrogen-peroxide on alumine supported iron*. Water Research, **1990**. 24: p. 973-982.
158. Bradu, C., et al., *Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃*. Applied Catalysis B: Environmental, **2010**. 96: p. 548-556.
159. Zhang, Y., et al., *Regeneration of CuZnOx/gamma-Al₂O₃ as a Heterogeneous Catalyst in CWPO Process*, in *Fundamental of Chemical Engineering, Pts 1-3*, Z. Cao, et al., Editors. 2011. p. 1437-1441.
160. Bautista, P., et al., *Highly stable Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst for catalytic wet peroxide oxidation*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2011**. 86: p. 497-504.
161. Inchaurredo, N., et al., *Strategies for enhanced CWPO of phenol solutions*. Applied Catalysis B: Environmental, **2012**. 111-112: p. 641-648.
162. Inchaurredo, N., P. Haure, and J. Font, *Nanofiltration of partial oxidation products and copper from catalyzed wet peroxidation of phenol*. Desalination, **2013**. 315: p. 76-82.
163. Zazo, J.A., et al., *Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO*. Catalysis Today, **2009**. 143: p. 341-346.
164. Zazo, J.A., et al., *Highly stable Fe on activated carbon catalysts for CWPO upon FeCl₃ activation of lignin from black liquors*. Catalysis Today, **2012**. 187: p. 115-121.
165. Liu, X., et al., *Performance of Fe/AC catalyst prepared from demineralized pine bark particles in a microwave reactor*. Chemical Engineering Journal, **2012**. 193-194: p. 187-195.
166. Yang, Y., et al., *Phenol Degradation by Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation on Fe/Active Carbon Catalyst*, in *Materials Science and Information Technology, Pts 1-8*, C.S. Zhang, Editor. 2012. p. 147-152.
167. Liou, R.M. and S.H. Chen, *CuO impregnated activated carbon for catalytic wet peroxide oxidation of phenol*. J Hazard Mater, **2009**. 172: p. 498-506.
168. Britto, J.M., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon*. Catalysis Today, **2008**. 133-135: p. 582-587.
169. Domínguez, C.M., et al., *Kinetics of wet peroxide oxidation of phenol with a gold/activated carbon catalyst*. Chemical Engineering Journal, **2014**. 253: p. 486-492.
170. Ramirez, J.H., et al., *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**. 75: p. 312-323.
171. Duarte, F., et al., *Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels*. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**. 85: p. 139-147.
172. Liu, W., et al., *Magnetically Separable Fe₃O₄ Nanoparticles-Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Catalytic Wet Hydrogen Peroxide Oxidation*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, **2013**. 23: p. 907-916.

173. Lu, W., et al., *Oxidative removal of 4-nitrophenol using activated carbon fiber and hydrogen peroxide to enhance reactivity of metallophthalocyanine*. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**. 87: p. 146-151.
174. Navalon, S., et al., *Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient Fenton catalyst*. Angew Chem Int Ed Engl, **2010**. 49: p. 8403-7.
175. Martin, R., et al., *Influence of the preparation procedure on the catalytic activity of gold supported on diamond nanoparticles for phenol peroxidation*. Chemistry, **2011**. 17: p. 9494-502.
176. Martín, R., et al., *Optimized water treatment by combining catalytic Fenton reaction using diamond supported gold and biological degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 103: p. 246-252.
177. Fajerweg, K. and H. Debellefontaine, *Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, **1996**. 10: p. L229-L235.
178. Li, J., et al., *Synthesis of highly ordered Fe-containing mesoporous carbon materials using soft templating routes*. Microporous and Mesoporous Materials, **2010**. 128: p. 144-149.
179. Pinho, M.T., et al., *Carbon nanotubes as catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of highly concentrated phenol solutions: towards process intensification*. Applied Catalysis B: Environmental, **2015**. 165: p. 706-714.
180. Rusevova, K., et al., *LaFeO₃ and BiFeO₃ perovskites as nanocatalysts for contaminant degradation in heterogeneous Fenton-like reactions*. Chemical Engineering Journal, **2014**. 239: p. 322-331.
181. Liotta, L.F., et al., *Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity*. J Hazard Mater, **2009**. 162: p. 588-606.
182. Granato, T., et al., *Cu-silicalite-1 catalyst for the wet hydrogen peroxide oxidation of phenol*. Journal of Porous Materials, **2008**. 16: p. 227-232.
183. Huang, K., et al., *Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of simulated phenol wastewater by copper metal-organic frameworks*. RSC Adv., **2015**. 5: p. 32795-32803.
184. Huang, K., et al., *Copper hydroxyl sulfate as a heterogeneous catalyst for the catalytic wet peroxide oxidation of phenol*. RSC Adv., **2015**. 5: p. 8455-8462.
185. Zhang, L.H. and F. Li, *Cu-Zn-(Mn)-(Fe)-Al Layered Double Hydroxides and Their Mixed Metal Oxides: Physicochemical and Catalytic Properties in Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Phenol*. Ind. Eng. Chem. Res., **2010**. 49: p. 5959-5968.
186. Barrault, J., *Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays*. Applied Catalysis B: Environmental, **1998**. 15: p. 269-274.
187. Mnasri-Ghnimi, S. and N. Frini-Srasra, *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Ce-Zr-modified clays: Effect of the pillaring method*. Korean Journal of Chemical Engineering, **2014**. 32: p. 68-73.
188. Ferentz, M., et al., *Fixed-bed catalytic wet peroxide oxidation of phenol with titania and Au/titania catalysts in dark*. Catalysis Today, **2015**. 241: p. 63-72.
189. Wu, X., et al., *Facile one-pot synthesis of mesoporous heteropolyacids-silica hybrid for catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of phenol*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2014**. 72: p. 663-667.
190. Rokhina, E.V., E. Repo, and J. Virkutyte, *Comparative kinetic analysis of silent and ultrasound-assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol*. Ultrason Sonochem, **2010**. 17: p. 541-6.

191. Koilraj, P. and K. Srinivasan, *ZnAl Layered Double Hydroxides As Potential Molybdate Sorbents and Valorize the Exchanged Sorbent for Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2013**. 52: p. 7373-7381.
192. Kong, L., et al., *Active Coordinatively Unsaturated Manganese Monoxide-Containing Mesoporous Carbon Catalyst in Wet Peroxide Oxidation*. ACS Catalysis, **2012**. 2: p. 2577-2586.
193. Domínguez, C.M., et al., *Graphite and carbon black materials as catalysts for wet peroxide oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 144: p. 599-606.
194. Rey, A., et al., *Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide*. Applied Catalysis A: General, **2011**. 402: p. 146-155.
195. Domínguez, C.M., *Catalizadores basados en materiales carbonosos para procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno*. 2013, Universidad Autónoma de Madrid.
196. Kimura, M. and I. Miyamoto, *Discovery of the Activated-Carbon Radical AC⁺ and the Novel Oxidation-Reactions Comprising the AC/AC⁺ Cycle as a Catalyst in an Aqueous Solution*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **1994**. 67: p. 2357-2360.
197. Santos, V.P., et al., *Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons*. J Hazard Mater, **2009**. 162: p. 736-42.
198. Lücking, F., *Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution*. Wat. Res., **1998**. 32: p. 2607-2614.
199. Oliveira, L.C.A., et al., *The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition*. Carbon, **2004**. 42: p. 2279-2284.
200. Georgi, A. and F.-D. Kopinke, *Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes*. Applied Catalysis B: Environmental, **2005**. 58: p. 9-18.
201. Boehm, H.P., *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*. Carbon, **1994**. 32: p. 759-769.
202. Leon, C., et al., *Evidence for the protonation of basal-plane sites on carbon*. Carbon, **1992**. 30: p. 797-811.
203. Domínguez, C.M., et al., *The use of cyclic voltammetry to assess the activity of carbon materials for hydrogen peroxide decomposition*. Carbon, **2013**. 60: p. 76-83.
204. Kang, N., *Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols*. Chemosphere, **2002**. 47: p. 915-924.
205. Kusic, H., et al., *Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: a kinetic study*. J Hazard Mater, **2006**. 136: p. 632-44.
206. Pontes, R.F., et al., *A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process*. J Hazard Mater, **2010**. 176: p. 402-13.
207. Pakuła, M., *Chemical and Electrochemical Studies of Interactions between Iron(III) Ions and an Activated Carbon Surface*. Langmuir, **1998**. 14: p. 3082-3089.
208. Rey, A., *Role of the Activated Carbon Surface on Catalytic Wet Peroxide Oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res., **2008**. 47: p. 8166-8174.
209. Taran, O., et al., *Influence of the morphology and the surface chemistry of carbons on their catalytic performances in the catalytic wet peroxide*

- oxidation of organic contaminants*. Applied Catalysis A: General, **2010**. 387: p. 55-66.
210. Aguinaco, A., et al., *Decomposition of hydrogen peroxide in the presence of activated carbons with different characteristics*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2011**. 86: p. 595-600.
211. Khalil, L.B., *Decomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2001**. 76: p. 1132-1140.
212. Huang, H.-H., et al., *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons*. Chemosphere, **2003**. 51: p. 935-943.
213. Gonçalves, A.G., et al., *Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts*. Carbon, **2010**. 48: p. 4369-4381.
214. Liu, Z.-Q., et al., *Influence of different heat treatments on the surface properties and catalytic performance of carbon nanotube in ozonation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2010**. 101: p. 74-80.
215. Liu, Z.-Q., et al., *Effect of ozonation pretreatment on the surface properties and catalytic activity of multi-walled carbon nanotube*. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**. 92: p. 301-306.
216. Sánchez-Polo, M. and J. Rivera-Utrilla, *Effect of the ozone-carbon reaction on the catalytic activity of activated carbon during the degradation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid with ozone*. Carbon, **2003**. 41: p. 303-307.
217. Dhaouadi, A. and N. Adhoum, *Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation of paraquat in the presence of modified activated carbon*. Applied Catalysis B: Environmental, **2010**. 97: p. 227-235.
218. Gomes, H.T., et al., *The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 106: p. 390-397.
219. Soria-Sánchez, M., et al., *High efficiency of the cylindrical mesopores of MWCNTs for the catalytic wet peroxide oxidation of C.I. Reactive Red 241 dissolved in water*. Applied Catalysis B: Environmental, **2012**. 121-122: p. 182-189.
220. Gu, L., et al., *Adsorption and Fenton-like degradation of naphthalene dye intermediate on sewage sludge derived porous carbon*. J Hazard Mater, **2013**. 246-247: p. 145-53.
221. A.M., D., *Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol in a New Two-Impinging-Jets Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res., **2009**. 48: p. 10619-10626.
222. Ribeiro, R.S., et al., *Removal of 2-nitrophenol by catalytic wet peroxide oxidation using carbon materials with different morphological and chemical properties*. Applied Catalysis B: Environmental, **2013**. 140-141: p. 356-362.
223. Pestunova, O.P., *Studies on the phenol wet peroxide oxidation in the presence of solid catalysts*. Chemistry for Sustainable Development, **2003**. 11: p. 227-232.
224. Martínez, F., et al., *Chemical surface modified-activated carbon cloth for catalytic wet peroxide oxidation of phenol*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2014**. 89: p. 1182-1188.
225. Albero, J. and H. Garcia, *Doped graphenes in catalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2015**. 408: p. 296-309.
226. Sousa, J.P.S., M.F.R. Pereira, and J.L. Figueiredo, *Catalytic oxidation of NO to NO₂ on N-doped activated carbons*. Catalysis Today, **2011**. 176: p. 383-387.

227. Li, K., et al., *Catalytic removal of SO over ammonia-activated carbon fibers*. Carbon, **2001**. 39: p. 1803-1808.
228. Jansen, R.J.J., *XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon*. Carbon, **1995**. 33: p. 1021-1027.
229. Chen, P., et al., *A Nitrogen-Doped Graphene/Carbon Nanotube Nanocomposite with Synergistically Enhanced Electrochemical Activity*. Advanced materials, **2013**. 25: p. 3192-3196.
230. Ratso, S., et al., *Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media*. Carbon, **2014**. 73: p. 361-370.
231. Chen, T., et al., *Nitrogen-doped carbon nanotube composite fiber with a core-sheath structure for novel electrodes*. Adv Mater, **2011**. 23: p. 4620-5.
232. Wang, S., D. Yu, and L. Dai, *Polyelectrolyte functionalized carbon nanotubes as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction*. J Am Chem Soc, **2011**. 133: p. 5182-5.
233. Chen, Z., et al., *Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell Applications*. The Journal of Physical Chemistry, **2009**. 113: p. 21008-21013.
234. Jiang, L. and L. Gao, *Modified carbon nanotubes: an effective way to selective attachment of gold nanoparticles*. Carbon, **2003**. 41: p. 2923-2929.
235. Sheng, Z.-H., et al., *Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis*. ACS Nano, **2011**. 5: p. 4350-4358.
236. Geng, D., et al., *High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene*. Energy & Environmental Science, **2011**. 4: p. 760.
237. Liu, Q., et al., *N-doped graphene/carbon composite as non-precious metal electrocatalyst for oxygen reduction reaction*. Electrochimica Acta, **2012**. 81: p. 313-320.
238. Zheng, B., et al., *Synthesis of nitrogen doped graphene with high electrocatalytic activity toward oxygen reduction reaction*. Electrochemistry Communications, **2013**. 28: p. 24-26.
239. Vikkisk, M., et al., *Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene in alkaline media*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 147: p. 369-376.
240. Wang, Z., et al., *Phosphorus-doped reduced graphene oxide as an electrocatalyst counter electrode in dye-sensitized solar cells*. Journal of Power Sources, **2014**. 263: p. 246-251.
241. Razmjooei, F., et al., *Enhanced electrocatalytic activity due to additional phosphorous doping in nitrogen and sulfur-doped graphene: A comprehensive study*. Carbon, **2014**. 78: p. 257-267.
242. Rocha, R.P., et al., *Nitrogen-doped graphene-based materials for advanced oxidation processes*. Catalysis Today, **2015**. 249: p. 192-198.
243. Restivo, J., et al., *Catalytic performance of heteroatom-modified carbon nanotubes in advanced oxidation processes*. Chinese Journal of Catalysis, **2014**. 35: p. 896-905.
244. Rocha, R.P., et al., *The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 147: p. 314-321.
245. Rocha, R.P., et al., *Catalytic activity and stability of multiwalled carbon nanotubes in catalytic wet air oxidation of oxalic acid: The role of the basic nature induced by the surface chemistry*. Applied Catalysis B: Environmental, **2011**. 104: p. 330-336.

246. Ayusheev, A.B., et al., *Ruthenium nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon nanofibers for the catalytic wet air oxidation of phenol*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 146: p. 177-185.
247. Yang, S., et al., *Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol*. Carbon, **2008**. 46: p. 445-452.
248. Chen, H., et al., *Biodegradability enhancement of coking wastewater by catalytic wet air oxidation using aminated activated carbon as catalyst*. Chemical Engineering Journal, **2012**. 198-199: p. 45-51.
249. Xing, L., et al., *Activated carbon-enhanced ozonation of oxalate attributed to HO oxidation in bulk solution and surface oxidation: Effects of the type and number of basic sites*. Chemical Engineering Journal, **2014**. 245: p. 71-79.
250. Cao, H., et al., *Promoting effect of nitration modification on activated carbon in the catalytic ozonation of oxalic acid*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 146: p. 169-176.
251. Dong, Z., et al., *Hydrodechlorination and further hydrogenation of 4-chlorophenol to cyclohexanone in water over Pd nanoparticles modified N-doped mesoporous carbon microspheres*. Chemical Engineering Journal, **2015**. 270: p. 215-222.
252. Karthikeyan, S., et al., *Three dimensional electro catalytic oxidation of aniline by boron doped mesoporous activated carbon*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2015**. 21: p. 942-950.
253. Quintanilla, A., et al., *Supported gold nanoparticle catalysts for wet peroxide oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2012**. 111-112: p. 81-89.
254. Domínguez, C.M., et al., *Highly efficient application of activated carbon as catalyst for wet peroxide oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2013**. 140-141: p. 663-670.
255. Zazo, J.A., et al., *Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study*. Water Res, **2009**. 43: p. 4063-9.
256. Inchaurrondo, N., E. Contreras, and P. Haure, *Catalyst reutilization in phenol homogeneous cupro-Fenton oxidation*. Chemical Engineering Journal, **2014**. 251: p. 146-157.
257. Esplugas, S., *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research, **2002**. 36: p. 1034-1042.
258. Hanna, K., T. Kone, and C. Ruby, *Fenton-like oxidation and mineralization of phenol using synthetic Fe(II)-Fe(III) green rusts*. Environ Sci Pollut Res Int, **2010**. 17: p. 124-34.
259. Zazo, J.A., et al., *Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent*. Environ. Sci. Technol., **2005**. 39: p. 9295-9302.
260. Bach, A., H. Shemer, and R. Semiat, *Kinetics of phenol mineralization by Fenton-like oxidation*. Desalination, **2010**. 264: p. 188-192.
261. Zazo, J.A., et al., *Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature*. Ind. Eng. Chem. Res., **2011**. 50: p. 866-870.
262. Tolman, C.A., et al., *The Destruction of Toxic Aqueous Organic Compounds by H₂O₂/Fe⁺⁺/UV/O₂, in The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, D.H.R. Barton, A.E. Martell, and D.T. Sawyer, Editors. 1993, Springer US: Boston, MA. p. 57-70.
263. Plant, L.M., J., *Hydrogen peroxide: A potent force to destroy organics in wastewater*. Chemical Engineering, supl. Environmental Engineering, **1994**: p. EE16-EE20.
264. Fenton, H.J.H., *LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. Journal of the Chemical Society, Transactions, **1894**. 65: p. 899-910.

265. Walling, C., *Fenton's reagent revisited*. Accounts of Chemical Research, **1975**. 8: p. 125-131.
266. Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, **2004**. 8: p. 501-551.
267. Zimmermann, F.J., *New Waste Disposal Process*. Chem. Eng., **1958**: p. 117-120.
268. Willms, R.S., et al., *Aqueous-phase oxidation: rate enhancement studies*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1987**. 26: p. 606-612.
269. Vogel, F.H., Julien; Hug, Andreas; von Rohr, Philipp Rudolf, *Promoted oxidation of phenol in aqueous solution using molecular oxygen at mild conditions*. Environmental Progress, **1999**. 18: p. 7-13.
270. Imamura, S., *Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1999**. 38: p. 1743-1753.
271. Chen, G., L. Lei, and P.-L. Yue, *Wet Oxidation of High-Concentration Reactive Dyes*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1999**. 38: p. 1837-1843.
272. Kolaczowski, S.T., *Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design*. Chemical Engineering Journal, **1999**. 73: p. 143-160.
273. Luck, F., *Wet air oxidation: past, present and future*. Catalysis Today, **1999**. 53: p. 81-91.
274. Rhodes, C.L., *The Process Simulation Revolution: Thermophysical Property Needs and Concerns*. Journal of chemical and engineering data, **1996**. 41: p. 947-950.
275. Arlt, W., O. Spuhl, and A. Klamt, *Challenges in thermodynamics*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, **2004**. 43: p. 221-238.
276. Black, C., *Importance of thermophysical data in process simulation*. International Journal of Thermophysics, **1986**. 7: p. 987-1002.
277. Hendriks, E., et al., *Industrial Requirements for Thermodynamics and Transport Properties*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2010**. 49: p. 11131-11141.
278. O'Connell, J.P., et al., *Thermodynamic Property Modeling for Chemical Process and Product Engineering: Some Perspectives*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2009**. 48: p. 4619-4637.
279. Chemical and Material Sciences Department Research Division Rocketdyne, C., *Hydrogen Peroxide Handbook*. 1967.
280. Giguère, P.A. and I.D. Liu, *Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen peroxide vapor*. Canadian Journal of Chemistry, **1957**. 35: p. 283-293.
281. Jalali, H.M., *Simulation of degradation of the organic contaminants ethylene glycol and phenol by iron nanoparticles using the kinetic Monte Carlo method*. RSC Advances, **2014**. 4: p. 32928.
282. Guo, X., D. Minakata, and J. Crittenden, *Computer-based first-principles kinetic Monte Carlo simulation of polyethylene glycol degradation in aqueous phase UV/H₂O₂ advanced oxidation process*. Environ Sci Technol, **2014**. 48: p. 10813-20.
283. Guo, X., D. Minakata, and J. Crittenden, *On-the-Fly Kinetic Monte Carlo Simulation of Aqueous Phase Advanced Oxidation Processes*. Environ Sci Technol, **2015**. 49: p. 9230-6.

284. kasiri, M.B.A., H., *Modeling and Optimization of Heterogeneous Photo-Fenton Process with Response Surface Methodology and Artificial Neural Networks*. Environ. Sci. Technol., **2008**. 42: p. 7970-7975.
285. Elmolla, E.S., M. Chaudhuri, and M.M. Eltoukhy, *The use of artificial neural network (ANN) for modeling of COD removal from antibiotic aqueous solution by the Fenton process*. J Hazard Mater, **2010**. 179: p. 127-34.
286. Badalians Gholikandi, G., et al., *Optimizing stabilization of waste-activated sludge using Fered-Fenton process and artificial neural network modeling (KSOFM, MLP)*. Environ Sci Pollut Res Int, **2014**. 21: p. 7177-86.
287. Mustafa, Y.A., et al., *The use of artificial neural network (ANN) for the prediction and simulation of oil degradation in wastewater by AOP*. Environ Sci Pollut Res Int, **2014**. 21: p. 7530-7.
288. Frontistis, Z., et al., *Ultraviolet-activated persulfate oxidation of methyl orange: a comparison between artificial neural networks and factorial design for process modelling*. Photochem Photobiol Sci, **2015**. 14: p. 528-35.
289. Ahmadi, M., et al., *Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation*. J Hazard Mater, **2005**. 123: p. 187-95.
290. Benatti, C.T., C.R. Tavares, and T.A. Guedes, *Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology*. J Environ Manage, **2006**. 80: p. 66-74.
291. Zhang, H., et al., *Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate*. J Hazard Mater, **2009**. 161: p. 1306-12.
292. Homem, V., A. Alves, and L. Santos, *Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments*. Sci Total Environ, **2010**. 408: p. 6272-80.
293. Oliveira, R., et al., *Experimental Design of 2,4-Dichlorophenol Oxidation by Fenton's Reaction*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2006**. 45: p. 1266-1276.
294. Díaz de Tuesta, J.L., et al., *Application of high-temperature Fenton oxidation for the treatment of sulfonation plant wastewater*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2015**. 90: p. 1839-1846.
295. Bezerra, M.A., et al., *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*. Talanta, **2008**. 76: p. 965-77.
296. Ferreira, S.L., et al., *Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review*. Talanta, **2004**. 63: p. 1061-7.
297. Ferreira, S.L., et al., *Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods*. Anal Chim Acta, **2007**. 597: p. 179-86.
298. Ferreira, S.L., et al., *Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems*. J Chromatogr A, **2007**. 1158: p. 2-14.
299. Liang, Y.-z., K.-t. Fang, and Q.-s. Xu, *Uniform design and its applications in chemistry and chemical engineering*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **2001**. 58: p. 43-57.
300. Lefèvre, S., et al., *Process optimisation using the combination of simulation and experimental design approach: Application to wet air oxidation*. Chemical Engineering Research and Design, **2011**. 89: p. 1045-1055.
301. Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos*. Segunda edición ed. 2004.

302. Palasota, J.A. and S.N. Deming, *Central composite experimental designs: Applied to chemical systems*. Journal of Chemical Education, **1992**. 69: p. 560.
303. Box, G.E.P. and D.W. Behnken, *Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables*. Technometrics, **1960**. 2: p. 455-475.
304. Doehlert, D.H., *Uniform Shell Designs*. Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics), **1970**. 19: p. 231-239.
305. Lundstedt, T., et al., *Experimental design and optimization*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **1998**. 42: p. 3-40.
306. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data (Hardcover)*. 1995.
307. Faraldos, M., Goberna C., *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, C.S.d.I. Científicas, Editor. 2003.
308. Eisenberg, G., *Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, **1943**. 15: p. 327-328.
309. Diky, V., et al., *ThermoData Engine (TDE): software implementation of the dynamic data evaluation concept. 9. Extensible thermodynamic constraints for pure compounds and new model developments*. J Chem Inf Model, **2013**. 53: p. 3418-30.
310. AspenTech, *Aspen physical property system*, in *Physical property models*. 2011.
311. Howell, O.R., *A Study of the System Water-Phenol. Part I. Densities*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, **1932**. 137: p. 418-433.
312. Campbell, A.N. and A.J.R. Campbell, *Concentrations, Total and Partial Vapor Pressures, Surface Tensions and Viscosities, in the Systems Phenol—Water and Phenol—Water—4% Succinic Acid*. Journal of the American Chemical Society, **1937**. 59: p. 2481-2488.
313. Schreinemakers, F., *Vapor pressures in the system: water, acetone and phenol I*. Phys. Chem., **1902**. 39: p. 485.
314. Erichsen, L.D., E., *The reciprocal relation of solubility of alkylphenols and water*. Brennst-Chem, **1955**. 36: p. 338.
315. Scatchard, G., G.M. Kavanagh, and L.B. Ticknor, *Vapor-Liquid Equilibrium. VIII. Hydrogen Peroxide—Water Mixtures I*. Journal of the American Chemical Society, **1952**. 74: p. 3715-3720.
316. Wichterle, I., et al., *Vapor-Liquid Equilibrium of the Mixture H₂O + H₂O₂ (LB3902, EVLM 1112)*, in *Binary Liquid Systems of Nonelectrolytes. Part 2*, H.V. Kehiaian, Editor. 2008, Springer Berlin Heidelberg. p. 714-716.
317. Cosgrove, B.A. and J. Walkley, *Solubilities of gases in H₂O and 2H₂O*. Journal of Chromatography A, **1981**. 216: p. 161-167.
318. Battino, R.R., T.R.; Tominaga, T., *The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **1983**. 12: p. 163-178.
319. Tan, Z.-Q., et al., *Solubility of oxygen in aqueous sodium carbonate solution at pressures up to 10 MPa*. Fluid Phase Equilibria, **2001**. 180: p. 375-382.
320. Ji, X., X. Lu, and J. Yan, *Phase equilibria for the oxygen–water system up to elevated temperatures and pressures*. Fluid Phase Equilibria, **2004**. 222-223: p. 39-47.
321. Bamberger, A.S., G.; Maurer, G., *High-pressure (vaporliquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxidewater or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K*. Journal of Supercritical Fluids, **2000**. 17: p. 97-110.

322. Müller, G., E. Bender, and G. Maurer, *Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser bei hohen Wassergehalten im Bereich zwischen 373 und 473 Kelvin*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **1988**. 92: p. 148-160.
323. Zawisza, A. and B. Malesinska, *Solubility of carbon dioxide in liquid water and of water in gaseous carbon dioxide in the range 0.2-5 MPa and at temperatures up to 473 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, **1981**. 26: p. 388-391.
324. Shakhparonov, M.I.M., M. E., *Thermodynamic properties of solutions: vii vapor pressure of resorcin in various solvents*. Zh. Fiz. Khim. (Russian Journal of Physical Chemistry), **1953**. 27: p. 197-205.
325. Campbell, A.N., E.M. Kartzmark, and J.M.T.M. Gieskes, *VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA, DENSITIES, AND REFRACTIVITIES IN THE SYSTEM ACETIC ACID - CHLOROFORM - WATER AT 25 °C*. Canadian Journal of Chemistry, **1963**. 41: p. 407-429.
326. Freeman, J.R.W., G. M., *High temperature vapor-liquid equilibrium measurements on acetic acid/water mixtures*. AIChE Symposium Series, **1985**. 81: p. 14-25.
327. Othmer, D.F., S.J. Silvis, and A. Spiel, *Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions: Pressure Equilibrium Still for Studying Water-Acetic Acid System*. Industrial & Engineering Chemistry, **1952**. 44: p. 1864-1872.
328. Campbell, A.N. and A.J.R. Campbell, *The thermodynamics of binary liquid mixtures : formic acid and water*. Transactions of the Faraday Society, **1934**. 30: p. 1109-1114.
329. Vrevskii, M.S.G., A. A., *The dissociation of formic acid vapors and the equilibrium between its aqueous solutions and their vapors*. Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va, Chast Khim., **1927**. 59: p. 608.
330. Takagi, S., *Boiling Points of the System of Formic Acid and Water*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **1939**. 14: p. 508-509.
331. Gil'burd, M.M.M., F. B.; Pazderskii, Yu. B.; Los', V. G., *Determination of the composition of the azeotrope in the water-formic acid system at elevated pressures*. Zh. Fiz. Khim. (Russian Journal of Physical Chemistry), **1985**. 59: p. 250.
332. Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz, *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems*. AIChE Journal, **1975**. 21: p. 116-128.
333. Simonetty, J., D. Yee, and D. Tassios, *Prediction and correlation of liquid-liquid equilibria*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, **1982**. 21: p. 174-180.
334. Doll, M., et al., *Touchless Technologies for Decontamination in the Hospital: a Review of Hydrogen Peroxide and UV Devices*. Current Infectious Disease Reports, **2015**. 17: p. 1-11.
335. Klapes, N.A. and D. Vesley, *Vapor-phase hydrogen peroxide as a surface decontaminant and sterilant*. Applied and environmental microbiology, **1990**. 56: p. 503-506.
336. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, **2015**. 87: p. 1051-1069.
337. Kelemen, S.R. and H. Freund, *XPS characterization of glassy-carbon surfaces oxidized by O₂, CO₂, and HNO₃*. Energy & Fuels, **1988**. 2: p. 111-118.

338. Gardner, S.D., et al., *Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS*. Carbon, **1995**. 33: p. 587-595.
339. Barroso, A.R., *Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno*. 2010, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC).
340. Figueiredo, J.L., et al., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, **1999**. 37: p. 1379-1389.
341. Moreno-Castilla, C., M.V. López-Ramón, and F. Carrasco-Marín, *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*. Carbon, **2000**. 38: p. 1995-2001.
342. Estrade-Szwarckopf, H., *XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak*. Carbon, **2004**. 42: p. 1713-1721.
343. Desimoni, E., et al., *XPS determination of oxygen-containing functional groups on carbon-fibre surfaces and the cleaning of these surfaces*. Surface and Interface Analysis, **1990**. 15: p. 627-634.
344. Ishimaru, K., et al., *Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin*. Journal of Materials Science, **2006**. 42: p. 122-129.
345. Figueiredo, J.L. and M.F.R. Pereira, *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*. Catalysis Today, **2010**. 150: p. 2-7.
346. Burg, P., et al., *The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER methods*. Carbon, **2002**. 40: p. 1521-1531.
347. Darmstadt, H., C. Roy, and S. Kaliaguine, *ESCA characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires*. Carbon, **1994**. 32: p. 1399-1406.
348. Pliego, G., *Intensificación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales*. 2012, Universidad Autónoma de Madrid.
349. Zazo, J.A., et al., *Evolution of Ecotoxicity upon Fenton's Oxidation of Phenol in Water*. Environmental Science & Technology, **2007**. 41: p. 7164-7170.
350. Santos, A., et al., *Evolution of Toxicity upon Wet Catalytic Oxidation of Phenol*. Environmental Science & Technology, **2004**. 38: p. 133-138.
351. Poerschmann, J. and U. Trommler, *Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent--identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation*. J Chromatogr A, **2009**. 1216: p. 5570-9.
352. Pintar, A. and J. Levec, *Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. A Kinetic Investigation*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1994**. 33: p. 3070-3077.
353. Levec, J. and A. Pintar, *Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters*. Catalysis Today, **1995**. 24: p. 51-58.
354. Talinli, I. and G.K. Anderson, *Interference of Hydrogen Peroxide on the standard COD test*. Wat. Res., **1992**. 26: p. 107-110.
355. Yun Whan Kang, M.-J. Cho, and K.-Y. Hwang, *Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test*. Wat. Res., **1999**. 33: p. 1427-1251.
356. Wang, Y., et al., *Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing*. ACS Nano, **2010**. 4: p. 1790-1798.
357. Jeon, I.-Y., et al., *Formation of Large-Area Nitrogen-Doped Graphene Film Prepared from Simple Solution Casting of Edge-Selectively Functionalized*

- Graphite and Its Electrocatalytic Activity*. Chemistry of Materials, **2011**. 23: p. 3987-3992.
358. Wang, X., et al., *Ammonia-Treated Ordered Mesoporous Carbons as Catalytic Materials for Oxygen Reduction Reaction*. Chemistry of Materials, **2010**. 22: p. 2178-2180.
359. Zahoor, A., et al., *Improved electrocatalytic activity of carbon materials by nitrogen doping*. Applied Catalysis B: Environmental, **2014**. 147: p. 633-641.
360. Sidik, R.A. and A.B. Anderson, *O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory*. The Journal of Physical Chemistry B, **2006**. 110: p. 1787-1793.
361. Jaouen, F., et al., *Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?* The Journal of Physical Chemistry B, **2006**. 110: p. 5553-5558.
362. Roy, S.C., et al., *Spectroelectrochemical Study of the Role Played by Carbon Functionality in Fuel Cell Electrodes*. J. Electrochem. Soc., **1997**. 144: p. 2323-2328.
363. Lalande, G., et al., *Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells?* Electrochimica Acta, **1997**. 42: p. 1379-1388.
364. Shao, Y., et al., *Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries*. Journal of Power Sources, **2010**. 195: p. 4375-4379.
365. Kim, M.-J., et al., *Effects of Phosphorous-doping on Electrochemical Performance and Surface Chemistry of Soft Carbon Electrodes*. Bulletin of the Korean Chemical Society, **2013**. 34: p. 2029-2035.
366. Chae, J.E., et al., *Electrochemical Characterization of Phosphorous-doped Soft Carbon using Single Particle for Lithium Battery Anode*. Electrochimica Acta, **2014**. 130: p. 60-65.
367. Mou, Z., et al., *Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea*. Applied Surface Science, **2011**. 258: p. 1704-1710.
368. Zheng, Y., et al., *Nanostructured metal-free electrochemical catalysts for highly efficient oxygen reduction*. Small, **2012**. 8: p. 3550-66.
369. Shao, Y., et al., *Nitrogen-doped carbon nanostructures and their composites as catalytic materials for proton exchange membrane fuel cell*. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**. 79: p. 89-99.
370. Nasini, U.B., et al., *Phosphorous and nitrogen dual heteroatom doped mesoporous carbon synthesized via microwave method for supercapacitor application*. Journal of Power Sources, **2014**. 250: p. 257-265.
371. Dorjgotov, A., et al., *Activity and active sites of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction*. Journal of Applied Electrochemistry, **2013**. 43: p. 387-397.
372. Biddinger, E.J., D. Deak, and U.S. Ozkan, *Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures as Oxygen-Reduction Catalysts*. Topics in Catalysis, **2009**. 52: p. 1566-1574.
373. Nxumalo, E.N. and N.J. Coville, *Nitrogen Doped Carbon Nanotubes from Organometallic Compounds: A Review*. Materials, **2010**. 3: p. 2141.
374. *Libro del Web de Química del NIST. Base de Datos de Referencia Estándar del NIST*. Último acceso: **2015**; Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

375. Guerrero-Pérez, M.O., et al., *Lignocellulosic-derived mesoporous materials: An answer to manufacturing non-expensive catalysts useful for the biorefinery processes*. *Catalysis Today*, **2012**. 195: p. 155-161.
376. Valero-Romero, M.J., et al., *Carbon materials as template for the preparation of mixed oxides with controlled morphology and porous structure*. *Catalysis Today*, **2014**. 227: p. 233-241.
377. Paraknowitsch, J.P., et al., *Nitrogen- and phosphorus-co-doped carbons with tunable enhanced surface areas promoted by the doping additives*. *Chem Commun (Camb)*, **2013**. 49: p. 1208-10.
378. Iijima, Y. and T. Tazawa, *Application of total reflection X-ray photoelectron spectroscopy to boron and phosphorus on Si wafer surface measurement*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **2004**. 59: p. 1273-1276.
379. Rosas, J.M., et al., *Preparation of Different Carbon Materials by Thermochemical Conversion of Lignin*. *Frontiers in Materials*, **2014**. 1.
380. Sheng, Z.-H., et al., *Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells*. *J. Mater. Chem.*, **2012**. 22: p. 390-395.
381. Baik, S. and J.W. Lee, *Effect of boron–nitrogen bonding on oxygen reduction reaction activity of BN Co-doped activated porous carbons*. *RSC Adv.*, **2015**. 5: p. 24661-24669.
382. Wu, T., et al., *Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid*. *New Journal of Chemistry*, **2012**. 36: p. 1385.
383. van Dommele, S., K.P. de Jong, and J.H. Bitter, *Activity of Nitrogen Containing Carbon Nanotubes in Base Catalyzed Knoevenagel Condensation*. *Topics in Catalysis*, **2009**. 52: p. 1575-1583.
384. van Dommele, S., K.P. de Jong, and J.H. Bitter, *Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts*. *Chemical Communications*, **2006**: p. 4859.
385. Chizari, K. and U. Sundararaj, *The effects of catalyst on the morphology and physicochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotubes*. *Materials Letters*, **2014**. 116: p. 289-292.
386. Faba, L., et al., *Preparation of nitrogen-containing carbon nanotubes and study of their performance as basic catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **2013**. 458: p. 155-161.
387. Santos, A., et al., *Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media*. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**. 65: p. 269-281.
388. Ribeiro, R.S., et al., *Graphene-based materials for the catalytic wet peroxide oxidation of highly concentrated 4-nitrophenol solutions*. *Catalysis Today*, **2015**. 249: p. 204-212.
389. Goi, A., M. Trapido, and T. Tuhkanen, *A study of toxicity, biodegradability, and some by-products of ozonised nitrophenols*. *Advances in Environmental Research*, **2004**. 8: p. 303-311.
390. Rocha, R.P., et al., *Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes*. *Catalysis Today*, **2015**. 241: p. 73-79.
391. Cuadrado, M., *Trabajo Fin de Master: Análisis Energético y Económico de una Unidad de Oxidación Húmeda*, in *Sección departamental de Ingeniería Química*. 2015.
392. Tokumura, M., et al., *Chemical absorption process for degradation of VOC gas using heterogeneous gas–liquid photocatalytic oxidation: Toluene degradation by photo-Fenton reaction*. *Chemosphere*, **2008**. 73: p. 768-775.

393. Campaña, A.M.G., et al., *Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs*. *Analytica Chimica Acta*, **1997**. 348: p. 237-246.
394. Zolgharnein, J., A. Shahmoradi, and J.B. Ghasemi, *Comparative study of Box-Behnken, central composite, and Doehlert matrix for multivariate optimization of Pb (II) adsorption onto Robinia tree leaves*. *Journal of Chemometrics*, **2013**. 27: p. 12-20.

LISTA DE TABLAS

TABLA 1-1. DISTRIBUCIÓN DEL CONSUMO DE AGUA EN URBANO, INDUSTRIAL Y AGRICULTURA EN EL MUNDO Y CADA CONTINENTE EN 2007 [14].	1-6
TABLA 1-2. CONCENTRACIÓN MÁXIMA ADMISIBLE (CMA) EN AGUAS RESIDUALES CONTINENTALES (A.S.C.), VALORES DE REFERENCIA (V_R) PARA AGUAS RESIDUALES (A.R.) EN EL ÁMBITO ESTATAL Y LÍMITES DE VERTIDO EN A.R. EMITIDAS EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE MADRID.	1-9
TABLA 1-3. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	1-12
TABLA 1-4. POTENCIAL DE OXIDACIÓN (PARCIALMENTE MODIFICADO DE MUNTER ET AL. [17]).	1-13
TABLA 1-5. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA [13].	1-14
TABLA 1-6. RESULTADOS EN ESTUDIOS DEDICADOS A LA CWPO DE FENOL CON DIFERENTES CATALIZADORES Y EN DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.	1-27
TABLA 1-7. RESULTADOS EN ESTUDIOS DEDICADOS A LA CWPO DE FENOL CON DIFERENTES CATALIZADORES CARBONOSOS SIN METAL, Y EN DISTINTAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	1-34
TABLA 1-8. PROCESOS ESTUDIADOS EN EL TRATAMIENTOS DE AGUAS CONTAMINADAS CON MATERIALES DE CARBONO DOPADOS CON HETEROÁTOMOS.	1-37
TABLA 1-9. ECUACIONES CINÉTICAS OBTENIDAS EN PROCESOS DE OXIDACIÓN DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO... ..	1-42
TABLA 1-10. MATRIZ DE EXPERIMENTOS DE DISEÑOS SIMÉTRICOS DE SEGUNDO ORDEN.	1-54
TABLA 1-11. DIFERENCIAS ENTRE LOS DISEÑOS DE SEGUNDO ORDEN MÁS AMPLIAMENTE UTILIZADOS.....	1-55
TABLA 1-12. NÚMERO DE EXPERIMENTOS NECESARIOS (F) EN DISEÑOS ESTADÍSTICOS SIMÉTRICOS DE SEGUNDO ORDEN Y SU EFICIENCIA TEÓRICA (F/P).....	1-56
TABLA 2-1. LISTA DE REACTIVOS EMPLEADOS EN ESTA TESIS.	2-62

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

TABLA 2-2. ABREVIATURAS UTILIZADAS PARA LOS DIFERENTES CATALIZADORES UTILIZADOS EN LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS.	2-64
TABLA 2-3. PRECURSORES EMPLEADOS EN EL DOPAJE DEL NEGRO DE HUMO.	2-65
TABLA 2-4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CARBONOSOS PREPARADOS. 2-70	
TABLA 2-5. TABLA ANOVA.	2-81
TABLA 2-6. CONTRIBUCIÓN A LA DTeO Y AL COT DEL MEDIO DE REACCIÓN DE CADA UNA DE LAS ESPECIES IDENTIFICADAS EN LA CWPO DE FENOL.	2-82
TABLA 2-7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y SU INTERVALO DE CONDICIONES DE APLICACIÓN QUE HAN SIDO UTILIZADAS EN LA PARAMETRIZACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO PARA LAS MEZCLAS BINARIAS DE CADA COMPUESTO CON AGUA (X_i = FRACCIÓN MOLAR EN LA FASE LÍQUIDA DEL COMPUESTO I).	2-86
TABLA 2-8. MODELO UNIQUAC (ECUACIÓN [2.5] Y DESARROLLO DE CADA TÉRMINO [2.6]-[2.15])	2-87
TABLA 2-9. VALOR ASIGNADO A LOS PARÁMETROS BINARIOS DE CADA COMPUESTO CON AGUA O EL QUE SE INDIQUE DEL MODELO UNIQUAC PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO CWPO DE FENOL.	2-87
TABLA 3-1. SUPERFICIE BET, PORCENTAJE DE CENTROS ÁCIDOS (C.A.) Y BÁSICOS (C.B.), PZC Y COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DE LOS MATERIALES PREPARADOS.	3-94
TABLA 3-2. PORCENTAJE ATÓMICO PARA DISTINTAS ENERGÍAS DE LIGADURA EN EL NIVEL INTERIOR C1s.	3-98
TABLA 3-3. VALORES DE LAS CONSTANTES Y DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DEL AJUSTE REALIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.	3-110
TABLA 3-4. VALORES DE LAS CONSTANTES Y DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DEL AJUSTE REALIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DE FENOL.	3-113
TABLA 3-5. VALORES DE LAS CONSTANTES Y DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DEL AJUSTE REALIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DE LOS INTERMEDIOS CÍCLICOS IDENTIFICADOS.	3-117
TABLA 3-6. SUMA CUADRÁTICA (S.C.) DEL RESULTADO DE AJUSTAR LAS ECUACIONES CINÉTICAS [3.12], [3.20] Y [3.21] A LOS DATOS EXPERIMENTALES.	3-117
TABLA 3-7. VALORES DE LAS CONSTANTES Y DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DEL AJUSTE REALIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DE LOS ÁCIDOS ORGÁNICOS DE CADENA MEDIA (J) Y CORTA (M).	3-123
TABLA 3-8. VALORES DE SELECTIVIDAD DE FENOL E INTERMEDIOS (B) A CADA ÁCIDO GENERADO (ACC,ACM) DE ACUERDO A LAS ECUACIONES [3.22] Y [3.24] TRAS EL AJUSTE REALIZADO.	3-126
TABLA 3-9. VALORES DE LAS CONSTANTES Y DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DEL AJUSTE REALIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DEL COT NO IDENTIFICADO (P.C.).	3-127
TABLA 3-10. VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS Y DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DEL AJUSTE REALIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN MEDIDA COT.	3-130
TABLA 3-11. VALORES DE SELECTIVIDAD DESDE EL FENOL COMO COMPONENTE ORIGEN.	3-132
TABLA 3-12. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DIRECTA A CO ₂ DE LAS ESPECIES NO REFRACTARIAS.	3-132
TABLA 3-13. REACCIONES DE OXIDACIÓN A PRODUCTOS DE CADENA MÁS CORTA Y EL CO ₂ GENERADO.	3-133

TABLA 3-14. VELOCIDADES DE PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO, FENOL E INTERMEDIOS Y PRODUCTOS DE SU OXIDACIÓN INVOLUCRADOS EN EL PROCESO CWPO DE FENOL CON A-NH (A REPRESENTA AL FENOL, LAS CONCENTRACIONES SE EXPRESAN EN MOL/L Y LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN EN KJ/MOL).	3-137
TABLA 3-15. REACCIONES QUE TIENEN LUGAR DURANTE EL PROCESO CWPO DEL FENOL EN PRESENCIA DE UN NEGRO DE HUMO EMPLEADO COMO CATALIZADOR.	3-140
TABLA 4-1. SUPERFICIE BET DE LAS NEGROS DE HUMO DOPADOS.	4-157
TABLA 4-2. COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DE LOS MATERIALES PREPARADOS.	4-158
TABLA 4-3. PZC Y CONTENIDO EN CENTROS ÁCIDOS Y BÁSICOS EN LOS CATALIZADORES DOPADOS.	4-160
TABLA 4-4. CANTIDAD DE ELEMENTO EN PORCENTAJE ATÓMICO (%) MEDIDO POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE RAYOS X (XPS) DE LOS MATERIALES PREPARADOS.	4-161
TABLA 4-5. PORCENTAJE ATÓMICO PARA DISTINTAS ENERGÍAS DE LIGADURA EN EL NIVEL INTERIOR C1s.	4-162
TABLA 4-6. PORCENTAJE DE LOS GRUPOS SUPERFICIALES DE NITRÓGENO, FÓSFORO Y BORO GENERADOS MEDIANTE DOPAJE ANALIZADOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE RAYOS X (XPS).	4-168
TABLA 4-7. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS CARBONES DOPADOS.	4-171
TABLA 4-8. VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS DE DESAPARICIÓN DE FENOL, PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y COT JUNTO CON EL PARÁMETRO DE REGRESIÓN R^2 DEL MODELO CINÉTICO CON LOS 7 CATALIZADORES DOPADOS.	4-197
TABLA 4-9. VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS DE DESAPARICIÓN DE LOS INTERMEDIOS CÍCLICOS DE OXIDACIÓN DE FENOL EN $L^2 \cdot MOL^{-1} \cdot S^{-1} \cdot G_{CAT}^{-1}$ CON EL PARÁMETRO DE REGRESIÓN R^2 DEL MODELO CINÉTICO OBTENIDO CON LOS 7 CATALIZADOR DOPADOS.	4-201
TABLA 4-10. VALORES DE LOS PARÁMETROS DE REGRESIÓN, ANÁLISIS DE VARIANZA Y AJUSTE DE LA REGRESIÓN REALIZADA CON LAS ECUACIONES CINÉTICAS [3.2] Y [3.5] PARA H_2O_2 Y FENOL, RESPECTIVAMENTE EN LOS ENSAYOS REALIZADOS CON LOS CATALIZADORES DOPADOS UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD Y H_3BO_3 -NHD.	4-206
TABLA 4-11. VALORES DE AJUSTE DE CADA ECUACIÓN CINÉTICA PROPUESTA PARA EL 4-NITROFENOL (4-NP), H_2O_2 Y H^+ Y 4-NITROCATECOL (4-NC) EN EL PROCESO CWPO DE 4-NP CON H_3PO_4 -NHD COMO CATALIZADOR.	4-208
TABLA 4-12. MODELO CINÉTICO SELECCIONADO EN LA CWPO DE 4-NITROFENOL (4-NP) CON H_3PO_4 -NHD COMO CATALIZADOR (LAS CONCENTRACIONES SE ENCUENTRAN EN MOL/L Y LAS ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN EN KJ/MOL). .	4-208
TABLA 5-1. CONCENTRACIÓN INICIAL DE LOS COMPUESTOS EN LA FASE LÍQUIDA TOMADA DEL ENSAYO DE CWPO REALIZADO CON EL NEGRO DE HUMO SIN DOPAR EN LAS CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, $P = 4$ BAR, $T = 130$ °C Y $C_{CAT} = 5$ G/L A UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 2H.	5-220
TABLA 5-2. PORCENTAJE MOLAR EVAPORADO DE CADA COMPUESTO IDENTIFICADO EN UNA MEZCLA INICIAL REAL DE LOS COMPUESTOS CON UN TERCIO DE VOLUMEN DE AIRE DENTRO DEL REACTOR EN LAS CONDICIONES TÍPICAMENTE ENSAYADAS EN CWPO Y EN ESTE TRABAJO.	5-221
TABLA 5-3. MATRIZ EXPERIMENTAL DEL DISEÑO ESTADÍSTICO DE DOEHLERT PARA DOS FACTORES ($k=2$) Y LAS DIFERENTES PROYECCIONES POSIBLES PARA TRES FACTORES ($k=3$) (FIGURA 5-4).	5-224
TABLA 5-4. VALOR MÍNIMO Y MÁXIMO CODIFICADO Y REAL DE LAS VARIABLES INDEPENDIENTES EN LOS DIFERENTES DOE (UNIDADES DE T, C_A Y H/A EN °C, G/L Y G/G, RESPECTIVAMENTE).	5-225

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

TABLA 5-5. MATRIZ EXPERIMENTAL DE CADA DOE Y RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANÁLISIS DE UN BALANCE DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE LOS INTERMEDIOS IDENTIFICADOS EN EL PROCESO CWPO DE FENOL (UNIDADES DE T, C _A , H/A Y S _{CO2} EN °C, G/L, G/G Y MOL _{CO2} /MOL _{FENOL} , RESPECTIVAMENTE).	5-227
TABLA 5-6. VALOR DE LOS COEFICIENTES SIGNIFICATIVOS DEL MODELO CUADRÁTICO AJUSTADO A LOS RESULTADOS DE LAS RESPUESTAS CONVERSIÓN DE FENOL (X _A) Y SELECTIVIDAD A CO ₂ (S _{CO2} EN MOL CO ₂ POR MOL DE FENOL) CON SU ERROR TÍPICO Y SU PROBABILIDAD.	5-228
TABLA 5-7. ANOVA Y COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN AJUSTADO (R ² _{AJUST.}) DE LOS AJUSTES MATEMÁTICOS REALIZADOS A UNA ECUACIÓN CUADRÁTICA DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN EN LAS TRES MATRICES EXPERIMENTALES Y PARA LAS DOS RESPUESTAS.	5-229
TABLA 5-8. COEFICIENTES DE LOS MODELOS CUADRÁTICOS AJUSTADOS A LA CONVERSIÓN DEL FENOL (X _A) PARA CADA MATRIZ EXPERIMENTAL PROPUESTA Y AJUSTANDO TODOS LOS DATOS OBTENIDOS (MODELO TOTAL).	5-233
TABLA 5-9. REACCIONES DE OXIDACIÓN INDIVIDUALES DE CADA ESPECIE ORGÁNICA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.	5-238
TABLA 5-10. CARACTERÍSTICAS DE LAS CORRIENTES DEL PROCESO CWPO EN LA FIGURA 5-11.	5-243
TABLA 5-11. MATRIZ DE EXPERIMENTOS EMPLEADA EN LA SIMULACIÓN DEL PROCESO CWPO DE FENOL EN ASPEN PLUS... 5-	244
TABLA 5-12. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE CADA ESCENARIO SIMULADO Y RESULTADOS OBTENIDOS CON LA SIMULACIÓN REALIZADA DEL PROCESO CWPO DE FENOL EN ASPEN PLUS CON UN REACTOR GIBBS.....	5-247
TABLA 5-13. RESULTADOS DEPENDIENTES DEL FACTOR X ₃ (Ts) EN LOS DIFERENTES ESCENARIOS SIMULADOS (F) DEL PROCESO CWPO DE FENOL CON UN REACTOR DE MEZCLA PERFECTA (MP) Y FLUJO PISTÓN (FP).	5-249
TABLA 5-14. RESULTADOS INDEPENDIENTES DEL FACTOR X ₃ (Ts) EN LOS DIFERENTES ESCENARIOS SIMULADOS (F) DEL PROCESO CWPO DE FENOL CON UN REACTOR DE MEZCLA PERFECTA (MP) Y FLUJO PISTÓN (FP).	5-251
TABLA 5-15. COEFICIENTES SIGNIFICATIVOS (P-VALUE < 0,5) DEL MODELO CUADRÁTICO AJUSTADO A AL CALOR Y EL ÁREA DEL INTERCAMBIADOR DE CALOR NECESARIOS PARA ALCANZAR CONDICIONES AUTOTÉRMICAS, ADEMÁS DE LA CONVERSIÓN DE FENOL Y LAS SELECTIVIDADES CON EL REACTOR DE FP.	5-252
TABLA 5-16. DERIVADAS PARCIALES DE LOS MODELOS DEL DOE QUE DESCRIBEN LA CONVERSIÓN DE FENOL, MINERALIZACIÓN Y SELECTIVIDAD A HQ Y BQ EN FUNCIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA; Y SU SOLUCIÓN ÓPTIMA.	5-259
TABLA 5-17. CONDICIONES ÓPTIMAS CALCULADAS PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE FENOL Y TEMPERATURA NECESARIA DE LA CORRIENTE CALIENTE A LA SALIDA DEL INTERCAMBIADOR (Ts) PARA ASEGURAR LAS CONDICIONES AUTOTÉRMICAS DEL PROCESO.	5-263

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-1. DISTRIBUCIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS MUNDIALES (ADAPTADA DEL INFORME “PERSPECTIVAS DEL MEDIO AMBIENTE MUNDIAL GEO 4, [1]).	1-3
FIGURA 1-2. ACCESIBILIDAD A AGUA POTABLE MEDIDA COMO EL PORCENTAJE DE LA POBLACIÓN SIN ACCESO A ELLA Y PROTEGIDA DE CONTAMINACIÓN EXTERNA REFERENTE A DATOS DE 2002 A 2012 (ADAPTADA DEL INFORME AQUEDUCT GLOBAL MAPS 2.1, DEL WORLD RESOURCES INSTITUTE (WRI), [2]).	1-4
FIGURA 1-3. INTERVALOS DE APLICACIÓN DE DIFERENTES PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON CONTAMINANTES ORGÁNICOS (FUENTE: HANCOCK ET AL. [15]).	1-12
FIGURA 1-4. ESTRATEGIA PARA LA SELECCIÓN DEL MEJOR TRATAMIENTO PARA AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES CONTAMINADAS POR COMPUESTOS TÓXICOS Y/O NO BIODEGRADABLES ESPECÍFICOS [23].	1-16
FIGURA 1-5. ESTIMACIÓN DE COSTES DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA. CONDICIONES DE OPERACIÓN: 20 °C, PH=5 [26].	1-17
FIGURA 1-6. INFORME DE CITAS GENERADO CON LA WEB OF SCIENCE SOBRE EL PROCESO CWPO (ÚLTIMO ACCESO EN ENERO DE 2016).	1-18
FIGURA 1-7. REPRESENTACIÓN DE DIFERENTES CONTAMINANTES (A) O AGUAS RESIDUALES REALES (B) EN PUBLICACIONES CIENTÍFICAS SOBRE EL PROCESO CWPO Y PROMEDIO DEL NÚMERO DE VECES CITADO (VC) SIN AUTOCITAS DE CADA CONJUNTO DE PUBLICACIONES. FUENTE: ISI WEB OF KNOWLEDGE (ÚLTIMO ACCESO EN ENERO DE 2016).	1-20
FIGURA 1-8. INFORME DE CITAS GENERADO CON LA WEB OF SCIENCE SOBRE DIFERENTES TRATAMIENTOS DE AGUAS CONTAMINADAS POR FENOL (ÚLTIMO ACCESO EN ENERO DE 2016).	1-21

FIGURA 1-9. REPRESENTACIÓN DE DIFERENTES FASES ACTIVAS (A) Y SOPORTES EMPLEADOS (B) EN PUBLICACIONES CIENTÍFICAS SOBRE EL PROCESO CWPO Y PROMEDIO DEL NÚMERO DE VECES CITADO (VC) SIN AUTOCITAS DE CADA CONJUNTO DE PUBLICACIONES. FUENTE: WEB OF SCIENCE (ÚLTIMO ACCESO EN ENERO DE 2016.	1-23
FIGURA 1-10. INFORME DE CITAS GENERADO CON LA WEB OF SCIENCE SOBRE LA REPRESENTACIÓN QUE TIENE LOS MATERIALES CARBONOSOS COMO CATALIZADOR (A-B) Y COMO SOPORTE DE FASE ACTIVA (C-D) EN EL PROCESO CWPO (ÚLTIMO ACCESO EN DICIEMBRE 2015).....	1-30
FIGURA 1-11. GRUPOS SUPERFICIALES OXIGENADOS (GSO) EN MATERIALES CARBONOSOS.	1-31
FIGURA 1-12. DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO SOBRE LA SUPERFICIE DE MATERIALES CARBONOSOS MEDIANTE SU REDUCCIÓN (1) Y SU OXIDACIÓN (2). (FUENTES: DOMÍNGUEZ ET AL. [195, 203] (A) Y OLIVEIRA ET AL [199] (B)).	1-32
FIGURA 1-13. VELOCIDADES INICIALES DE DESAPARICIÓN DE FENOL, COT Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO, EN EXPERIMENTOS REALIZADOS SECUENCIALMENTE CON EL MISMO CATALIZADORES LAS CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, $C_{CAT} = 5 \text{ G/L}$, $T = 80 \text{ °C}$ AND $PH_0 = 3,5$ (FUENTE: DOMÍNGUEZ ET AL. [193].	1-35
FIGURA 1-14. MECANISMO REDOX DE DESCOMPOSICIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE GRUPOS FUNCIONALES DE AZUFRE EN LA SUPERFICIE DE UN CARBÓN ACTIVO TRATADO CON ÁCIDO SULFÚRICO (ACSA) PROPUESTA POR GOMES ET AL. [218].	1-38
FIGURA 1-15. ESQUEMA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FENOL EN CWPO PROPUESTO POR ALGUNOS AUTORES [21, 40, 76, 179, 190].	1-40
FIGURA 1-16. ESQUEMA DE TRATAMIENTO FENTON PARA AGUAS RESIDUALES.....	1-46
FIGURA 1-17. ESQUEMA DE LA INSTALACIÓN PARA EL TRATAMIENTO OHP DE EFLUENTES.....	1-47
FIGURA 1-18. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO LOPROX [272].	1-48
FIGURA 1-19. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL Y DIAGRAMA DE FLUJO EMPLEADOS EN EL DESARROLLO DE CWPO POR EL GRUPO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL DE LA URJC (FUENTES: [71] (A) Y [148] (B)).....	1-49
FIGURA 2-1. ESQUEMA DE LA INSTALACIÓN EXPERIMENTAL USADA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL.....	2-69
FIGURA 2-2. ESQUEMA DE PROCESO EMPLEADO EN ASPEN PLUS PARA LA SIMULACIÓN DEL PROCESO CWPO.	2-89
FIGURA 3-1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN CON N_2 A 77 K EN EL NEGRO DE HUMO.	3-95
FIGURA 3-2. ESPECTROS XPS Y DECONVOLUCIÓN DE LOS CATALIZADORES NH (A Y C) Y A-NH (B Y D) EN LA REGIÓN ESPECTRAL C1S (A-B) Y REGIÓN ESPECTRAL O1s (C-D).	3-97
FIGURA 3-3. EFECTO DE LA AGITACIÓN EN LA VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DE FENOL, COT Y H_2O_2 A $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL, $C_{CAT}=5 \text{ G/L}$, $T=90 \text{ °C}$	3-99
FIGURA 3-4. EFECTO DEL PH INICIAL EN LA VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DE FENOL (A), H_2O_2 (B), COT (C) Y EN LA EFICACIA DEL CONSUMO DEL H_2O_2 (D) A $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, $C_{CAT} = 5 \text{ G/L}$, $T=90 \text{ °C}$ Y PH INICIAL DE 3,5; 7,0 Y 10,5.....	3-100
FIGURA 3-5. EFECTO DE LA TEMPERATURA (A, C Y E) A DISTINTAS CARGAS DE CATALIZADOR Y DE LA CONCENTRACIÓN DE ÉSTE (B, D Y F), A DIFERENTES TEMPERATURAS, EN LA CONVERSIÓN DE FENOL, COT Y H_2O_2 A $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$ Y $C_{CAT}=5 \text{ G/L}$	3-103
FIGURA 3-6. EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN DE FENOL, COT Y H_2O_2 (A) Y LA EFICACIA EN EL CONSUMO DE H_2O_2 (B) A $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, $C_{CAT}=10 \text{ G/L}$ (B) Y $T = 130 \text{ °C}$ (A).	3-104

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

- FIGURA 3-7. VELOCIDADES INICIALES OBSERVADAS DE FENOL, COT Y H_2O_2 PARA DISTINTAS CARGAS DE CATALIZADOR A $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L Y $T=90$ °C. 3-105
- FIGURA 3-8. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE LOS INTERMEDIOS CÍCLICOS DE REACCIÓN CON $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL, CON $C_{CAT} = 2,5$ G/L Y 90 °C (A), 5 G/L Y 110 °C (B); Y 10 G/L Y 130 °C (C). 3-107
- FIGURA 3-9. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE LOS ÁCIDOS PRESENTES EN EL MEDIO DE REACCIÓN CON $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL, CON $C_{CAT} = 2,5$ G/L Y 90 °C (A), 5 G/L Y 110 °C (B); Y 10 G/L Y 130 °C (C)... 3-107
- FIGURA 3-10. PERFIL DE CONCENTRACIONES DEL COT Y DEL COT TEÓRICO CALCULADO A PARTIR DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS COMPUESTOS IDENTIFICADOS EN EL MEDIO DE REACCIÓN EN LAS CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL, CON $C_{CAT} = 2,5$ G/L Y 90 °C (A), 5 G/L Y 110 °C (B); Y 10 G/L Y 130 °C (C). 3-108
- FIGURA 3-11. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON EL MODELO (LÍNEAS) Y DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL Y $T = 90$ °C (A) O $5,0$ G_{CAT}/L (B). 3-111
- FIGURA 3-12. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL FENOL CON EL MODELO (LÍNEAS) Y DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL Y $T = 90$ °C (A) O $5,0$ G_{CAT}/L (B). 3-113
- FIGURA 3-13. ESQUEMA DE REACCIÓN DE FENOL A SUS INTERMEDIOS CÍCLICOS DE OXIDACIÓN, DE ACUERDO CON LOS MODELOS PLANTEADOS PARA EL AJUSTE DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS DE ESTOS INTERMEDIOS. 3-114
- FIGURA 3-14. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS INTERMEDIOS CÍCLICOS CON EL MODELO (LÍNEAS) Y DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL Y $T = 90$ °C (A-D) O $5,0$ G_{CAT}/L (E-H). 3-119
- FIGURA 3-15. PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE LOS INTERMEDIOS CÍCLICOS PRODUCIDOS DURANTE LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO PARA $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L Y 130 °C (A) Y 10 G/L DE CATALIZADOR (B). 3-120
- FIGURA 3-16. PERFIL DE LA CONCENTRACIÓN DE CADA INTERMEDIO CÍCLICO PRODUCIDO DURANTE LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN PARA $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L Y 10 G/L DE CATALIZADOR. 3-121
- FIGURA 3-17. ESQUEMA DE REACCIÓN DE FENOL Y SUS INTERMEDIOS CÍCLICOS DE OXIDACIÓN A ÁCIDOS ORGÁNICOS CON CADENAS C1-C4 Y DE ÁCIDOS C3-C4 A ÁCIDOS C1-C2. 3-122
- FIGURA 3-18. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ÁCIDOS DE CADENA MEDIA (J: MALE, FUM Y MALO) CON EL MODELO (LÍNEAS) Y LOS DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL Y $T = 90$ °C (A) O $5,0$ G_{CAT}/L (B). 3-124
- FIGURA 3-19. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ÁCIDOS DE CADENA CORTA (M: ACE, FORM Y OXA) CON EL MODELO (LÍNEAS) Y LOS DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL Y $T = 90$ °C (A) O $5,0$ G_{CAT}/L (B). 3-125
- FIGURA 3-20. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL COT NO IDENTIFICADO CON EL MODELO (LÍNEAS) Y DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ G/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ G/L, PH_0 NATURAL Y $T = 90$ °C (A) O $5,0$ G_{CAT}/L (B). 3-127

FIGURA 3-21. VALORES DEL COT DETERMINADOS CON EL MODELO (LÍNEA CONTINUA), SIMULADO CON LAS ECUACIONES DE TODOS LOS COMPONENTES (LÍNEA DISCONTINUA) Y SEGÚN LOS DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL Y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A Y C) O $5,0 \text{ G}_{CAT}/\text{L}$ (B Y C).....	3-128
FIGURA 3-22. ESQUEMA DE REACCIÓN DEL COT DESGLOSADO EN TRES GRUPOS DISTINTOS (COT_A , COT_B Y COT_C).	3-129
FIGURA 3-23. VALORES DEL COT DETERMINADOS CON EL MODELO (LÍNEA CONTINUA), SIMULADO CON LAS ECUACIONES DE TODOS LOS COMPONENTES (LÍNEA DISCONTINUA) Y SEGÚN LOS DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL Y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A Y C) O $5,0 \text{ G}_{CAT}/\text{L}$ (B Y C).....	3-131
FIGURA 3-24. EVOLUCIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE CO_2 COMO [$COT_0 - COT$] CALCULADA A PARTIR DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS (LÍNEAS) Y EXPERIMENTAL (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL Y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) O $5,0 \text{ G}_{CAT}/\text{L}$ (B).....	3-133
FIGURA 3-25. DISTRIBUCIÓN DE LOS VALORES DE LA SELECTIVIDAD A CADA UNO DE LOS PRODUCTOS (B) DESDE LOS COMPUESTOS QUE SE OXIDAN EN EL MEDIO (A).	3-134
FIGURA 3-26. EVOLUCIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE CO_2 COMO [$COT_0 - COT$] CALCULADA CON EL MODELO (ECUACIONES [3.28]-[3.31], LÍNEAS CONTINUAS), SIMULADO A PARTIR DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS DE LAS ESPECIES ORGÁNICAS (LÍNEAS DISCONTINUAS) Y EXPERIMENTAL (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL Y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) O $5,0 \text{ G}_{CAT}/\text{L}$ (B).....	3-135
FIGURA 3-27. ESQUEMA DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FENOL CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON TODAS LAS RUTAS DE OXIDACIÓN CONTEMPLADAS (FLECHAS GRISES Y NEGRAS) Y LA RUTA QUE EL MODELO CINÉTICO SIGUE (SÓLO FLECHAS NEGRAS).....	3-136
FIGURA 3-28. REPRESENTACIÓN ENTRE LOS VALORES DETERMINADOS A PARTIR DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS SELECCIONADAS Y LOS VALORES MEDIDOS.....	3-138
FIGURA 3-29. DESCOMPOSICIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO VÍA REACCIONES CÍCLICAS DE INTERCAMBIO DE ELECTRONES CON LOS GRUPOS FUNCIONALES Y/O CON LOS ELECTRONES π DESLOCALIZADOS DE LOS PLANOS BASALES DE UN MATERIAL DE CARBONOSO.....	3-140
FIGURA 3-30. PERFIL DE LA MINERALIZACIÓN, Σ , CON EL TIEMPO EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR, W , PARA $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) Y LA TEMPERATURA DE REACCIÓN PARA 10 G/L DE CATALIZADOR (B).	3-144
FIGURA 3-31. PERFIL DE LA EFICACIA EN EL CONSUMO DE AGUA, I , Y DE LA MINERALIZACIÓN, Σ , CON EL TIEMPO EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR, W , PARA $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) Y LA TEMPERATURA DE REACCIÓN PARA 10 G/L DE CATALIZADOR (B).	3-145
FIGURA 3-32. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE LA DTEO ESTIMADA EN EL MEDIO DE REACCIÓN CON EL TIEMPO PARTIENDO DE UNA DISOLUCIÓN DE 1.000 MG/L DE FENOL EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN (A) PARA 10 G/L DE CATALIZADOR Y EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR (B), PARA $130 \text{ }^\circ\text{C}$	3-147
FIGURA 3-33. SIMULACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE DTEO (LÍNEAS) Y DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL Y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) O $5,0 \text{ G}_{CAT}/\text{L}$ (B).	3-149
FIGURA 4-1. PERFIL DE CONVERSIONES DE FENOL (A-B), COT (C-D) Y EFICACIA EN EL CONSUMO DE H_2O_2 (E-F) PARA DISTINTOS CATALIZADORES PREPARADOS EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{H2O2,0} = 5 \text{ G/L}$, $C_{CAT} = 5 \text{ G/L}$ Y $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$ (A,C,E) O $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ (B,D,F).	4-156

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

- FIGURA 4-2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN CON N_2 A 77 K EN EL NEGRO DE HUMO (A) NH Y EN TRES DE LAS MUESTRAS DOPADAS CON UN PRECURSOR DE NITRÓGENO (B) PYR-NHD), FÓSFORO (H_3PO_4 -NHD) Y BORO (H_3BO_3 -NHD)..... 4-158
- FIGURA 4-3. ESTRUCTURA DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE NITRÓGENO Y EL VALOR DE ENERGÍA DE LIGADURA AL QUE HA SIDO ASIGNADO (FUENTES: [371-373]). 4-164
- FIGURA 4-4. ESTRUCTURA DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE FÓSFORO Y EL VALOR DE ENERGÍA DE LIGADURA AL QUE HA SIDO ASIGNADO (ADAPTACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS PROPUESTAS POR ROSAS ET AL [379])..... 4-165
- FIGURA 4-5. ESTRUCTURA DE LAS DIFERENTES ESPECIES DE BORO Y EL VALOR DE ENERGÍA DE LIGADURA AL QUE HA SIDO ASIGNADO. 4-166
- FIGURA 4-6. ESPECTROS XPS Y DECONVOLUCIÓN DE LOS ESPECTROS EN LA REGIÓN N1s, B1s Y P2p, DE LOS CATALIZADORES UREA-NHD (A), FENAN-NHD (B), H_3BO_3 -NHD (C) Y H_3PO_4 -NHD (D). 4-167
- FIGURA 4-7. VOLTAGRAMAS CÍCLICOS A 10 mV/S DE LOS CATALIZADORES PYR-NHD (A), FENAN-NHD (B), H_3PO_4 -NHD (C) Y H_3BO_3 -NHD (D). 4-169
- FIGURA 4-8. REPRESENTACIÓN DE LA CARGA COULÓMBICA FRENTE A LA S_{BET} DE LOS CATALIZADORES DOPADOS Y LOS VALORES PRESENTADOS POR DOMÍNGUEZ ET AL. [195, 203]. 4-171
- FIGURA 4-9. PERFIL DE CONVERSIONES DE H_2O_2 CON NEGROS DE HUMO DOPADOS CON NITRÓGENO (A), FÓSFORO Y BORO (B) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $C_{CAT} = 5$ g/L Y $T = 80$ °C. 4-172
- FIGURA 4-10. RELACIÓN ENTRE CONSTANTE CINÉTICA APARENTE OBTENIDA EN LA DESCOMPOSICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO ($C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $C_{CAT} = 5$ g/L Y $T = 80$ °C) FRENTE A LA INTENSIDAD DE CORRIENTE, I_0 , EN LOS NEGROS DE HUMO DOPADOS CON NITRÓGENO (A) Y AQUELLOS DOPADO CON FÓSFORO (B). 4-173
- FIGURA 4-11. PERFIL DE CONVERSIONES DE FENOL (A-B), COT (C-D) Y EFICACIA EN EL CONSUMO DE H_2O_2 (E-F) PARA MATERIALES DOPADOS CON NITRÓGENO (A,C,E) U OTROS ELEMENTOS (B,D,F) EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $C_{CAT} = 5$ g/L Y $T = 110$ °C. 4-175
- FIGURA 4-12. VELOCIDAD INICIAL DE DESAPARICIÓN (A) DE FENOL, COT Y (B) H_2O_2 PARA LOS DIFERENTES MATERIALES DOPADOS CON NITRÓGENO, FÓSFORO Y BORO EN CWPO EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $C_{CAT} = 5$ g/L Y $T = 110$ °C. 4-176
- FIGURA 4-13. RELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD INICIAL DE DESAPARICIÓN DE H_2O_2 (A), FENOL (C) Y COT (D) EN CWPO ($C_{FENOL,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $C_{CAT} = 5$ g/L Y $T = 110$ °C) Y DE LA EFICACIA MEDIDA A LAS 6 HORAS DE REACCIÓN (B) CON LA CONCENTRACIÓN DE HETEROÁTOMOS (A) Y EL PORCENTAJE DE CENTROS ÁCIDOS (B-D). 4-178
- FIGURA 4-14. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA HIDROQUINONA (A-B), RESORCINOL (C-D), CATECOL (E-F) Y 1,4-BENZOQUINONA (G-H) CON CADA CATALIZADOR DOPADO EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{FENOL,0} = 1$ g/L, $C_{H_2O_2,0} = 5$ g/L, $T = 90$ °C Y $5,0$ g_{CAT}/L. 4-180
- FIGURA 4-15. PERFIL DE CONVERSIONES DE FENOL (A, C Y E) Y H_2O_2 (B, D Y F) OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS CON LOS CATALIZADORES UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD Y H_3BO_3 -NHD EN CWPO EN CONDICIONES SUAVES (A,B,C Y D) Y SEVERAS (E Y F). 4-181
- FIGURA 4-16. PERFIL DE CONVERSIONES DE 4-NITROFENOL (LÍNEAS CONTINUAS) Y FENOL (LÍNEAS DISCONTINUAS) (A-B) Y H_2O_2 (C-D) EN PRESENCIA DE PYR-NHD, H_3PO_4 -NHD Y H_3BO_3 -NHD EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES:

- $C_{4\text{-NITROFENOL},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = C_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{ESTEQUIMÉTRICO}}$, $\text{pH}_0 = 3$; $C_{\text{CAT}} = 2,5 \text{ g/L}$ Y $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ (A Y C) O $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (B Y D). . 4-182
- FIGURA 4-17. PERFIL DE CONVERSIONES DE 4-NITROFENOL (A) Y H_2O_2 (B) EN CWPO CON H_3PO_4 -NHD A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{4\text{-NITROFENOL},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}} = 2,5 \text{ g/L}$ Y $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-185
- FIGURA 4-18. PERFIL DE CONVERSIONES DE 4-NITROFENOL (A) Y H_2O_2 (B) FRENTE AL PH DEL MEDIO DE REACCIÓN EN CWPO CON H_3PO_4 -NHD A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{4\text{-NITROFENOL},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}} = 2,5 \text{ g/L}$ Y $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-185
- FIGURA 4-19. PERFIL DE CONCENTRACIONES DE 4-NITROCATÉCOL EN CWPO CON H_3PO_4 -NHD A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{4\text{-NITROFENOL},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}} = 2,5 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 3$ (A) O $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (B). 4-187
- FIGURA 4-20. SUPERFICIE BET DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS ANTES Y DESPUÉS DE SER USADOS EN CWPO DE FENOL EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-188
- FIGURA 4-21. PORCENTAJE TOTAL DE OXÍGENO SUPERFICIAL Y LA CONTRIBUCIÓN A ÉSTE PARA UNA ENERGÍA DE LIGADURA DE 532,2 eV PARA LOS DIFERENTES MATERIALES DOPADOS CON NITRÓGENO, FÓSFORO Y BORO ANTES Y DESPUÉS DE UTILIZARLO EN EL PROCESO CWPO DE FENOL EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-189
- FIGURA 4-22. PORCENTAJE TOTAL DE ELEMENTO DE DOPADO DE LOS MATERIALES PREPARADOS TRAS SU USO EN CWPO CON FENOL EN LAS CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}} = 5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-190
- FIGURA 4-23. PORCENTAJE DE ELEMENTO DE DOPADO EN LA SUPERFICIE DEL NEGRO DE HUMO SEGÚN XPS ANTES Y DESPUÉS DE UTILIZARLO EN EL PROCESO CWPO DE FENOL EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-191
- FIGURA 4-24. PERFIL DE CONVERSIONES DE FENOL (A), COT (B) Y EFICACIA EN EL CONSUMO DE H_2O_2 (C) PARA EL CATALIZADOR DOPADO CON BORO UTILIZADO POR PRIMERA VEZ Y TRAS SER RECUPERADO EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-192
- FIGURA 4-25. PERFIL DE CONVERSIONES DE 4-NITROFENOL (A-B) Y H_2O_2 (C-D) PARA EL CATALIZADOR DOPADO CON ÁCIDO FOSFÓRICO (A Y C) Y BÓRICO (B Y D) UTILIZADOS POR PRIMERA VEZ Y TRAS SER RECUPERADOS EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{4\text{-NITROFENOL},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 3$; $C_{\text{CAT}} = 2,5 \text{ g/L}$ Y $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-194
- FIGURA 4-26. PERFIL DE CONVERSIONES DE FENOL (A-B), COT (C-D) Y H_2O_2 (E-F) PARA LOS MATERIALES DOPADOS CON NITRÓGENO (A,C,E) U OTROS ELEMENTOS (B,D,F) OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE (PUNTOS) Y AJUSTADO (LÍNEAS) EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ 4-196
- FIGURA 4-27. VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS OBTENIDAS EN EL AJUSTE DE LA VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y FENOL (A) Y RELACIÓN ENTRE ESTAS CONSTANTES (B) PARA LOS 7 MATERIALES DOPADOS UTILIZADOS EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$. . 4-197
- FIGURA 4-28. VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS OBTENIDAS EN EL AJUSTE DE LA VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DE COT DE ACUERDO CON LAS ECUACIONES (ECUACIÓN [3.27] A [3.31]) PARA LOS DIFERENTES MATERIALES DOPADOS UTILIZADOS EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$. . 4-199

FIGURA 4-29. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA HIDROQUINONA (A-B), RESORCINOL (C-D), CATECOL (E-F) Y 1,4-BENZOQUINONA (G-H) DETERMINADO CON EL MODELO (LÍNEAS) Y EXPERIMENTAL (PUNTOS) CON CADA CATALIZADOR DOPADO EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $T = 90 \text{ °C}$ Y $5,0 \text{ g}_{\text{CAT}}/\text{L}$	4-200
FIGURA 4-30. RELACIÓN ENTRE LAS CONSTANTES CINÉTICAS OBTENIDAS EN EL AJUSTE DE CADA INTERMEDIO CÍCLICO CON CADA MATERIAL PREPARADO, RESPECTO A LOS VALORES ADQUIRIDOS PARA A-NH DE ACUERDO CON LOS DATOS DE CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ °C}$	4-201
FIGURA 4-31. VALOR LA SELECTIVIDAD OBTENIDA EN LOS AJUSTES DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS INTERMEDIOS CÍCLICOS PARA LOS DIFERENTES CATALIZADORES DOPADOS UTILIZADOS EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ °C}$	4-202
FIGURA 4-32. CONSTANTES CINÉTICAS RELATIVAS (RESPECTO A-NH) OBTENIDAS EN EL AJUSTE DE LAS CONCENTRACIONES DE INTERMEDIOS CÍCLICOS PARA TODOS LOS CATALIZADORES UTILIZADOS EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{CAT}}=5 \text{ g/L}$ Y $T=110 \text{ °C}$	4-203
FIGURA 4-33. PERFIL DE CONVERSIONES DE FENOL (A, C Y E) Y H_2O_2 (B, D Y F) OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS (PUNTOS) Y CALCULADOS MEDIANTE SU AJUSTE (LÍNEAS) CON LOS CATALIZADORES UREA-NHD, H_3PO_4 -NHD Y H_3BO_3 -NHD EN CWPO EN CONDICIONES SUAVES (A-B: 50 °C , C-D: 80 °C) Y SEVERAS (E-F: 110 °C).	4-205
FIGURA 4-34. PERFIL DE CONVERSIONES DE 4-NP (A-B), H_2O_2 (C-D) Y CONCENTRACIÓN DE 4-NC (E-F) EXPERIMENTAL (PUNTOS) Y A PARTIR DEL MODELO (LÍNEAS) CON H_3PO_4 -NHD EN CWPO A LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{NITROFENOL},0} = 5 \text{ g/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 17,8 \text{ g/L}$, $\text{pH}_0 = 3$; $C_{\text{CAT}} = 2,5 \text{ g/L}$ Y $T=50 \text{ °C}$	4-210
FIGURA 5-1. EVOLUCIÓN EN LA CONVERSIÓN Y MINERALIZACIÓN DE FENOL, LA SELECTIVIDAD A ÁCIDO ACÉTICO Y A LA PRODUCCIÓN DE OXÍGENO DEL PROCESO EN FUNCIÓN DE LA DOSIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.	5-217
FIGURA 5-2. DIAGRAMAS DE ELV DE CADA SISTEMA BIFÁSICO COMPUESTO-AGUA A 4 BAR.	5-219
FIGURA 5-3. CANTIDAD MOLAR EVAPORADA DE LOS COMPUESTOS MÁS VOLÁTIL DEL CWPO DE FENOL EN CONDICIONES ISOBÁRICAS A 1 ATM (A) Y 4 BAR (B), Y EN CONDICIONES ISOTERMAS (C).	5-222
FIGURA 5-4. PROYECCIONES DEL CUBOCTAHEDRO FORMADO POR EL DISEÑO BOX BEHNKEN (A) Y DOEHLERT (B) A TRES FACTORES ($k=3$); Y PROYECCIÓN ALTERNATIVA (PA) PARA AMBOS DISEÑOS (C-D).	5-224
FIGURA 5-5. REPRESENTACIÓN ENTRE LOS VALORES DE RESPUESTA OBTENIDOS CON EL MODELO AJUSTADO Y CON EL SOFTWARE DE SIMULACIÓN PARA CADA DOE.	5-230
FIGURA 5-6. REPRESENTACIÓN ENTRE LOS VALORES DE LA RESPUESTA OBTENIDOS CON EL MODELO AJUSTADO CON CADA DISEÑO Y LOS VALORES OBTENIDOS EN SIMULACIÓN DE ESTE PROCESO PARA TODAS LAS MATRICES EXPERIMENTALES... 5-	231
FIGURA 5-7. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FENOL Y LA DOSIS DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL CALOR GENERADO (A-B) Y EN LA CONVERSIÓN DE FENOL (C-D) ($x_1 = 0$ O $T_R = 80 \text{ °C}$).	5-234
FIGURA 5-8. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FENOL (A-B) Y LA DOSIS DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON LA PRIMERA (C-D) EN LA MINERALIZACIÓN DE FENOL (\bar{x}), ESTABLECIENDO $x_3 = 0$ (A-B) Y $x_2 = 0$ (C-D).	5-235
FIGURA 5-9. ESQUEMA DE OXIDACIÓN DESCRITO POR EL MODELO CINÉTICO.	5-237

FIGURA 5-10. CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (LÍNEAS) Y DATOS EXPERIMENTALES (PUNTOS) EN LAS SIGUIENTES CONDICIONES: $C_{\text{FENOL},0} = 1 \text{ G/L}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 5 \text{ G/L}$, PH_0 NATURAL Y $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) O $5,0 \text{ G}_{\text{CAT}}/\text{L}$ (B). 5-241

FIGURA 5-11. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO CWPO DE FENOL SIMULADO CON DIFERENTES REACTORES (G = REACTOR GIBBS, FP = FLUJO PISTÓN Y MP = MEZCLA PERFECTA)..... 5-242

FIGURA 5-12. REPRESENTACIÓN ENTRE LOS VALORES DE LAS RESPUESTAS OBTENIDOS CON EL MODELO AJUSTADO Y LOS VALORES OBTENIDOS EN LA SIMULACIÓN DEL PROCESO CON EL REACTOR DE FP..... 5-253

FIGURA 5-13. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FENOL EN LA MINERALIZACIÓN (A), APORTE CALOR PREVIO A LA REACCIÓN (B), SELECTIVIDAD A HQ Y BQ (C); Y CONVERSIÓN DE FENOL (D) EN CONDICIONES $x_3, x_4 \text{ Y } x_5 = 0$ ($T_s = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, $H/C = 5 \text{ G/G}$; $T = 2 \text{ G}_{\text{CAT}} \cdot \text{H} \cdot \text{MOL}_{\text{FENOL}}^{-1}$). 5-254

FIGURA 5-14. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FENOL Y LA RELACIÓN ENTRE LA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO Y EL CONTAMINANTE EN LA MINERALIZACIÓN (A), APORTE CALOR PREVIO A LA REACCIÓN (B), SELECTIVIDAD A HQ Y BQ (C) Y CONVERSIÓN DE FENOL (D) EN CONDICIONES $x_1, x_3 \text{ Y } x_5 = 0$ ($T_R = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_s = 45 \text{ }^\circ\text{C}$; $2 \text{ G}_{\text{CAT}} \cdot \text{H} \cdot \text{MOL}_{\text{FENOL}}^{-1}$). 5-255

FIGURA 5-15. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN Y LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE FENOL EN LA MINERALIZACIÓN (A), APORTE CALOR PREVIO A LA REACCIÓN (B), SELECTIVIDAD A HQ Y BQ (C); Y CONVERSIÓN DE FENOL (D) EN CONDICIONES A $x_3, x_4 \text{ Y } x_5 = 0$ (A-B) Y A $x_1, x_3 \text{ Y } x_5 = 0$ (C-D). 5-257

FIGURA 5-16. SUPERFICIES DE RESPUESTA DE LOS VALORES DE x_4 QUE GARANTIZAN UNA CONCENTRACIÓN NULA DE AROMÁTICOS AL FINAL DEL PROCESO (A), CONVERSIÓN DE FENOL (B) Y MINERALIZACIÓN (C) EN ESAS CONDICIONES DE x_4 , Y VALORES DE x_3 (T_s) QUE ASEGURAN LA AUTOTERMICIDAD DEL PROCESO..... 5-260

FIGURA 5-17. MAPA DE CONTORNO DE x_3 (T_s), x_4 (H/C) Y LA CONVERSIÓN DE FENOL CONSEGUIDA (X) EN ESAS CONDICIONES EN FUNCIÓN DE x_1 Y x_2 PARA $x_5 = 0$ (A); Y MINERALIZACIÓN PARA $x_5 = 0,23$ (B). 5-261

FIGURA 5-18. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO CWPO CON UN REACTOR DE FP, LOS PRINCIPALES FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO Y EL NÚMERO ASIGNADO A CADA CORRIENTE..... 5-262

ANEXOS

ANEXO I: Nomenclatura

<u>Abreviatura</u>	<u>Significado</u>
<i>CWPO</i>	Oxidación húmeda catalítica con peróxido de hidrógeno. La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Catalytic Wet Peroxide Oxidation</i>)
<i>AOP</i>	Procesos de oxidación avanzada. La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Advanced Oxidation Process</i>)
<i>WAO</i>	Oxidación húmeda con aire. La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Wet Air Oxidation</i>)
<i>CWAO</i>	Oxidación húmeda catalítica con aire. La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Catalytic Wet Air Oxidation</i>)
O_3	Ozono u ozonización
COV	Compuestos orgánicos volátiles
COT	Carbono Orgánico Total
DQO o <i>COD</i>	Demanda Química de Oxígeno. En la Figura 1-4 se muestra este parámetro como COD, debido a su abreviatura en inglés (<i>chemical oxygen demand</i>).

DTeO	Demanda Teórica de Oxígeno.
COD o DOC	Carbono orgánico disuelto. En la Figura 1-4 se muestra este parámetro como DOC, debido a su abreviatura en inglés (<i>Dissolved organic carbon</i>).
HPLC	Cromatografía líquida de alta definición. La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
DAD	Detector de <i>Diodo Array</i> . La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Diodo Array Detector</i>)
UV	Ultravioleta (rango del espectro electromagnético) o proceso fotocatalítico con luz UV para la oxidación de contaminantes en aguas residuales.
IC	Cromatografía iónica. La siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Ionic Chromatography</i>)
TPP	Trifenilfosfina. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Triphenylphosphine</i>)
NH	Negro de humo
AE o AE-CHNS	Análisis químico Elemental (C,H,N,S)
ICPMS	ICPMS
XPS	Espectroscopia electrónica de rayos X. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
TPD	Desorción térmica programa. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Temperature Programmed Desorption</i>)
PZC	Punto de carga cero. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Point of Zero Charge</i>)
CV	Voltamperometrías cíclicas. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
TGA	Análisis termogravimétrico. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>ThermoGravimetric Analysis</i>)
ACN	Acetonitrilo

Modelización cinética y simulación de procesos de oxidación
húmeda con peróxido de hidrógeno catalizada por negros de humo dopados

PTFE	Politetrafluoroetileno o teflón
CAT o W	Catalizador
4-NP	4-nitrofenol. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>4-nitrophenol</i>)
CTL	Catecol (o 1,2-dihidroxibenceno)
RS	Resorcinol (o 1,3-dihidroxibenceno)
HQ	Hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno)
BQ	1,4-benzoquinona
MALE	Ácido maleico o (Z)- butenodioico
FUM	Ácido fumárico o (E)-Butenodioico
MALO	Ácido malónico o propanodioico
OXA	Ácido oxálico o etanodioico
ACE	Ácido acético o etanoico
FORM	Ácido fórmico o metanoico
P.C.	Productos de condensación
A	Fenol
<i>ic</i>	Intermedios cíclicos
<i>acm</i>	Ácidos de cadena molecular media
<i>acc</i>	Ácidos de cadena molecular corta
η	Eficacia en el consumo de H_2O_2
σ	Mineralización
$(...)_0$	Valor inicial que toma (...). P.e. r_0 , es velocidad inicial; $C_{Fenol,0}$ es concentración inicial de Fenol. Excepción: k_0 es la constante pre-exponencial en la ecuación de Arrhenius.
$(...)_obs$ o $(...)_ap$	Valor observable o aparente de (...). Usado para las velocidades y constantes cinéticas determinadas para tiempos cortos de reacción.

X(...)	Conversión de (...)
C(...) o [...]	Concentración de (...).
H/C	Relación entre la concentración inicial másica de peróxido de hidrógeno y de fenol
C _A	Concentración de fenol
CA	Carbón Activo
C.A.	Centros Ácidos
C.B.	Centros Básicos
F	Fenol o F de Fisher.
<i>Std Error</i>	Error estándar. Las siglas Std vienen de su nombre en inglés (<i>Standard</i>)
S.C.R	Suma cuadrática de residuos.
SOG's	Grupos Oxigenados Superficiales. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Superficial Oxygen Groups</i>)
ORR	Reacción de reducción del oxígeno. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Oxygen Reduction Reaction</i>)
NH ₃ -NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con amoníaco.
UREA-NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con urea.
PYR-NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con piridina.
FENAN-NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con fenantrolina.
H ₃ PO ₄ -NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con ácido fosfórico.
TPP-NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con trifetilfosfina.

H ₃ BO ₃ -NHD	Catalizador preparado en este trabajo a partir del negro de humo comercial mediante dopaje con ácido bórico.
<i>PILC</i>	Arcilla pilareada
<i>GO</i>	Óxido de grafeno
<i>CNT</i>	Nanotubos de carbono. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>Carbon NanoTube</i>)
<i>MWCNT</i>	Nanotubos de carbono con múltiples capas. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>MultiWalled Carbon NanoTube</i>)
<i>CNF</i>	Carbon compuesto de nanofibras. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>carbon nanofibers</i>)
<i>CM</i>	Carbón Mesoporoso.
<i>MCM</i>	Microesferas de Carbon Mesoporoso
<i>CAM</i>	Carbon Activo Mesoporoso
<i>DCDA</i>	Diciandiamida
<i>PDDA</i>	Policloruro de dialildimetilamonio.
<i>EDA</i>	Etilendiamina
<i>DMEA</i>	Dimetiletanolamina
<i>DMPA</i>	Dimetil-1,3-propenodiamina.
<i>ACN</i>	Acetonitrilo.
<i>4-CP</i>	4-clofenol. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>4-clorophenol</i>)
<i>4-NP</i>	4-nitrofenol. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>4-nitrophenol</i>)
<i>4-NC</i>	4-nitrocatecol. Las siglas vienen de su nombre en inglés (<i>4-nitrophenol</i>)
<i>steq.</i>	Cantidad estequiométrica o estequiometría.
<i>ELL</i>	Equilibrio Líquido-Líquido
<i>ELV</i>	Equilibrio Líquido-Vapor.

ANEXO II: Difusión de resultados

All.1 Contribuciones a congresos

Los siguientes trabajos se presentan en orden cronológico:

1. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodriguez.*
TÍTULO: **Wet oxidation processes for the treatment of sulfonation plant wastewater: evaluation of alternatives.**
ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Química industrial e ingeniería química (SEQUI).
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.
CONGRESO: 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering.
ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.
DATOS DE LA PUBLICACIÓN:
Editorial/País de publicación: María del Carmen González Azón/España.
Páginas (inicial y final): 46-46.
Año de publicación: 2011.
ISSN/ISBN (si lo tiene)/Depósito Legal: 978-84-615-4777-7.
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Barcelona (ESPAÑA).

FECHA: 15-18 de Noviembre de 2011.

2. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodriguez.*
TÍTULO: **Treatment of sulfonic plant wastewater by fenton oxidation: a practical operation window.**
ENTIDAD ORGANIZADORA: Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE).
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.
CONGRESO: ANQUE ICCE 2012.
ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.
DATOS DE LA PUBLICACIÓN:
Editorial/País de publicación: ANQUE/España.
Páginas (inicial y final): T7-160 a T7-161.
Año de publicación: 2012.
ISSN/ISBN (si lo tiene)/Depósito Legal: 978-84-695-3536-3.
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Sevilla (ESPAÑA).
FECHA: 24-27 de Junio de 2012.

3. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodriguez.*
TÍTULO: **Optimization of linear alkylbenzene sulfonate removal from an industrial wastewater by fenton oxidation using response surface methodology.**
ENTIDAD ORGANIZADORA: CUTEC-Institut GmbH.
TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.
CONGRESO: AOP6 – Advanced Oxidation Processes.
ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.
DATOS DE LA PUBLICACIÓN:
País de Publicación: ALEMANIA.
Año de publicación: 2012.
LUGAR DE CELEBRACIÓN: Goslar (ALEMANIA).
FECHA: 7-9 de Mayo de 2012.

4. AUTOR/ES: *C. M. Domínguez, J. L. Díaz de Tuesta, S. García-Rodríguez, S. Blasco, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodriguez.*

TÍTULO: Gold nanoparticle catalysts for phenol wet peroxide oxidation.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Universidad de Lyon (FRANCIA).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: EUROPACAT XI, XIth European Congress on Catalysis.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

Editorial/País de publicación: EUROPACAT/FRANCIA.

Páginas (inicial y final): 205-205.

Año de publicación: 2013.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Lyon (FRANCIA).

FECHA: 1-6 de Septiembre de 2013.

5. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, C. M. Domínguez, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodríguez.*

TÍTULO: Preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ coatings in capillary reactors.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Universidad de Lyon (FRANCIA).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.y SHORT ORAL PRESENTATION.

CONGRESO: EUROPACAT XI, XIth European Congress on Catalysis.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

Editorial/País de publicación: EUROPACAT/FRANCIA.

Páginas (inicial y final): 136-136.

Año de publicación: 2013.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Lyon (FRANCIA).

FECHA: 1-6 de Septiembre de 2013.

6. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, C. M. Domínguez, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodríguez.*

TÍTULO: Carbon black catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol aqueous solution.

ENTIDAD ORGANIZADORA: Asociación Nacional de Químicos de España (ANQUE).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: ANQUE – ICCE – BIOTEC 2014.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Internacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

Editorial/País de publicación: ANQUE/España.

Páginas (inicial y final): 91-91.

Año de publicación: 2014.

ISSN/ISBN (si lo tiene)/Depósito Legal: 978-84-697-0726-5.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Madrid, (ESPAÑA).

FECHA: 1-4 de Julio de 2014.

7. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodriguez, R. S. Ribeiro, A. M. T. Silva, J. L. Faria, H. T. Gomes.*

TÍTULO: **N, B and P doped carbon blacks for the CWPO of 4-nitrophenol solutions.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedade Portuguesa de Química.

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: XXIV SPQ Portuguese National Chemistry Meeting.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

País de Publicación: Portugal.

Páginas (inicial y final): 91-91.

Año de publicación: 2015.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Coimbra, (PORTUGAL).

FECHA: 1-3 de Julio de 2015.

8. AUTOR/ES: *A. L. García-Costa, J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, C. M. Domínguez, J. A. Casas, J. J. Rodriguez.*

TÍTULO: **Influencia de las propiedades redox de negros de humo dopados en la descomposición catalítica de H₂O₂.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con PÓSTER.

CONGRESO: SECAT'15 Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

País de Publicación: España.

Páginas (inicial y final): 32-32.

Año de publicación: 2015.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Barcelona, (ESPAÑA).

FECHA: 13-15 de Julio de 2015

9. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, C. M. Domínguez, J. A. Casas, J. J. Rodríguez.*

TÍTULO: **CWPO de fenol usando negro de humo. Estudio cinético.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Sociedad Española de Catálisis (SECAT).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con presentación ORAL.

CONGRESO: SECAT'15 Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

País de Publicación: España.

Páginas (inicial y final): 19-19.

Año de publicación: 2015.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Barcelona, (ESPAÑA).

FECHA: 13-15 de Julio de 2015

10. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodríguez, R. S. Ribeiro, A. M. T. Silva, J. L. Faria, H. T. Gomes.*

TÍTULO: **Reaction lag-phase in the CWPO of 4-nitrophenol solutions with P doped carbon black catalysts.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Real Sociedad Española de Química (RSEQ).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con POSTER.

CONGRESO: XXXV BIENAL RSEQ 2015.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

Editorial/País de publicación: Universidade da Coruña/España.

Páginas (inicial y final): 787-787.

Año de publicación: 2015.

ISSN/ISBN (si lo tiene)/Depósito Legal: 978-84-606-9786-2.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: A Coruña, (ESPAÑA).

FECHA: 19-23 de Julio de 2015

11. AUTOR/ES: *A.L. García-Costa, C.M. Domínguez, J.L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, P. Ocón, J.A. Zazo, J.A. Casas, J.J. Rodríguez.*

TÍTULO: **Densidad de corriente de intercambio como parámetro característico de catalizadores utilizados en procesos CWPO.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Real Sociedad Española de Química (RSEQ).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con presentación ORAL.

CONGRESO: XXXV BIENAL RSEQ 2015.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

Editorial/País de publicación: Universidade da Coruña/España.

Páginas (inicial y final): 754-754.

Año de publicación: 2015.

ISSN/ISBN (si lo tiene)/Depósito Legal: 978-84-606-9786-2.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: A Coruña, (ESPAÑA).

FECHA: 19-23 de Julio de 2015

12. AUTOR/ES: *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, J. A. Casas, J. J. Rodríguez.*

TÍTULO: **Negros de humo dopados con N, P o B como catalizadores en procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno.**

ENTIDAD ORGANIZADORA: Grupo Español del Carbón (GEC).

TIPO DE PARTICIPACIÓN: Contribución con presentación ORAL.

CONGRESO: XIII Reunión del Grupo Español del Carbón, GEC.

ÁMBITO (Nacional/internacional): Nacional.

DATOS DE LA PUBLICACIÓN:

Volumen: XIII Reunión del Grupo Español del Carbón: Libro de resúmenes.

Editorial/País de publicación: Universidad de Alicante/España.

Páginas (inicial y final): 146-147.

Año de publicación: 2015.

ISSN/ISBN (si lo tiene)/Depósito Legal: 978-84-9717-393-3.

LUGAR DE CELEBRACIÓN: Alicante, (ESPAÑA).

FECHA: 18-21 de Octubre de 2015.

All.2 Publicaciones en revistas

Los siguientes trabajos se presentan en orden cronológico:

1. AUTOR/ES (p.o. de firma): *J. M. Escola, J. Aguado, D. P. Serrano, L. Briones, J. L. Díaz de Tuesta, R. Calvo, E. Fernandez.*

TÍTULO: Conversion of polyethylene into transportation fuels by the combination of thermal cracking and catalytic hydrotreating over ni-supported hierarchical beta zeolite.

NOMBRE DE LA REVISTA: *energy&fuels*.

Volumen; páginas: 26 y 3187-3195.

Editorial/País de publicación: American Chemical Society/USA.

Año de publicación: 2012.

DOI/ISSN: 10.1021/ef300938r / 0887-0624.

13. AUTOR/ES (p.o. de firma): *J.L. Díaz de Tuesta, E. Casas, J. Moreno, P. Perez Nebreda, J.M. Escola, R. Van Grieken.*

TÍTULO: Synthesis and characterization of low molecular weight poly(1-butene) macromolecules prepared using metallocene catalysts.

NOMBRE DE LA REVISTA: *Applied Catalysis A: General*.

Volumen; páginas: 460-461 y 70-77.

Editorial: ELSEVIER SCIENCE BV/AMSTERDAM, NETHERLANDS.

Año de publicación: 2013.

DOI/ISSN: 10.1016/j.apcata.2013.04.020 / 0926-860X.

14. AUTOR/ES (p.o. de firma): *J. L. Díaz de Tuesta, A. Quintanilla, C. García-Figueruelo J. A. Casas, J. J. Rodriguez.*

TÍTULO: Application of high-temperature fenton oxidation for the treatment of sulfonation plant wastewater.

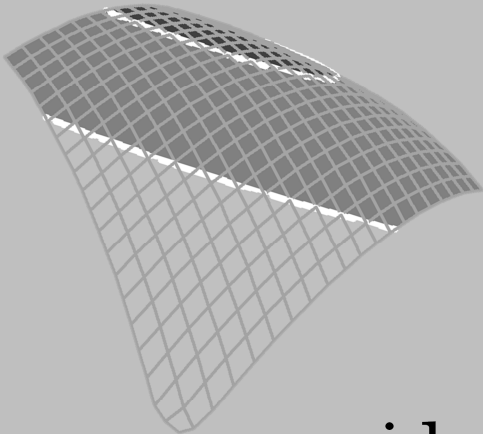
NOMBRE DE LA REVISTA: *J Chem Technol Biotechnol*.

Volumen; páginas: 90; 1839-1846.

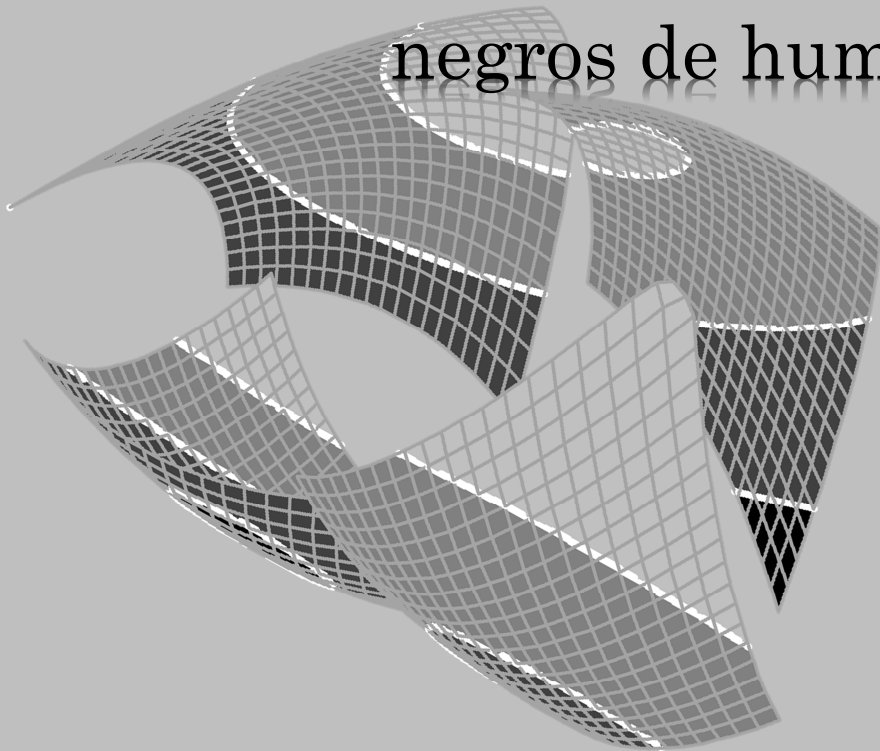
Editorial: WILEY-BLACKWELL/USA.

Año de publicación: 2015.

DOI/ISSN: 10.1002/jctb.4494 / 0268-2575



Modelización cinética y
simulación de procesos de
oxidación húmeda con peróxido
de hidrógeno catalizada por
negros de humo dopados



Díaz de Tuesta, Jose Luis.

Tesis Doctoral, 2016.

