

INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO FENTON PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Tesis Doctoral, Madrid 2012

GEMA PLIEGO RODRÍGUEZ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Ingeniería Química



**INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO FENTON PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES**

Tesis Doctoral

Gema Pliego Rodríguez

Madrid, 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Ingeniería Química



**INTENSIFICACIÓN DEL PROCESO FENTON PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES**

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctor con Mención Europea

presenta

Gema Pliego Rodríguez

Directores: Dr. José Antonio Casas de Pedro

Dr. Juan Antonio Zazo Martínez

Madrid, 2012

D. José Antonio Casas de Pedro, Profesor Titular de Universidad, y **D. Juan Antonio Zazo Martínez**, Profesor Titular de Universidad, ambos profesores del Área de Ingeniería Química y pertenecientes al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid.

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Intensificación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales”, presentado por Dña. Gema Pliego Rodríguez, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios del Área 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 diez de enero de dos mil doce.

José Antonio Casas de Pedro

Juan Antonio Zazo Martínez

A mi familia y amigos

Every finish line is the beginning of a new race

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos CTQ2007-61748/PPQ, del Ministerio de Ciencia e Innovación, y REMTAVARES II (S2009/AMB-1566), de la Comunidad de Madrid, y a la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador (FPI).

GRACIAS...

...por haberme ayudado a cumplir un sueño haciendo que el mejor resultado experimental obtenido haya sido teneros a mi lado.

Por ello quiero agradecer, y se queda muy corta la palabra, al Dr. José Antonio Casas de Pedro que el 9 de Junio de 2008 confiara en mí para realizar esta Tesis Doctoral. GRACIAS por tu tiempo, tus conocimientos y tus enseñanzas. GRACIAS por tu buen humor, tu apoyo, tu cercanía, tus ánimos y tu ilusión. Gran Padre, ha sido un gran honor trabajar bajo tu dirección. GRACIAS por mostrarme el valor de la constancia y del trabajo bien hecho.

Nada de esto habría sido posible sin el Dr. Juan Antonio Zazo Martínez. Te conocí el 2 de Septiembre de 2008. “¡Chiquillo, es más largo que un día sin pan!” Pensé. Y desde entonces has estado cargando con esta pequeña, pero pesada, Cerezita sin rechistar. Siempre has estado ahí, confiando en mí sin albergar nunca la más mínima duda, ni si quiera cuando pesaba el hierro como me daba la gana y tú no conseguías ajustar el modelo. Pero nunca dudaste del dato que yo te di. GRACIAS por dirigir este trabajo con tanta ilusión y entusiasmo. Little John, GRACIAS por tu tiempo, tus consejos, tu alegría y tu confianza. Little John y Gran Padre, Gran Padre y Little John: GRACIAS a los dos por enseñarme una nueva forma de vida.

Al Dr. Juan José Rodríguez Jiménez, quisiera darle las GRACIAS por sus aportaciones y su colaboración. GRACIAS sacar siempre tiempo de donde no hay para corregir los artículos y echar una mano.

“Fenomenales poderes cósmicos y un espacio chiquitín para vivir” Así, como la lámpara de Aladdín, es el C-VI: un lugar pequeño y

mágico lleno de personas absolutamente increíbles. Grandes personas que trabajan a destajo y llenas de ilusión por conseguir su sueño, pero que han estado SIEMPRE dispuestas a ayudarme por mucho agobio o trabajo que tuvieran. Maca, Jose, Carmen y María, GRACIAS por hacerme cada día un poco más feliz y por absolutamente todos y cada uno de los momentos que hemos compartido. Sois lo más grande y lo mejor que alguien se puede encontrar por el camino. Tengo mucha suerte de teneros a mi lado.

Juse, lo nuestro fue amistad a primera vista. GRACIAS por tu ayuda, tu compañía, tu cercanía, por nuestras conversaciones, por tu infinita paciencia, por quererme tanto. En fin, GRACIAS por ser mi gran amigo.

Wey, quisiera darte las GRACIAS por ser MI Wey. ¿Recuerdas cuántas veces nos vimos en fatigas fatigosas? Lo que nunca te dije fue que gracias a ti no había fatigas. Desde luego que eres la élite, pero no sabes hasta qué punto. GRACIAS por tu ayuda, tu alegría, tu risa, tu ilusión y tu amistad.

Chili, me gustaría que supieras cuánto me alegro de poder contar contigo. GRACIAS por escucharme, por tu bondad, tu apoyo, tu ayuda, tu sinceridad y tu amistad. GRACIAS por ser una gran cherry. Sin ti el ramo de cerezas se queda cojo.

Meri, la dulce Meri. GRACIAS por tu dulzura, tu comprensión, tu sonrisa, tus ánimos, tu ayuda y tu amistad. GRACIAS por poner ese toque de orden entre tanto desorden.

La Planta Piloto, otro lugar encantado lleno de gente encantadora. Luis, GRACIAS por hacer que los experimentos allí fueran tan divertidos, por tu compañía y dedicación. GRACIAS por hacer que el laboratorio funcione. Lemus, GRACIAS por los buenos

momentos, por hacerme reír y por tu ayuda. Sonia Sanchís, GRACIAS por ayudarme con el asombroso mundo de los procesos biológicos y contestar siempre con tanta dedicación a mis mails, sé que llegué a ser muy pesada.

Y no dejo de pensar en lo afortunada que soy por tener a gente tan maravillosa a mi lado. Sonia Blasco, GRACIAS por tus abrazos y tus super conocimientos. GRACIAS por escucharme. Noe, GRACIAS por tu simpatía, tu bondad y tu cercanía. Jorge, GRACIAS por tu alegría y tu entusiasmo. Ana Queen, GRACIAS por los momentos tan geniales que pasamos en el C-VI y por hacer que se te eche de menos.

Y llegamos a la otra loca de los gatos, Zah. GRAICAS por estar siempre dispuesta ayudarme, por tus consejos y tu alegría. Por luchar por este par de trastornás. GRACIAS por ser capaz de ver siempre lo bueno de las personas.

No puedo olvidarme de Málaga y su maravillosa gente. Aurora y M^a José, GRACIAS por ese magnífico congreso en Gerona y por el curso de verano de Málaga y sus deliciosos pescaítos. Sois la caña.

Quisiera darle las GRACIAS a todas aquellas personas que, con su esfuerzo, han contribuido al desarrollo de este trabajo: el SIdI, SEGAINVEX, el servicio de préstamo de la Biblioteca...

Marta, Yoli, Eloy y Alberto, GRACIAS por vuestro interés y vuestro apoyo. GRACIAS por hacerme sentir tan bien con vosotros, por las cenas caseras y las vacaciones.

Marta, GRACIAS por tu carisma y tu fuerza. GRACIAS por ser mucho más que mi cuñada.

Sara, GRACIAS por no rendirte NUNCA. Por ser la persona más fuerte que conozco. Por tu valor, tu apoyo, tu risa... GRACIAS por


quererme como me quieres y hacer que te quiera como te quiero. Y ya que estamos, GRACIAS por diseñar la portada y los capítulos de este trabajo. “No hay un genio tan genial”

Tita, GRACIAS por quererme tanto. Por venirte a Arganda y por dejarme ir a buscarte y llevarte a casa. Por todos esos buenos momentos.

Laura, mi querida Laura. Nunca jamás voy a poder expresar en un papel lo que significas para mí, pero quiero darte las GRACIAS por ser MI HERMANA, la mejor hermana del mundo. GRACIAS por hacerme sentir lo que siento por ti. Estoy tan orgullosa de ti. Eres increíble. Albertito, Albertito... GRACIAS por ser el mejor cuñado que se puede tener.

Imagino que cuando estaba en 5º de EGB no pensabais que podía llegar hasta aquí. Pues si lo he logrado es GRACIAS a vosotros: Mª del Carmen y Francisco. MI MADRE y MI PADRE. GRACIAS por vuestro sacrificio y dedicación. GRACIAS por vuestro apoyo y por todo lo que me habéis dado y enseñado. Si hay algo que tengo claro en esta vida es que quiero llegar a ser exactamente igual que vosotros.

Javier, tu turno. Por ti estoy hoy aquí. Y por ti sonrío cada día. GRACIAS por hacer que este sueño haya sido aún más increíble y bonito. GRACIAS por estar SIEMPRE a mi lado, por tu optimismo, tu carisma (viene de serie en los genes), tu alegría, tu lealtad, tu ilusión, tu cariño, tus ánimos, tu bondad, tus correcciones, tu apoyo, en fin, GRACIAS por ser exactamente tal y como eres. Te quiero no sólo por lo que eres, sino por lo que me haces ser cuando estoy contigo.

A todos, GRACIAS por aportar a mi vida algo que va mucho más allá de la ciencia: la felicidad 

ÍNDICE



ÍNDICE

RESUMEN	VII
SUMMARY.....	XIII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MARCO LEGAL DEL AGUA	2
1.2. EL FENOL COMO CONTAMINANTE MODELO.....	3
1.3. LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	6
1.3.1. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.....	8
1.3.1.1. Tratamiento físico-químico.....	9
1.3.1.2. Procesos de oxidación avanzada	12
1.4. EL PROCESO FENTON	13
1.4.1. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON	18
1.4.2. EL PROCESO FENTON A ALTA TEMPERATURA	20

1.4.3. APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES.....	22
1.4.3.1. Aguas procedentes de la industria química	22
1.4.3.2. Aguas procedentes de la industria del procesado del cuero	29
1.4.3.3. Aguas procedentes de la industria del procesado del corcho..	30
1.4.3.4. Aguas procedentes de la industria productora de aceituna y aceite de oliva	32
1.4.3.5. Aguas procedentes de la industria textil.....	35
1.4.3.6. Aguas procedentes de la industria papelera	37
1.4.3.7. Aguas procedentes de lixiviados de vertederos	39
1.5. OBJETIVO DEL TRABAJO.....	42
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	43
2.1. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	44
2.1.1. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA	44
2.1.1.1. Estudio de la descomposición térmica del H_2O_2	44
2.1.1.2. Influencia de la temperatura en la oxidación de fenol con H_2O_2	45
2.1.1.3. Influencia de la temperatura en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton	45
2.1.1.4. Evolución de la concentración de ácido oxálico	46
2.1.2. APLICACIÓN A AGUAS REALES DE PROCESO I. TRATAMIENTO EN DISCONTINUO	47
2.1.2.1. Pre-tratamiento.....	47
2.1.2.2. Oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura	49
2.1.3. APLICACIÓN A AGUAS REALES DE PROCESO II. TRATAMIENTO EN SEMICONTINUO.....	50
2.1.3.1. Pre-tratamiento.....	50
2.1.3.2. Oxidación avanzada mediante reactivo Fenton.....	51
2.2. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS	52
2.2.1. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE H_2O_2 EN DISOLUCIÓN	52

2.2.2.MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL, INTERMEDIOS AROMÁTICOS Y ÁCIDOS ORGÁNICOS.....	53
2.2.3.MEDIDA DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT).....	54
2.2.4.MEDIDA DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO) ..	55
2.2.5.DETECCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN LAS AGUAS REALES DE PROCESO	56
2.2.6.MEDIDA DE LA ECOTOXICIDAD.....	57
2.2.7.MEDIDA DE LA DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO (DBO ₅)	61
2.2.8.DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD RÁPIDA.....	61
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	63
2.3.1.ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL.....	63
2.3.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL.....	64
2.3.3.DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLICRISTAL.....	64
2.4. TRATAMIENTO DE DATOS: BALANCE DE CARBONO.....	65
2.5. REACTIVOS EMPLEADOS	66

CAPÍTULO 3. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE

REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA..... 71

3.1. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE H ₂ O ₂	70
3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL CON H ₂ O ₂	71
3.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON.....	75
3.3.1.EVOLUCIÓN DE LOS INTERMEDIOS DE REACCIÓN	77
3.3.2.EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO	82
3.4. CONSUMO Y APROVECHAMIENTO DE H ₂ O ₂ CON LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	88
3.5. MODELO CINÉTICO.....	90
3.5.1.SIMULACIÓN.....	93

CAPÍTULO 4. APLICACIÓN A AGUAS REALES**DE PROCESO I. TRATAMIENTO EN DISCONTINUO..... 97**

4.1. AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DE LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS.....	98
4.1.1.CARACTERIZACIÓN.....	99
4.1.2.PRE-TRATAMIENTO.....	102
4.1.3.OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA.....	103
4.2. AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DE LA FABRICACIÓN DE TINTAS DE SEGURIDAD.....	109
4.2.1.CARACTERIZACIÓN.....	110
4.2.2.PRE-TRATAMIENTO.....	113
4.2.3.OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA.....	114
4.3. AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DE LA FABRICACIÓN DE COMÉTICOS.....	117
4.3.1.CARACTERIZACIÓN.....	118
4.3.2.PRE-TRATAMIENTO.....	120
4.3.3.OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA.....	121
4.4. ESTIMACIÓN DE COSTES	125
4.5. MODELO CINÉTICO.....	129

CAPÍTULO 5. APLICACIÓN A AGUAS REALES**DE PROCESO II. TRATAMIENTO EN SEMICONTINUO 133**

5.1. CARACTERIZACIÓN.....	134
5.2. PRE-TRATAMIENTO	137
5.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON	140
5.3.1.CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON	141
5.3.2.ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD RÁPIDA	155
5.4. ESTIMACIÓN DE COSTES	158

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	161
CONCLUSIONS.....	165
NOMENCLATURA	169
BIBLIOGRAFÍA	173
ANEXO	195

RESUMEN/SUMMARY



RESUMEN

La necesidad de desarrollar soluciones técnicas capaces de cumplir con los límites de vertido cada vez más estrictos para las aguas residuales industriales, o que permiten su reutilización, ha dirigido los esfuerzos de investigación hacia la implantación de nuevos tratamientos o a la intensificación de los ya disponibles.

El proceso Fenton surge como una forma adecuada de tratar una gran variedad de efluentes industriales. Este proceso implica la generación de radicales $\text{HO}_x\cdot$ mediante la descomposición catalítica de H_2O_2 por medio de Fe^{2+} en medio ácido (valores de pH cercanos a 3). El mecanismo general también incluye varias reacciones secundarias, entre ellas, la regeneración de Fe^{2+} por reacción entre Fe^{3+} y H_2O_2 , así como reacciones competitivas que limitan la producción de radicales.

Este tratamiento presenta algunas ventajas importantes con respecto a otros procesos, como la abundancia y bajo coste del Fe, la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente, así como las simples condiciones de operación y equipamiento. Sin embargo, su aplicación al tratamiento de aguas residuales industriales se limita a efluentes con contenidos en DQO relativamente bajos ($< 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) debido a los altos requerimientos tanto de H_2O_2 , lo que supone un elevado coste operacional,

como de hierro, que implica la generación de importantes volúmenes de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en la etapa de neutralización.

Algunas de estas desventajas pueden resolverse mediante la combinación del proceso Fenton con el tratamiento biológico. El efluente se trata primero mediante oxidación química reduciendo la toxicidad y aumentando la biodegradabilidad hasta unos límites asimilables para el posterior tratamiento biológico, minimizando de esta forma el consumo de H_2O_2 . Otras posibilidades se basan en una adición continua de H_2O_2 o integrando el proceso Fenton con la coagulación-floculación-adsorción. Por otro lado, el empleo de catalizadores heterogéneos, en el que el hierro se fija en la superficie del soporte, se plantea como una alternativa viable para evitar la formación de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el vertido final, siendo además el catalizador fácilmente recuperable tras finalizar el proceso.

El incremento de la temperatura como alternativa para mejorar la eficiencia del proceso Fenton apenas se ha investigado hasta ahora, ya que la idea de que la descomposición térmica del agua oxigenada afecta negativamente al proceso está ampliamente extendida. Sin embargo, el aumento de la temperatura da lugar a un uso más eficiente del H_2O_2 (definido como la cantidad de COT eliminado por unidad de H_2O_2 descompuesta) mediante la mayor generación de radicales a bajas concentraciones de Fe^{2+} . Una disminución de la dosis de hierro es importante, ya que reduce la cantidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado y también mejora la eficiencia de H_2O_2 al minimizar las reacciones competitivas entre H_2O_2 , $\text{HO}_x\cdot$ y Fe^{3+} . Por lo tanto, el aumento de la temperatura puede ser considerado como una forma de intensificación del proceso Fenton convencional.

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la temperatura (25-130 °C) sobre este tratamiento utilizando fenol como compuesto modelo. Previamente se analizó la descomposición térmica del H_2O_2 en el mismo intervalo y su eficacia como oxidante en ausencia de sales de hierro a un valor de

pH de 3. En todos los casos los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo; en reactor tipo tanque agitado.

La estabilidad del H_2O_2 disminuye significativamente con la temperatura. Mientras que a 50 °C la concentración de H_2O_2 apenas varía, aproximadamente el 50% de la cantidad inicial desaparece tras 30 minutos a 130 °C. La evolución del H_2O_2 con la temperatura se puede describir mediante una cinética de primer orden. Con respecto a su eficacia como oxidante, a pesar de alcanzar conversiones moderadas del compuesto de partida, apenas se logra la mineralización de la materia orgánica. La capacidad oxidante del H_2O_2 se ve incrementada significativamente con la adición de sales de hierro (II) en medio ácido, lo que conduce a la formación de radicales OH.

La cinética y la eficacia del proceso Fenton aumentan considerablemente con la temperatura, alcanzándose conversiones de COT cercanas al 85% a 120 °C, frente a valores inferiores al 30% cuando se trabaja a 25 °C, empleando las mismas dosis de reactivos. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la escasa influencia de la descomposición térmica del H_2O_2 en la eficacia del proceso Fenton.

Los principales productos de reacción identificados fueron el ácido fórmico y el ácido oxálico. Tanto el fenol como los intermedios aromáticos fueron eliminados, en todos los casos, en los primeros minutos de reacción. No obstante, la diferencia entre los valores de COT medios y la cantidad de carbono en los intermedios analizados, pone de manifiesto la existencia de compuestos no identificados. El hecho de que esta diferencia sea más significativa durante las primeras etapas de la reacción indica que se trata de intermedios de oxidación entre el fenol y los ácidos orgánicos, posiblemente compuestos de condensación de tipo poliaromático.

El aumento de la temperatura reduce la formación de estos intermedios no identificados, que son completamente eliminados a temperaturas superiores a

110 °C tras 4h de reacción. Del mismo modo, se consigue reducir la producción de ácido fórmico y aumentar la velocidad de oxidación de dicho ácido a CO₂ y H₂O. El ácido oxálico presenta una tendencia similar con la temperatura y su comportamiento difiere del observado a temperaturas moderadas, en las que presenta un carácter refractario a este tratamiento.

El incremento de la temperatura (120 °C) permite la completa eliminación del ácido oxálico que se convierte en un intermedio fácilmente oxidable mediante reactivo Fenton. En ausencia de H₂O₂, su degradación se debe a la oxidación directa mediante el hierro presente en el medio de reacción.

La viabilidad económica de este tratamiento a altas temperaturas viene determinada por la eficiencia en el consumo de H₂O₂, definida como la cantidad de materia orgánica eliminada por unidad de agua oxigenada alimentada. Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto un incremento significativo de este parámetro con la temperatura. Mientras que a 25 °C se convierten 43 mg COT/g H₂O₂ alimentada (el valor máximo corresponde a 153 mg COT/g H₂O₂), a 130 °C se convierten 124 mg COT/g H₂O₂, lo que supone un valor 2,8 veces superior al obtenido a 25°C. La eficiencia también mejora considerablemente con respecto a los valores obtenidos empleando altas dosis de hierro (100 mg·L⁻¹) y H₂O₂ (5000 mg·L⁻¹) a 25 °C, donde se obtuvieron eficiencias inferiores a 10 mg COT/g H₂O₂ alimentada.

La evolución del COT con la temperatura se ha ajustado a un modelo cinético en el que el COT se estructura en tres bloques, en función de su capacidad oxidativa. Un primer grupo (COT_A) engloba a los compuestos fácilmente oxidables, como el fenol y los intermedios aromáticos. Un segundo grupo (COT_B) en el que se incluyen compuestos oxidables como los polímeros de condensación, el ácido maleico y el ácido fórmico. El tercer grupo (COT_C) lo formarían aquellos intermedios más refractarios a este tratamiento. El valor de las constantes cinéticas obtenidas indica que hay un cambio en la evolución del COT con la temperatura. A valores inferiores a 100 °C predomina la

transformación del COT_A en COT_B mientras que por encima de este valor, la ruta principal de oxidación es la transformación directa de COT_A en CO_2 y H_2O .

A partir de los resultados obtenidos en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton, se ha estudiado la viabilidad de este proceso para el tratamiento de aguas residuales industriales de diferente naturaleza: fabricación de productos fitosanitarios, elaboración de tintas de seguridad y fabricación de cosméticos. La elevada carga orgánica inicial de los efluentes hizo necesaria la aplicación de un tratamiento previo para reducir la DQO de los efluentes y, por tanto, el requerimiento posterior de H_2O_2 en la oxidación Fenton. Entre los procesos estudiados, la coagulación-adsorción, con $FeCl_3$ como coagulante y bentonita como adsorbente, es el más eficaz, con reducciones de DQO entre el 60 y 90%. Sin embargo, el empleo de bentonita como adsorbente da lugar a la generación de una gran cantidad de lodo que deberá gestionarse adecuadamente.

En la etapa de oxidación mediante reactivo Fenton a $120\text{ }^\circ\text{C}$, empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 y con $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} se alcanzan reducciones significativas de DQO, del orden del 60-70%, en todos los casos. Concentraciones inferiores de catalizador ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Fe^{2+}) permiten obtener resultados similares con un volumen inferior de lodos de $Fe(OH)_3$ generados. Sin embargo, la baja velocidad de producción de radicales en estas condiciones eleva el tiempo de reacción aproximadamente 10 veces, hasta 30 horas, lo que desestima su utilización desde un punto de vista práctico.

La combinación del proceso coagulación-adsorción con la oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura permite reducir la DQO y la ecotoxicidad por debajo del límite de vertido establecido por la legislación (Ley 10/1993 de la Comunidad de Madrid) en $1.750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 25 U.T., respectivamente, siendo el coste global del tratamiento inferior a $15\text{ }\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$ de agua tratada en todos los casos. La eficacia del pre-tratamiento depende de la naturaleza del efluente, sin embargo las características del agua residual apenas influyen sobre el coste por kg de DQO eliminada por el proceso de oxidación,

que se sitúa entre 1 y 1,8 €, y que está principalmente relacionado con los requerimientos de H_2O_2 .

El modelo cinético desarrollado para la oxidación de fenol se ha aplicado para explicar la evolución del COT de los diferentes tipos de aguas residuales durante el proceso de oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura. En este caso, la eliminación de la materia orgánica ocurre a través de una oxidación parcial de los compuestos de partida (COT_A) hacia otros intermedios (COT_B) que son posteriormente oxidados a CO_2 . Por lo tanto, para aguas residuales industriales el modelo planteado se simplifica.

Finalmente, se ha empleado el proceso de oxidación mediante reactivo Fenton para mejorar la biodegradabilidad de efluentes procedentes de los sistemas de refrigeración de una central térmica, caracterizados por una elevada carga orgánica inicial, y en los que los métodos de pre-tratamiento empleados no han sido eficaces para reducir la DQO de partida. Debido a la alta concentración de hierro presente en el agua, la adición de H_2O_2 se realiza en continuo para evitar o minimizar el consumo ineficiente de radicales hidroxilo a través de reacciones competitivas entre el catalizador, el oxidante y los propios radicales. Trabajando a 90 °C, la oxidación Fenton permite obtener una reducción de DQO del 92%, con un coste por kg de DQO eliminada de 1,05 €.

En conclusión, el proceso Fenton es efectivo para el tratamiento de aguas residuales industriales, siendo muy eficaz cuando se aplica en condiciones de alta temperatura y el agua oxigenada es suministrada de forma semicontinua. En estas condiciones se alcanzan las mejores eficacias pudiendo obtener un tratamiento efectivo a un coste razonable.

SUMMARY

The need of developing technical solutions capable of fulfilling the increasingly stringent discharge limits for industrial wastewaters or allowing water recycling or reuse, promotes research efforts towards either the implementation of new treatments or the intensification of those already available.

The Fenton process emerges as a suitable way of treating a wide variety of industrial effluents. This process implies the generation of $\cdot\text{xOH}$ radicals from catalytic H_2O_2 decomposition by means of Fe^{2+} at acidic pH. The overall mechanism also includes several secondary reactions, among them, the regeneration of Fe^{2+} by reaction between Fe^{3+} and H_2O_2 and competitive scavenging reactions involving Fe^{2+} , H_2O_2 and $\cdot\text{OH}$.

This treatment shows some significant advantages with respect to other processes, as the fact that iron is a widely available and non-toxic element and hydrogen peroxide is easy to handle and the excess decomposes to environmentally safe products. Besides, it requires relatively mild operating conditions and simple equipment. However its application to the treatment of real wastewaters has been so far limited mainly due to the high requirements of H_2O_2 and iron which results in high operational cost, and finally leads to the generation of high volumes of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in the neutralization step.

Several alternatives have been proposed in order to overcome these drawbacks. The combination of the Fenton process with biological treatment is one of the most developed. The effluent is first chemically oxidized for the sake of reducing the toxicity and increasing the biodegradability. Other possibilities as semicontinuous H_2O_2 addition, or integrated Fenton-coagulation/flocculation have been proposed. On the other hand, heterogeneous Fenton, where iron is fixed on the surface of a support, is considered as a feasible solution for minimizing iron loss and the consequent generation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sludge.

The possibility of increasing the operating temperature as a way of improving the efficiency of the Fenton process has been so far scarcely investigated, since the idea of thermal decomposition of H_2O_2 into O_2 and H_2O seems to be widely accepted as a serious drawback. However, higher temperatures could lead to a more efficient use of H_2O_2 (defined as the amount of TOC removed per unit weight of H_2O_2 decomposed) upon enhanced generation of $\cdot\text{OH}$ radicals at lower Fe^{2+} concentration. A decrease of the iron dose is important since it reduces the amount of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sludge and also improves the efficiency of H_2O_2 by minimizing competitive scavenging reactions. Therefore, increasing the temperature can be considered as a way of intensification of the conventional Fenton process.

In the present work the effect of temperature (25-130 °C) on the performance of the Fenton process using phenol as target pollutant has been studied. Previously, the thermal decomposition of H_2O_2 and its effectiveness as an oxidant in the absence of iron salts at pH of 3 were analyzed. All the experiments were carried out in batch, in a stirred tank type reactor.

The influence of this variable on the rate of mineralization as well as on the efficiency of H_2O_2 at low Fe^{2+} concentration was analyzed attempting to optimize this treatment. The results were compared to those obtained in previous works with higher H_2O_2 and Fe^{2+} doses at lower temperatures commonly used in the conventional Fenton process. Finally, a kinetic lumped model was used, which described fairly well the evolution of TOC thus providing a useful tool for design purposes. So far, the effect of temperature on the performance of Fenton process has been scarcely investigated. Lopez et al.²⁵ studied that effect at 25 and 70°C on the evolution of TOC and the oxidation byproducts but these authors used H_2O_2 and Fe^{2+} doses substantially higher than ours as well as much larger reaction times. In the present work, a wider temperature range (up to 130°C) has been tested and the efficiency of H_2O_2 consumption has been carefully considered given its critical importance on the economy of the Fenton process.

Hydrogen peroxide is thermodynamically unstable. Around 50% of initial H_2O_2 concentration decomposes by means of temperature after 30 min at 130 °C, whereas it hardly occurs at temperatures lower than 50 °C. The evolution of H_2O_2 decomposition by means of temperature can be described by a first-order kinetic model.

With regard to the oxidizing effectiveness of H_2O_2 , it has to be mentioned that despite of the moderate phenol conversion reached, the complete mineralization was hardly achieved. The oxidizing power of H_2O_2 improves significantly when iron salts (II) are added in the reaction medium at acidic pH, due to the production of hydroxyl radicals.

The kinetics and efficiency of Fenton process significantly increase with temperature, reaching TOC conversions close to 85% at 120 °C, while at 25 °C this percentage is below 30%, using the same doses of reagents. The results obtained show that the efficiency of the Fenton process is hardly affected by the thermal decomposition of H_2O_2 .

The main oxidation byproducts identified were formic acid and oxalic acid, since phenol and the aromatic byproducts were almost completely converted within the first minutes of reaction time in all cases. However, the differences between the TOC measured and the calculated from the identified compounds reveal the presence of unidentified byproducts. Due to their formation during the early stages of the reaction, they are usually assessed to oxidation intermediates between phenol and organic acids, probably condensation species.

The condensation byproducts can be oxidized to short-chain acids under more severe conditions. In this way, the amount of condensation byproducts formed decreases as the temperature increases, being almost negligible above 110 °C after 4h reaction time. Similarly, the amount of formic acid is reduced and its oxidation rate to CO₂ and H₂O is increased. Oxalic acid showed a similar trend with temperature and its behavior differs dramatically from that observed at mild conditions, where this acid shows quite resistant to Fenton oxidation.

Increasing temperature (120 ° C) allows achieving the complete removal of oxalic acid which is turned into an intermediate readily oxidizable by Fenton. In the absence of H₂O₂, its degradation is due to direct oxidation by the iron present in the reaction medium.

The economic viability of the high-temperature treatment is determined by the H₂O₂ yield, defined as the amount of TOC converted per unit of stoichiometric hydrogen peroxide fed. The results obtained in the present work show that the H₂O₂ yield increases with temperature. While at 25 °C 43 mg TOC·g⁻¹ H₂O₂ fed are converted (the maximum value corresponds to 153 mg TOC·g⁻¹ H₂O₂), at 130 ° C 124 mg TOC·g⁻¹ H₂O₂ are converted, almost 2.8 times the value observed at 25 °C. Increasing the temperature is a better strategy than stressing the H₂O₂ and Fe²⁺ doses beyond 5.000 mg·L⁻¹ and around 100 mg·L⁻¹, respectively, at 25 °C. Under these conditions, yields lower than 10 mg TOC·g⁻¹ H₂O₂ fed were obtained.

TOC evolution with temperature is set to a kinetic model in which the TOC is divided into three blocks according to their oxidative capacity. TOC_A lumps easily oxidizable compounds, that is, phenol and aromatic intermediates, TOC_B corresponds to oxidizable compounds, among them maleic and formic acids as well as the condensation species and TOC_C includes those compounds that are refractory to this treatment. According to the rate constants, temperature below 100 °C leads to the classical Fenton pathway, where TOC_A is partially oxidized to TOC_B , whereas the increase of temperature above 100 °C favors TOC_A oxidation up to CO_2 rather than to TOC_B .

Based on the results obtained in phenol oxidation by Fenton reagent, the feasibility of this process for the treatment of three different real industrial wastewater from pesticide, security inks and cosmetics is studied. The high COD values of the three wastewater demanded some kind of pre-treatment in order to reduce the initial organic load and therefore, the H_2O_2 requirements in the Fenton oxidation. Fairly important reductions of COD, between 60 and 90%, were achieved by using a coagulation-adsorption pre-treatment, with FeCl_3 as coagulant and bentonite as an adsorbent. However, the use of bentonite as adsorbent leads to the generation of large amounts of sludge which should be managed properly.

Fenton oxidation at 120 °C, using the stoichiometric amount of H_2O_2 and $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$, led to significant COD reductions, between 60-70% in all cases. Lower concentrations of catalyst ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$) allowed to obtain similar results in COD reduction, and consequently, lower volume of sludge $\text{Fe}(\text{OH})_3$ was generated. However, the time reaction increased dramatically from about 4h to around 30 h due the low rate of radical production under these conditions.

The combination of coagulation-adsorption process and high temperature Fenton oxidation allows achieving the regional discharge limits of COD and ecotoxicity fixed at $1.750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 25 T.U., respectively by the Regional Community of Madrid (Act. 10/1993). The overall cost is less than $15 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ of

treated water in all cases. The efficacy of this pre-treatment strongly depends on the nature of the effluent, whereas for the high temperature Fenton process the effectiveness is hardly affected. The cost per kg of COD removed is in all cases around 1-1.8 €, and is mainly related to the H₂O₂ requirements.

The kinetic modeling developed for the oxidation of phenol has been applied to explain the TOC evolution of the different types of wastewater upon high temperature Fenton oxidation. In this case, the organic matter removal occurs through a partial oxidation of the starting compounds (TOC_A) to other intermediates (TOC_B) which are then oxidized to CO₂. Therefore, the proposed model is simplified for its application to industrial wastewater.

Finally, Fenton treatment is assessed as an alternative to improve the biodegradability of effluents from cooling systems of a power plant, which are characterized by high initial organic load. Previously, several pre-treatments were carried out without significant COD reduction. The high iron concentration in the raw wastewater requires distributing the overall dose of H₂O₂ as a continuous feed in order to avoid the concurrence of competitive scavenging reactions involving Fe, H₂O₂ and ·_xOH. In this sense, working at 90 °C, 92% of COD removal is achieved and the cost per kg of COD removed is around 1.05 €.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La Tierra es conocida como el Planeta Azul, sin embargo, según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS), más de mil millones de personas no tienen acceso de modo regular a agua potable. Esta aparente contradicción es debida a la escasez de agua dulce y su mal reparto en el espacio y en el tiempo.

La gran mayoría del agua en la Tierra, casi el 97,5%, se encuentra en los mares y los océanos, por lo que presenta una alta salinidad y no es apta para uso doméstico, agrícola o industrial. Del total del agua dulce (2,5%), más de dos tercios se encuentra acumulada en los polos. Así pues, solo una pequeña fracción, del orden del 1% del total del agua en la Tierra se encuentra accesible en los ríos o en los acuíferos, tal y como muestra la Figura 1.1.

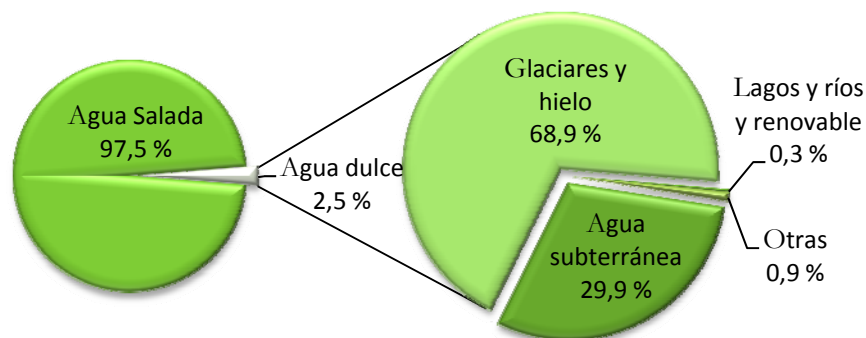


Figura 1.1. Distribución del agua en el planeta (Carrera, 2009).

El agua dulce de calidad es un recurso natural cada vez más escaso, indispensable para la vida humana e imprescindible como soporte de cualquier forma de vida en la naturaleza. Sin embargo, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. La adopción progresiva de medidas legislativas para evitar la contaminación del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. A pesar de estas medidas, la creciente demanda de agua y el descubrimiento continuo de nuevos contaminantes potencialmente peligrosos, implican la necesidad de continuar investigando en todas aquellas áreas que puedan contribuir a proteger la salud humana y la del medio ambiente para conseguir un uso sostenible de este recurso.

1.1. MARCO LEGAL DEL AGUA

El agua es tanto un derecho como una responsabilidad con valor económico, social y ambiental. Los problemas de escasez de agua de calidad y la importancia de la misma para el desarrollo de la vida han creado la necesidad de desarrollar tratamientos eficientes para retirar los contaminantes del agua antes de su vertido final o, en su defecto, convertirlos en productos inocuos para el medio ambiente.

A nivel europeo, la disposición de mayor relevancia de estos últimos años ha sido la [Directiva Marco del Agua 2000/60/CE](#), completada y modificada por la [Directiva 2006/11/CE](#) por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, de forma que se establezca un marco legislativo básico en contaminación de aguas para todos los estados miembros.

La incorporación de la directiva a nivel estatal se realiza a través de diferentes instrumentos normativos como el [Real Decreto Legislativo 1/2001](#) de

Aguas, que constituye el principal pilar sobre el que se asienta todo el régimen legal español en materia de contaminación de aguas. La última medida legislativa adoptada por el estado español en cumplimiento de la [Directiva 2000/60/CE](#) ha sido el [Real Decreto 907/2007](#) de 6 de julio por el cual se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrológica. Recientemente se han aprobado la [Ley 27/2007](#) de Responsabilidad Medioambiental que regula la responsabilidad de los operadores que desempeñen una actividad económica o profesional para prevenir, evitar y reparar los daños medioambientales según el principio de “quien contamina paga”, y el [Real Decreto 1620/2007](#), que regula el régimen jurídico de la reutilización de aguas depuradas del país.

En materia de tratamiento de aguas residuales, la [Directiva 91/271/CE](#) del 21 de mayo, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas, señala la necesidad de que los vertidos industriales que entren en los sistemas colectores e instalaciones de tratamiento de aguas residuales urbanas sean objeto de un tratamiento previo para garantizar que no provoquen efectos nocivos sobre las personas y el medio ambiente.

La tendencia por tanto, en Europa y en España, especialmente tras la promulgación de la [Ley 16/2002](#) de prevención y control integrados de la contaminación, y la puesta en marcha del PRTR-España (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes), es reducir el vertido de algunos contaminantes específicos y emplear sistemas avanzados de tratamiento de aguas residuales “in situ”.

Entre las principales sustancias contaminantes, de acuerdo a la [Ley 16/2002](#), que se tomarán obligatoriamente en consideración para fijar valores límite de emisiones a las aguas, se encuentran: compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático, sustancias y preparados con propiedades cancerígenas o mutagénicas que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático, los hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas, persistentes y bioacumulables, cianuros, biocidas y productos

fitosanitarios y sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (computables mediante parámetros tales como la DBO₅, DQO).

En la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la Comunidad Autónoma de Madrid ([Ley 10/1993](#)) se establece también la necesidad de identificar los vertidos y definir determinados parámetros de contaminación. Asimismo, fija un valor máximo de DQO de 1.750 mg·L⁻¹ para los vertidos de aguas residuales industriales a la red integral de saneamiento y hace referencia a la ecotoxicidad del efluente, que debe tener un valor máximo de 25 U.T.

1.2. EL FENOL COMO CONTAMINANTE MODELO

Los procesos industriales generan efluentes que contienen compuestos con un alto potencial contaminante. El fenol es uno de los contaminantes del agua más comunes, ya que es tóxico incluso a bajas concentraciones, y su vertido puede dar lugar a la formación de productos sustituidos muy peligrosos.

El fenol fue aislado por primera vez del alquitrán de hulla en 1834 por el químico alemán Runge. Está formado por un anillo bencénico sustituido con un grupo alcohol. A presión y temperatura ambiente es un sólido incoloro y cristalino, muy soluble en disolventes orgánicos, y soluble en agua hasta concentraciones de 93 g·L⁻¹. Se trata de un compuesto tóxico con un olor fuerte y desagradable ([Busca et al., 2008](#)).

La presencia de compuestos fenólicos en el agua es perjudicial tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Presentan un tiempo medio de evaporación total del agua de 88 días sin intervención biológica, siendo extremadamente tóxicos para la vida acuática ([Rey, 2010](#)).

La actividad germicida del fenol está asociada a su capacidad para desnaturalizar las proteínas. Por otro lado, el fenol se absorbe rápidamente por la piel y causa irritación de las mucosas. La exposición prolongada puede producir comas, convulsiones, cianosis e incluso la muerte. Internamente, el fenol afecta al hígado, los riñones, los pulmones y el sistema vascular. La ingestión de 1 g de fenol es mortal para el hombre (Busca et al., 2008).

Un aspecto importante a tener en cuenta, además de los efectos nocivos que posee el propio fenol, es la formación de sus derivados clorados y nitrogenados, que pueden llegar a ser altamente tóxicos y que incrementan su toxicidad con el número de sustituyentes que incorporan. Algunos de estos compuestos aparecen en la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de la Unión Europea (Directiva 2000/60/CE) y están registrados por la Agencia para la Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), junto con el fenol, como contaminantes no deseables debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad (U.S. EPA).

Entre las fuentes industriales más importantes de contaminación por fenoles se encuentran los hornos de coque ($28-3.900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), refinerías de petróleo ($6-500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), industria petroquímica ($2,8-1.220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), procesado del carbón ($9-6.800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y otras industrias como la farmacéutica, producción de plásticos y pinturas, vinícola, industria del corcho y papeleras ($0,1-1.600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (González-Muñoz et al., 2003).

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). En la Figura 1.2 se ha representado la distribución de las emisiones de fenol más importantes en el año 2008 por actividad industrial.

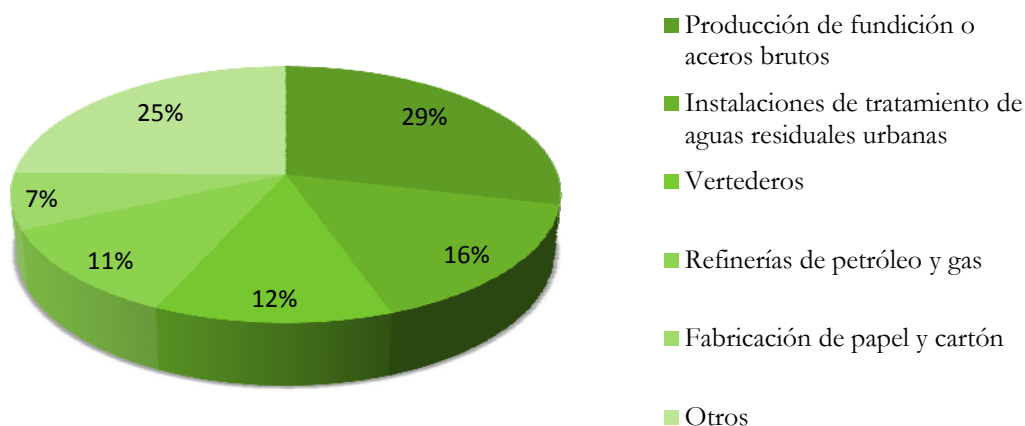


Figura 1.2. Emisiones de compuestos fenólicos al agua en España (2008) (PRTR-España).

1.3. LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las alteraciones que se producen en la calidad inicial del agua pueden llegar a ser muy graves en los casos de procesos industriales, ya que estas actividades generan aguas residuales con una amplia variedad de contaminantes tóxicos. La contaminación de origen industrial produce, por tanto, un mayor grado de impacto ambiental al introducir una gran variedad de sustancias tóxicas que dan lugar a vertidos acuosos contaminados con materia orgánica, metales pesados, radiactividad, ácidos, bases, altas temperaturas...

Las aguas residuales industriales son aquellas que proceden de cualquier actividad industrial en cuyo proceso de producción, transformación o manipulación se utilice el agua, incluyéndose los líquidos residuales, aguas de proceso y aguas de refrigeración. Los líquidos residuales son aquellos que se derivan de la fabricación de productos, siendo principalmente disoluciones de productos químicos.

Según sus vertidos acuosos las industrias pueden clasificarse en cinco grandes grupos:

- ◆ Industrias con efluentes principalmente orgánicos, como son las papeleras, azucareras, conserveras, lavanderías, producción de alimentos, farmacéuticas.
- ◆ Industrias con efluentes orgánicos e inorgánicos, como las coquerías, industrias químicas de base, refinerías y petroquímicas, producción de fertilizantes y la industria textil.
- ◆ Industrias con efluentes principalmente inorgánicos, como algunas industrias químicas de base, explotaciones mineras y salinas, industrias de limpieza y recubrimiento de metales.
- ◆ Industrias con efluentes con materias en suspensión, como lavaderos de mineral y carbón, corte y pulido de minerales, laminación y colada.
- ◆ Industrias con efluentes de refrigeración: centrales térmicas y nucleares.

Debido a las características de este tipo de vertidos, la vigilancia de los índices de contaminación convencionales, como demanda biológica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos en suspensión, microorganismos patógenos y nutrientes, ha dado paso en los últimos años a la consideración adicional de contaminantes específicos, entre los que destacan pesticidas, compuestos fenólicos, derivados halogenados y metales pesados, entre otros, que merecen una atención especial por su elevado carácter tóxico, problema fundamental en el ámbito de los efluentes industriales procedentes del sector químico.

1.3.1. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación que regula el vertido del efluente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas:

- ◆ Métodos no destructivos:
 - Adsorción (carbón activo y otros adsorbentes)
 - Desorción (stripping)
 - Extracción con disolventes
 - Tecnología de membranas (ultrafiltración, nanofiltración)

- ◆ Métodos destructivos:
 - Tratamiento biológico (aerobio y anaerobio)
 - Oxidación química:
 - Incineración
 - Oxidación húmeda catalítica y no catalítica
 - Oxidación húmeda supercrítica
 - Procesos avanzados de oxidación
 - Hidrogenación

En el contexto del tratamiento de contaminantes en efluentes acuosos, la aplicación de una técnica no destructiva se puede entender como una etapa previa de concentración antes de abordar su destrucción química. El objetivo final de los tratamientos destructivos es la mineralización de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, la mineralización completa puede resultar a veces excesivamente cara, siendo una alternativa la transformación de los contaminantes en sustancias biodegradables que no originen problemas de

inhibición del crecimiento de biomasa en tratamientos biológicos convencionales o que permitan la descarga sin originar problemas de ecotoxicidad.

La aplicación de un método u otro depende fundamentalmente de la concentración del contaminante y del caudal a tratar. En la Figura 1.3 se muestran, de forma cualitativa, los intervalos de aplicación más apropiados para los tratamientos destructivos.

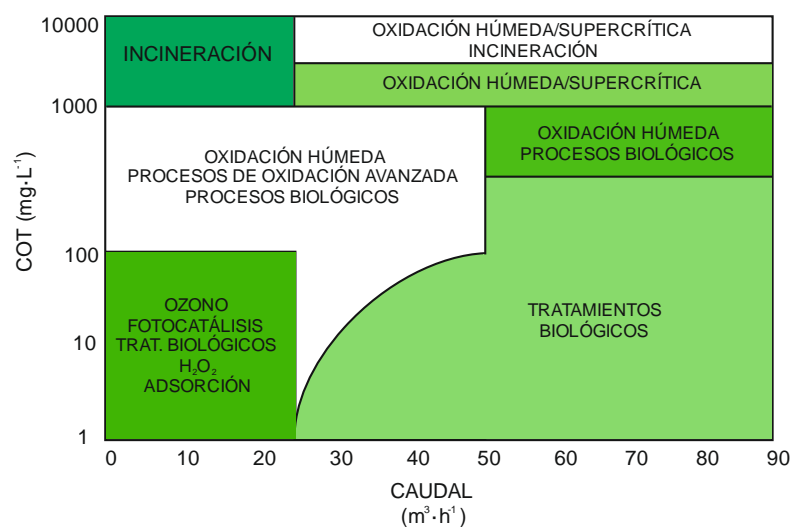


Figura 1.3. Intervalos de aplicación de diferentes tratamientos de oxidación para aguas residuales con compuestos orgánicos (Hancock, 1999).

1.3.1.1. Tratamiento físico-químico

En la depuración de aguas residuales industriales es habitual someter éstas a un tratamiento físico-químico previo siendo el más utilizado la coagulación-floculación. La eficacia de las operaciones posteriores de tratamiento depende del éxito de este proceso (Aguilar, 2002).

En función de su naturaleza, las aguas residuales industriales pueden contener metales pesados, aceites y grasas, sustancias sólidas y materia en suspensión... La separación de gran parte de la materia en suspensión tiene lugar por sedimentación o bien por flotación, dependiendo de las densidades relativas del sólido y del agua. Sin embargo, hay otras partículas muy finas de naturaleza

coloidal con un tamaño comprendido entre 0,001 y 1 μm , que presentan una gran estabilidad en agua, constituyen una parte importante de la contaminación y son la causa principal de la turbidez del agua. Para obtener un proceso de eliminación eficiente de este tipo de partículas mediante sedimentación es preciso llevar a cabo la desestabilización y posterior unión de los coloides en agregados de mayor tamaño, de forma que sean más fácilmente sedimentables. Este proceso de formación de agregados recibe el nombre de coagulación-floculación y se ha empleado satisfactoriamente en el tratamiento de aguas residuales para eliminar sólidos en suspensión, espumas, aceites y compuestos de elevado peso molecular (Xing y Sun, 2009).

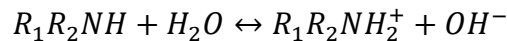
La coagulación es, por tanto, el proceso por el que los componentes de una suspensión estable son desestabilizados por superación de las fuerzas que mantienen su estabilidad. El proceso de floculación consiste en la unión de las partículas desestabilizadas para formar grandes partículas estables o aglomerados. La efectividad del proceso dependerá del agente coagulante-floculante empleado, la dosis, el pH y la naturaleza y concentración de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual (Braz et al., 2010).

Los coagulantes metálicos, sales de hierro y aluminio, han sido históricamente los más utilizados en la clarificación de aguas residuales. Tienen la ventaja de actuar como coagulantes-floculantes al mismo tiempo. Forman especies hidratadas complejas cargadas positivamente: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ y $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. El uso de sales de Fe^{3+} como coagulantes está muy extendido debido a su elevada efectividad en la eliminación del color, turbidez y COT y a que no presenta problemas de toxicidad. Como floculantes o coadyudantes de la floculación se suelen emplear polielectrolitos (polímeros orgánicos con carga eléctrica). Los polielectrolitos pueden clasificarse en:

- ◆ Catiónicos: Cargados positivamente.
- ◆ Aniónicos: Cargados negativamente.

- ◆ No iónicos: No son polielectrolitos en sentido estricto aunque exhiben en disolución muchas de las propiedades floculantes de los anteriores.

Los polielectrolitos catiónicos son poliaminas que se hidrolizan en agua con la siguiente reacción:



Puesto que la hidrólisis da OH^- , a pH alto se fuerza la reacción a la izquierda y el polímero se vuelve no iónico. De forma semejante, los polímeros aniónicos incorporan a su estructura un grupo carboxilo que en agua se ioniza del siguiente modo:



Un pH bajo fuerza la reacción a la izquierda y transforma el polímero aniónico en no iónico. Según esto, generalmente se usan los polímeros catiónicos a bajos pHs y los aniónicos a altos pHs. Esto no significa que en caso contrario dejen de funcionar, sino que se transforman en no iónicos, lo que hará variar en cierto modo su efectividad en el tratamiento concreto al que se aplican.

Como floculantes, y debido a su elevada capacidad de adsorción, se pueden emplear también arcillas. La bentonita es un adsorbente natural que presenta como características principales una alta capacidad de hidratación y permeabilidad. Sus propiedades adsorbentes están relacionadas con su elevada área superficial y su capacidad de intercambio catiónico (Babel y Kurniawan, 2003). Como consecuencia de estas propiedades, la bentonita ha sido empleada eficazmente como adsorbente en el tratamiento de aguas (Ahmad et al., 2005; Pala y Tokat, 2002) y como coadyudante en los procesos de coagulación para mejorar significativamente la eliminación de color y DQO (Demirçi et al., 1998; Badawy y Ali, 2006a).

1.3.1.2. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes, AOPs) fueron definidos por Glaze et al. (1987) 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 interactuar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos en los que se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos que utilizan la elevada capacidad oxidante del radical hidroxilo y que se diferencian entre sí en la forma en la que generan dicho radical. La Figura 1.4 muestra la clasificación de los AOPs en dos grandes bloques, los procesos homogéneos y los procesos heterogéneos, distinguiéndose a su vez entre los que operan con un aporte externo de energía y los que no lo emplean.

En general, se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización se restringe al tratamiento de efluentes con valores de DQO inferiores a $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda.

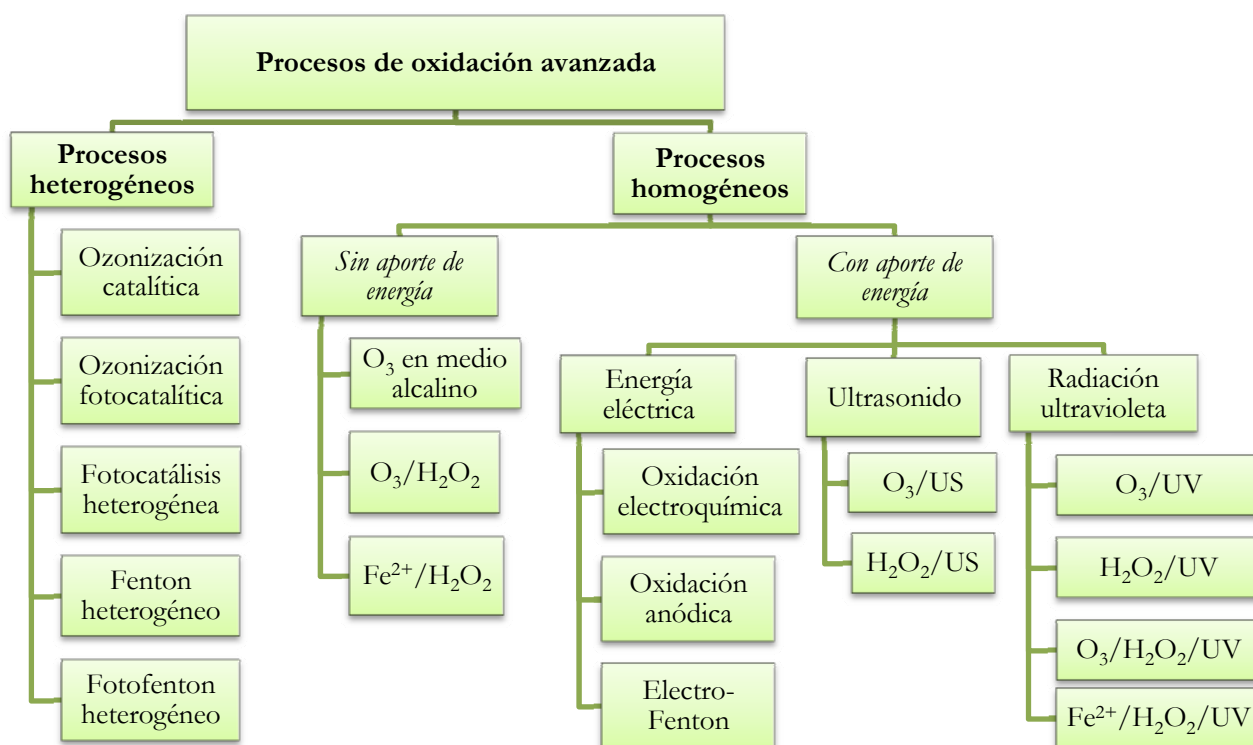
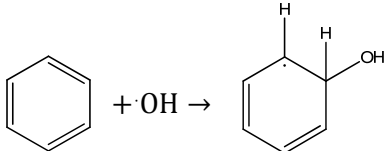


Figura 1.4. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

1.4. EL PROCESO FENTON

Entre los tratamientos de oxidación avanzada, destaca por su efectividad el proceso Fenton, descrito a finales del siglo XIX por H.J.H. Fenton, quien demostró que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos (Fenton, 1894). El mecanismo de reacción que engloba el proceso Fenton es muy complejo, existen multitud de reacciones involucradas que pueden recogerse en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Principales reacciones descritas en el proceso Fenton.

Reacción	k (M·s ⁻¹)	Referencia	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$	76	Walling (1975)	(1.1)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \cdot\text{OOH}$	0,01	Walling (1975)	(1.2)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^8$	Stuglik et al. (1981), Buxton et al. (1988)	(1.3)
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7$	Buxton et al. (1988), Christensen et al. (1982)	(1.4)
$\cdot\text{OOH} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}^+$	$1,58 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	Bielski et al. (1985)	(1.5)
$\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OOH}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	Bielski et al. (1985)	(1.6)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^6$	Jayson et al.(1969), Rush et al. (1985)	(1.7)
$\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$3,1 \cdot 10^5$	Rush et al. (1985)	(1.8)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$	Sehested et al. (1969)	(1.9)
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$4,29 \cdot 10^9$	Sehested et al. (1969)	(1.10)
$\cdot\text{OOH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,23 \cdot 10^5$	Bielski et al. (1985)	(1.11)
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5,0 \cdot 10^7$	Rothschild et al. (1985)	(1.12)
$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^- \xrightarrow{+2\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$	Rush et al. (1985)	(1.13)
$\cdot\text{OH} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{10}$	Sehested et al. (1969)	(1.14)
$\cdot\text{OOH} + \text{O}_2^- \xrightarrow{+\text{H}^+} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$	Bielski et al. (1985)	(1.15)
		von Sonntag (2006)	(1.16)
$\text{RH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$		Beltrán de Heredia et al (2001), von Sonntag(2006)	(1.17)
$\text{R}^{\cdot} + \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{RH} + \text{Fe}^{3+}$		Beltrán de Heredia et al (2001)	(1.18)
$\text{R}^{\cdot} + \text{R}^{\cdot} \rightarrow \text{R} - \text{R}$		Beltrán de Heredia et al (2001)	(1.19)
$\text{R}^{\cdot} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$		Beltrán de Heredia et al (2001)	(1.20)

Una vez que se ha generado el $\cdot\text{OH}$, éste reacciona de forma muy rápida con la materia orgánica (Buxton et al., 1988). El $\cdot\text{OH}$ puede reaccionar a través de tres tipos diferentes de reacciones radicálicas: reacción de adición del radical hidroxilo, eliminación de un átomo de hidrógeno y transferencia de electrones. El tipo de ruta depende de los grupos funcionales de las moléculas presentes en el agua. Así, la reacción de eliminación de un átomo de hidrógeno es despreciable cuando hay en el medio dobles en enlaces del tipo $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ (Söylemez y von Sonntag, 1980), mientras que la ruta basada en de transferencia de electrones es más favorable cuando los potenciales sitios para la adición del $\cdot\text{OH}$ están ocupados por halógenos (Sievers, 2011).

En las reacciones de adición, el radical hidroxilo reacciona muy rápidamente con los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ (1.16) y $\text{C}=\text{N}$ mediante la reacción de adición dando lugar a una especie radicálica. La reacción de eliminación de un átomo de hidrógeno está basada en la mayor energía de disociación del enlace $\text{HO}-\text{H}$ frente a la del enlace $\text{C}-\text{H}$. De esta forma, se puede eliminar un átomo de hidrógeno de un compuesto orgánico para formar un radical orgánico (1.17). Finalmente, la reacción de transferencia electrónica compite con la de adición y, aunque ésta primera es termodinámicamente más favorable, solo se ve favorecida en las reacciones con compuestos fenólicos halogenados debido a que las posiciones orto y para, preferidas para la adición de $\cdot\text{OH}$, están bloqueadas por sustituyentes y es entonces cuando la transferencia de electrones prevalece (von Sonntag, 2006). En cualquiera de los casos, los radicales generados son altamente reactivos y pueden seguir reaccionando, bien con Fe^{2+} (1.18), entre sí (1.19) formándose dímeros o con Fe^{3+} (1.20), lo que regenera el catalizador.

Cabe destacar que no todos los compuestos orgánicos reaccionan a la misma velocidad con el radical OH , sino que la reactividad del sistema es función de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes. Valores típicos de la velocidad de reacción de los radicales OH con la materia orgánica se sitúan entre 10^7 - $10^{10} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$ (Benítez et al., 2000).

Ambos radicales, el $\cdot\text{OH}$ y el $\cdot\text{OOH}$ reaccionan indiscriminadamente con la materia orgánica, pero el segundo suele ser menos reactivo (Domenech et al., 2001). La constante de velocidad para la reacción (1.1) es alta, y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en cuestión de segundos en exceso de H_2O_2 . Se cree por ello que la eliminación de residuos por el reactivo Fenton se debe, en su mayor parte, a un proceso de destrucción catalizado por el sistema $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ (Domenech et al., 2001).

La eficiencia y la velocidad inicial de mineralización aumentan cuando se parte de Fe^{2+} . Sin embargo, el grado de mineralización depende tanto de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , que regenera el catalizador, como del pH, la concentración de catalizador, agua oxigenada y temperatura.

La regeneración del catalizador por parte de los intermedios de reacción, presenta gran importancia ya que devuelve el Fe^{2+} al ciclo catalítico. La eficacia del proceso Fenton depende de la presencia de Fe^{2+} y, por lo tanto, del poder reductor de los intermedios de oxidación (Al-Hayek et al., 1985). Por otro lado, existen intermedios de reacción, como el ácido oxálico, que en lugar de reducir el Fe^{3+} forman complejos con él, eliminándolo del ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, y por lo tanto, reduciendo y/o inhibiendo la oxidación (Dudney y Tarasova, 1998; Ma et al., 2006; Duesterberg et al., 2007). Los nitratos, sulfatos y cloruros, en elevadas concentraciones, también pueden afectar negativamente a la eficacia del proceso debido a que pueden formar complejos con el catalizador (De Laat et al., 2004).

El pH tiene una gran influencia sobre la marcha del proceso. Su efecto está relacionado con el estado de oxidación en el que se encuentra el catalizador y que, a su vez, influye en la generación de radicales (Reacción 1.1). El pH establecido como óptimo para el proceso Fenton es 3 (Zazo, 2004), algunos autores fijan este valor en 2,8 (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello et al., 2006). A valores superiores de pH, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O (Szpyrkowicz et al., 2001). Por otro lado, a pH muy ácido, y a partir de $\text{Fe}(\text{II})$, se produce la formación de $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ que reacciona muy

lentamente con el H_2O_2 ralentizando la generación de $\cdot\text{OH}$, asimismo la reacción entre $\cdot\text{OH}$ y H^+ empieza a ser importante en estas condiciones, donde se ha formado la especie $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, y la regeneración del catalizador por el H_2O_2 se ve inhibida (Pignatello, 1992).

La dosis de catalizador empleada (Fe^{2+}) y la concentración de H_2O_2 son dos factores que presentan gran importancia en la cinética del proceso, estando ambas variables relacionadas entre sí. Mientras que el catalizador determina la velocidad de la reacción, la cantidad de agua oxigenada determina la extensión de la misma. Un aumento en la dosis de Fe^{2+} supondrá un aumento en la velocidad de degradación de la materia orgánica, mientras que un aumento en la concentración de H_2O_2 incrementará el grado de mineralización. Sin embargo, se debe tener en cuenta que una elevada concentración de catalizador y/o un exceso de radicales en el medio puede disminuir la eficiencia del proceso al favorecerse las reacciones competitivas en las que los radicales no reaccionarían con la materia orgánica (Reacciones 1.4, 1.9, 1.10 y 1.11).

Según Martínez y López (2004), a presión atmosférica, el intervalo recomendable de operación está entre $40\text{ }^\circ\text{C}$ y $50\text{ }^\circ\text{C}$, ya que si se sobrepasa los $50\text{ }^\circ\text{C}$, se acelera la descomposición térmica de H_2O_2 hacia O_2 y H_2O , aunque esta teoría parece no ser cierta (Zazo et al., 2011). Operando a presiones de hasta 3 atmósferas, se pueden alcanzar temperaturas superiores a los $100\text{ }^\circ\text{C}$ sin riesgo de descomposición de H_2O_2 .

El proceso Fenton presenta una serie de ventajas frente a otro tipo de tratamientos debido a la abundancia y bajo coste del hierro y, por otro lado, la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente (Jones, 1999). Además, destaca las simples condiciones de operación y equipamiento (Esplugas et al, 2002; Azbar et al., 2004). Sin embargo, su aplicación al tratamiento de aguas residuales industriales ha sido, hasta ahora, limitado debido a los altos requerimientos tanto de H_2O_2 , lo que supone un elevado coste operacional, como de hierro, que implica la generación de

importantes volúmenes de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tras la etapa de neutralización previa a su vertido (Barrault et al., 2000; Cañizares et al., 2009).

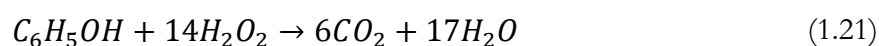
Algunas de estas desventajas pueden resolverse mediante la combinación del proceso Fenton con el tratamiento biológico (Mantzavinos y Psillakis, 2004; Tantak et al., 2006; Oller et al., 2007, Rodrigues et al., 2009). El efluente se trata primero mediante oxidación química reduciendo la toxicidad y aumentando la biodegradabilidad hasta unos límites asimilables para el posterior tratamiento biológico, minimizando de esta forma el consumo de H_2O_2 . Otras posibilidades se basan en una adición continua de H_2O_2 (Mohanty et al., 1993; Zazo et al., 2009) o integrando el proceso fenton con la coagulación-floculación (Peres et al., 2004). Por otro lado, el empleo de catalizadores heterogéneos (Carriazo et al., 2005; Molina et al., 2006; Melero et al., 2009; Bautista et al., 2010), en el que el hierro se fija en la superficie del soporte, se plantea como una alternativa viable para evitar la formación de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el vertido final, siendo además el catalizador fácilmente recuperable tras finalizar el proceso.

1.4.1. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON

Debido a su elevada toxicidad y su potencial carácter mutagénico, y a que se trata de un compuesto con una especial relevancia en el campo de la investigación, puesto que se emplea como contaminante modelo, existen numerosos trabajos científicos sobre su tratamiento y destrucción, recientemente revisados por Busca et al., 2008. La eliminación de fenol de las aguas residuales industriales ha sido ampliamente estudiada, siendo las tecnologías de oxidación química uno de los métodos más utilizados para este propósito (Santos et al., 2001; Esplugas et al., 2002; Zazo et al., 2005; Quintanilla et al., 2007; Santos et al., 2007; Babuponnusami y Muthukumar, 2011).

Entre estas tecnologías destaca su tratamiento mediante reactivo Fenton. Algunos autores se han centrado en el estudio de las condiciones óptimas de

operación para la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton (Chamarro et al., 2001; Neyens y Baeyens, 2003; Zazo, 2004; Gogate y Pandit, 2004; Kavitha y Palanivelu, 2004). Gogate y Pandit (2004) afirman que existe un ratio $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ con el cual se maximiza la tasa de eliminación de fenol. Un exceso en la concentración de cualquiera de los dos reactivos, reduce la eficiencia del proceso debido a las reacciones competitivas (1.3, 1.4 y 1.10) descritas en la Tabla 1.1. Así, Zazo (2004) estableció en 10/500 la relación óptima $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ para la completa mineralización de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol, de acuerdo con la siguiente reacción:



Dado que una de las principales limitaciones del proceso Fenton es la elevada cantidad de reactivos que se necesitan para obtener una reducción significativa de materia orgánica, los esfuerzos de investigación también se han centrado en la mejora de la eficacia del proceso mediante la combinación de la oxidación Fenton con otros AOPs, fundamentalmente el proceso foto-Fenton (Kavitha y Palanilevu, 2004), la optimización del tipo de reactor empleado (Zhou et al., 2011; Pontes y Pinto, 2011) y el modo de adición de H_2O_2 (Zazo et al., 2009), entre otros. Sin embargo, el empleo de altas temperaturas como alternativa para incrementar la eficacia del tratamiento apenas se ha estudiado, debido a que la idea de que la descomposición térmica del agua oxigenada, para dar agua y oxígeno, está ampliamente extendida (Rivas et al., 2004; Gogate y Pandit, 2004; Santos et al., 2007; Zhou et al., 2011), empleándose, por tanto, una temperatura máxima de operación de $60\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zhou et al., 2011; Santos et al., 2007). La descomposición térmica del H_2O_2 afectaría negativamente a la eficacia del proceso puesto que no se generarían radicales y, en las condiciones de operación empleadas, el oxígeno formado no sería capaz de oxidar la materia orgánica.

Por otro lado, también se encuentran numerosos artículos cuyo objetivo es el desarrollo de un modelo cinético que permita entender el mecanismo de

reacción. Kang et al. (2002), propusieron un modelo cinético consistente en 28 reacciones y capaz de predecir la cinética de descomposición y la formación de intermedios. No obstante, de acuerdo con Zazo et al. (2005), la ruta de oxidación de fenol parece ser mucho más compleja. Dichos autores estudiaron posteriormente la evolución de la toxicidad durante la reacción de oxidación (Zazo et al., 2007), pudiendo observar que ciertos intermedios, como la hidroquinona y p-benzoquinona, mostraban valores de toxicidad superiores al del propio fenol. La complejidad del mecanismo de reacción ha sido también demostrada por Pontes et al. (2010), quienes desarrollaron y validaron un modelo cinético para la degradación de fenol. Dicho modelo abarca 53 reacciones y 26 compuestos y es capaz de predecir la oxidación de fenol en las posiciones orto y para.

1.4.2. EL PROCESO FENTON A ALTA TEMPERATURA

Las diferentes alternativas estudiadas para la mejora de la eficiencia del proceso Fenton se han centrado, por lo general, en aspectos relacionados con la dosis y dosificación de los reactivos (Fe^{2+} y H_2O_2), sin prestar especial atención al papel de la temperatura. No obstante, algunas experiencias ponen de manifiesto la posibilidad de emplear la temperatura como una alternativa viable para mejorar la eficacia global del proceso. En este sentido, 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 °C y la presión hasta 1,5 bar. En estas condiciones, la reacción se desarrolla a una velocidad muy superior. Asimismo, se minimiza el ratio de descomposición térmica frente al de oxidación, resultando en un rendimiento global superior (Oliver, 1999). La Figura 1.4. muestra el esquema de una instalación de este proceso:

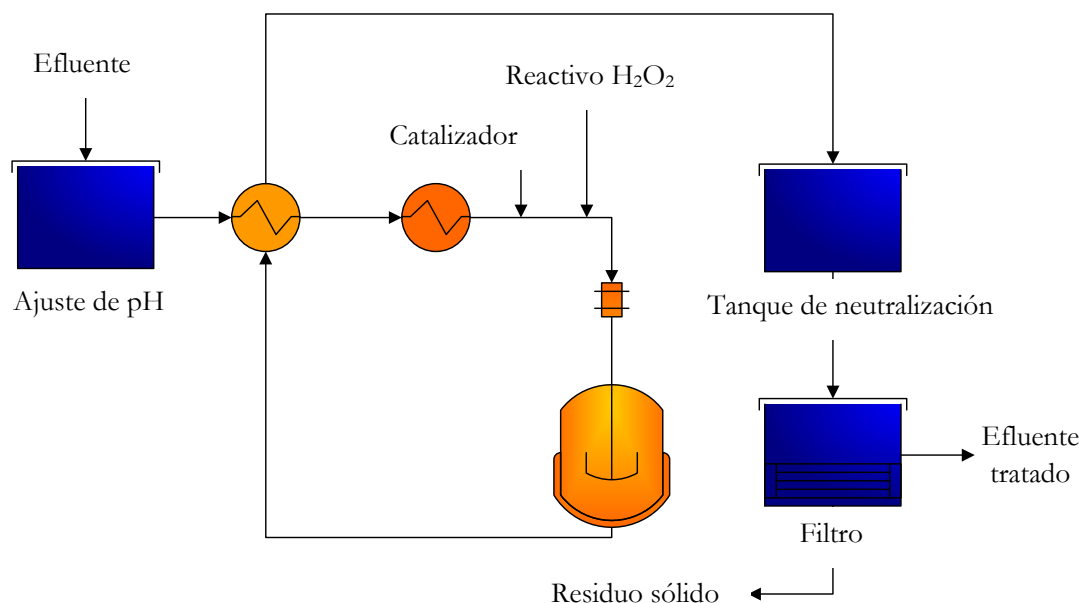


Figura 1.4. Esquema de la instalación para el tratamiento OHP de efluentes

Las plantas OHP son especialmente indicadas para efluentes con contaminantes no biodegradables, tóxicos o de muy alta DQO, siendo particularmente efectivo con aromáticos como fenol y derivados de naftalenos, nitro o amino derivados, aromáticos policíclicos, cloraminas, antracenos, antibióticos, pesticidas, herbicidas y lixiviados de vertederos.

El proceso OHP ha sido aplicado para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica, química, textil y de fundición, entre otras, obteniéndose, en la mayoría de los casos, reducciones de DQO, COT y de los contaminantes específicos a tratar superiores al 90%. Sin embargo, El proceso OHP emplea como reactivo agua oxigenada especialmente elaborada y un catalizador con un contenido en hierro entre 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 y cuya gestión deberá realizarse correctamente, debido al posible arrastre de compuestos peligrosos presentes en el medio.

Por su parte, [Martínez y López \(2004\)](#) han desarrollado la tecnología I² Redox ®, con el objetivo de operar de forma continua a temperaturas de hasta 130 °C y presiones de hasta 3 bar, lo que permite reducir significativamente los

tiempos de residencia y además incorpora la integración energética para aprovechar la exotermia de la oxidación. Esta tecnología se ha aplicado satisfactoriamente para el tratamiento de corrientes contaminadas procedentes de una refinería de petróleo, cuya DQO inicial era inferior a $2.700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, operando a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH 5. En la actualidad no se han encontrado referencias sobre el posterior desarrollo y aplicación de dicho proceso.

1.4.3. APLICACIÓN DEL PROCESO FENTON AL TRATAMIENTO DE EFLUENTES INDUSTRIALES

En la bibliografía existen numerosos trabajos en los que se estudia la oxidación de diferentes compuestos presentes en agua mediante el proceso Fenton. Las actuales líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales contaminadas con compuestos de diversa naturaleza y con valores de COT y DQO muy diferentes, procedentes de industrias como la textil, papelera, farmacéutica, química, procesado del corcho, lixiviados de vertederos, etc. En el Anexo se recoge un resumen de la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales, incluyendo los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral.

1.4.3.1. Aguas procedentes de la industria química

La industria química contribuye en gran medida al problema asociado con las aguas residuales industriales, no solo en términos de volúmenes de vertido, sino también en relación al carácter tóxico de muchos de los contaminantes presentes en este tipo de efluentes.

[Bautista et al. \(2007\)](#), estudiaron la eficacia del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la **industria cosmética**. Trabajando a pH 3, con $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y la cantidad de H_2O_2 estequiométrica con respecto a la DQO ($2,125 \text{ g H}_2\text{O}_2\cdot\text{g}^{-1} \text{ DQO}$), consiguieron

una reducción de DQO del 60% a 50 °C. Por su parte, [Perdigón-Melón et al. \(2010\)](#) combinaron un proceso de coagulación previo con la oxidación mediante reactivo Fenton para reducir la ecotoxicidad de efluentes obtenidos en una industria cosmética situada en Madrid, en la primera etapa de coagulación con FeSO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pH 8 consiguieron una reducción de 84% de DQO, posteriormente emplearon el hierro que no precipitó en la etapa de coagulación como catalizador en el proceso Fenton; adicionando $2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , consiguieron reducir el COT de $1.220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La duración de la reacción de oxidación fue de tan solo 15 minutos.

[Barbusinski y Filipek \(2001\)](#) analizaron la eficacia del proceso Fenton en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la **formulación de pesticidas** en el sureste de Polonia. Dichos efluentes presentaban una DQO inicial media de $233,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un 90% de inhibición en las funciones vitales de la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri*. La mayoría de los pesticidas fueron completamente degradados usando $2,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , que se corresponde a 5 veces la cantidad teórica estequiométrica referida a la DQO inicial del agua. Sin embargo, fue necesario utilizar $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 para eliminar completamente todos los pesticidas. Por otro lado, la relación óptima $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ varió desde 1:3 a 1:2. La eficacia de eliminación de los pesticidas organoclorados fue superior 90%, mientras que los organofosforados fueron degradados en un 97-100%. La toxicidad del efluente se redujo completamente. [Chen et al. \(2007\)](#) combinaron la oxidación mediante reactivo Fenton con un proceso de coagulación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como pre-tratamiento para reducir la DQO y mejorar la biodegradabilidad de un efluente procedente de una fábrica de pesticidas en el norte de China cuya DQO inicial era $33.700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. El tratamiento constaba de cuatro etapas: un primer ajuste de pH hasta un valor de 3,2; reacción de oxidación, a temperatura ambiente y durante dos horas, empleando 97 mM de H_2O_2 y 40 mM de Fe^{2+} ; etapa de coagulación con $3,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; y en último lugar un tratamiento en un reactor biológico de biomasa fija sobre lecho móvil (MBBR) con un tiempo de residencia hidráulico de 24 h. Con la etapa de

oxidación redujeron la DQO de partida en un 64,4% y mejoraron significativamente la biodegradabilidad del efluente. La combinación del proceso con la etapa de coagulación incrementó este porcentaje hasta el 72,4% y supuso la reducción del 98,4% del fósforo orgánico presente en el efluente inicial. Finalmente, el tratamiento biológico redujo en un 85% la DQO de entrada al reactor.

Las piridinas y sus derivados constituyen un grupo importante de compuestos con una amplia aplicación en la fabricación de productos químicos, fármacos y pesticidas. [Padoley et al. \(2011\)](#) emplearon la oxidación mediante reactivo Fenton como pre-tratamiento para mejorar la biodegradabilidad de aguas residuales generadas en la **fabricación de piridina y 3-cianopiridina** con una DQO inicial de 65 g·L⁻¹ y 22 g·L⁻¹ respectivamente. Los efluentes pre-tratados fueron sometidos a un tratamiento biológico posterior usando bacterias de la especie *Pseudomonas* sp. Con la combinación de estos dos procesos consiguieron reducciones globales de DQO del 94% para las aguas residuales procedentes de la fabricación de piridina, empleando 3 g·L⁻¹ de Fe²⁺ y 900 mg·L⁻¹ de H₂O₂, y del 99% para los que procedían de la producción de 3-cianopiridina, empleando para ello 2,4 g·L⁻¹ de Fe²⁺ y 600 mg·L⁻¹ de H₂O₂. En el tratamiento biológico de estos efluentes sin el pre-tratamiento con reactivo Fenton estas reducciones fueron del 11,6% y 36%.

Los efluentes generados durante el proceso de **fabricación de tintas de impresión** fueron tratados por [Ma y Xia \(2009\)](#) mediante la combinación de una primera etapa de oxidación Fenton con una posterior coagulación. La DQO inicial de las aguas residuales se situaba entre 4.350 y 5.200 mg·L⁻¹ y su color era negro. En el proceso de oxidación, trabajando a pH 4 y con 50 mg·L⁻¹ de H₂O₂ y 23 mg·L⁻¹ de Fe²⁺, consiguieron una reducción de DQO y del color del 92,4% y 86,4% respectivamente. Sin embargo, con este tratamiento se generaban gran cantidad de flóculos. Para mejorar la velocidad de sedimentación de estos flóculos aplicaron un posterior proceso de coagulación con 700 mg·L⁻¹ de

policloruro de aluminio (PAC) y $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeSO_4 a pH 9. Con este tratamiento consiguieron decolorizar eficazmente el efluente. La eliminación global del color fue del 100% y de la DQO del 93,4%.

El proceso Fenton se presenta como una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales que contienen elevadas cantidades de surfactantes y sulfatos (Wang et al., 2008). Estos autores combinaron la oxidación mediante reactivo Fenton con un proceso biológico posterior con el objetivo de reducir la DQO y la concentración de sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS) presente en los efluentes procedentes de una planta de **fabricación de detergentes** en China. En dicha planta, la unidad de tratamiento de aguas presentaba problemas en el tratamiento biológico de dichos efluentes puesto que, pese a la elevada biodegradabilidad tanto aerobia como anaerobia de los LAS, en el proceso de aereación se generaba una gran cantidad de espuma por lo que no se alcanzaban los límites de vertido requeridos por la legislación local. El efluente presentaba una DQO inicial representativa de $1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y una concentración de LAS de $490 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En la oxidación mediante reactivo Fenton, trabajando a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 8 y con $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe y $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 consiguieron un 84% y 95% de reducción de DQO y LAS, respectivamente. Durante el tratamiento biológico, empleando un reactor de biomasa inmovilizada (IBR) y con un tiempo de residencia hidráulico de 20 horas, la DQO descendió por debajo de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la concentración de LAS fue inferior a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Con estas condiciones óptimas, llevaron las reacciones a escala planta piloto en un reactor de 20 L alcanzando reducciones finales de DQO y LAS similares a las obtenidas a escala de laboratorio.

De Oliveira et al. (2007) compararon la eficacia del proceso Fenton y foto-Fenton (con luz solar y artificial) en la reducción de DQO y COT de los efluentes generados en la **producción de resinas alquídicas** usadas en una planta de formulación de pinturas en Brasil. Los procesos se llevaron a cabo a pH 3, con $15,15 \text{ mM}$ de FeSO_4 y $0,3 \text{ M}$ de H_2O_2 . La aplicación del proceso

Fenton redujo la DQO en un 75%, mientras que con foto-Fenton se alcanzaron valores de reducción de DQO del 99,5% con luz solar y del 81,8% con luz artificial.

Por su parte, [Durán-Moreno et al. \(2011\)](#) evaluaron la eficiencia de tres procesos de oxidación (O_3 , O_3/H_2O_2 y Fenton) para mejorar la biodegradabilidad de un efluente procedente de una planta de **refinado de aceite** en México con un elevado contenido en dietanolaminas. El agua residual presentaba $313.297 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $236.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT, por lo que para los diferentes tratamientos diluyeron el efluente de partida. Para una DQO inicial diluida de igual a $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y empleando $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , consiguieron un porcentaje de reducción de DQO del 70%, tras cinco horas de reacción. El proceso Fenton resultó ser el más eficaz para la reducción de la carga orgánica. Sin embargo, cuando compararon la influencia de los distintos tratamientos aplicados en la biodegradabilidad del efluente obtenido, el tratamiento con O_3 mostró ventajas en cuanto al tiempo de degradación requerido, 15 días frente a los 28 días para el efluente del proceso Fenton. No obstante, la ventaja del tratamiento con reactivo Fenton radica en la capacidad de hidrólisis de los intermedios de oxidación generados, por lo que un tratamiento biológico posterior no siempre tendría que ser necesario.

[Coelho et al. \(2006\)](#) realizaron estudios preliminares para comparar la eficacia de diversos procesos de oxidación (H_2O_2 , H_2O_2/UV , UV, fotocatalisis, ozonización, Fenton y foto-Fenton) para el tratamiento de aguas procedentes de una **refinería de petróleo**, obteniendo resultados satisfactorios únicamente con los procesos Fenton y foto-Fenton. De esta forma trataron el efluente, con una carga orgánica inicial entre 850 y $1.020 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $300-440 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT, mediante reactivo Fenton, foto-Fenton y la combinación de ambos tratamientos. Trabajando en discontinuo y empleando $0,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $FeSO_4$ y H_2O_2 , respectivamente, alcanzaron una conversión de COT del 26%, tras 30 minutos de reacción. Al aplicar radiación durante una hora de reacción

más, se obtuvo una conversión final de COT del 87%. En los ensayos en continuo, obtuvieron un porcentaje de eliminación de COT del 94% para un tiempo de residencia hidráulico de 1.200 minutos, mientras que para tiempos menores (60-120 minutos) la reducción de COT fue del 75%.

La composición de las aguas residuales procedentes de la **industria farmacéutica** depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de manufacturación utilizado. Se trata, por tanto, de efluentes con una gran variedad de compuestos e importantes fluctuaciones en su concentración. Además, estos compuestos presentan una estructura química compleja siendo resistentes a la degradación biológica (Flaherty y Huang, 1994; Meriç et al., 2005; Bautista et al., 2008; Klavarioti et al., 2009). Los AOPs en general son capaces de eliminar completamente los contaminantes procedentes de la industria farmacéutica, en particular, el proceso Fenton permite mineralizar una gran parte de estos compuestos, dando así lugar a efluentes con una menor toxicidad y más fácilmente biodegradables por un tratamiento biológico posterior. En este sentido, San Sebastián et al. (2003) aplicaron satisfactoriamente el proceso Fenton para el pre-tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica. Estos efluentes presentaban una DQO inicial de $362 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y un índice de biodegradabilidad muy bajo (DBO_5/DQO , de 0,008). Para ello realizaron un diseño factorial de experimentos y establecieron las concentraciones óptimas de Fe^{2+} y H_2O_2 en 0,3 M y 3 M, respectivamente. La reducción de DQO obtenida fue del 56%. Sin embargo, el 90% de esta eliminación se alcanzó en los primeros diez minutos de reacción.

Höfl et al. (1997) compararon la eficiencia de tres AOPs ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV y Fenton) en la eliminación de compuestos orgánicos halogenados (AOX) y de la DQO de dos efluentes de la industria farmacéutica. La oxidación mediante reactivo Fenton resultó ser el tratamiento más efectivo para la eliminación de la DQO, sin embargo presentó una menor selectividad en la degradación de los AOX que la radiación UV.

Kulik et al. (2008) trataron tres efluentes procedentes de una planta de producción de una pomada médica mediante la combinación de la oxidación Fenton con un proceso de coagulación con lima. Los tres efluentes se caracterizaban por presentar elevados valores de DQO (16.500 mg·L⁻¹, 24.500 mg·L⁻¹ y 13.100 mg·L⁻¹) y DBO (4.800 mg·L⁻¹, 9.900 mg·L⁻¹ y 7.090 mg·L⁻¹) y baja biodegradabilidad (0,29, 0,41 y 0,49). Tras la etapa de oxidación mediante reactivo Fenton, empleando una relación molar H₂O₂/Fe²⁺ igual a 10, y la posterior coagulación, con 500 mg·L⁻¹ de CaO, consiguieron altas reducciones de DQO (87%, 94% y 96%) y DBO (79%, 92% y 95%), por lo que la calidad y biodegradabilidad del efluente aumentó, pudiéndose alcanzar los límites de vertido establecidos.

Xing y Sun (2009) evaluaron la eficacia de la combinación de un proceso de coagulación con sulfato férrico polimérico (PFS) con una posterior etapa de oxidación-sedimentación con reactivo Fenton, para el tratamiento de efluentes procedentes de la fermentación de antibióticos con una DQO inicial de 3.279 mg·L⁻¹ y un índice de biodegradabilidad inferior a 0,1. Empleando 200 mg·L⁻¹ de PFS en el proceso de coagulación y añadiendo 150 mg·L⁻¹ de H₂O₂ y 120 mg·L⁻¹ de FeSO₄ en la etapa de oxidación, obtuvieron un porcentaje de reducción global de DQO del 96,9%. La eliminación de DQO obtenida en la etapa de oxidación fue del 80,4%.

Tekin et al. (2006) investigaron la posibilidad de aplicar el proceso Fenton como pre-tratamiento para mejorar la biodegradabilidad de un efluente farmacéutico. En primer lugar realizaron experimentos con efluentes sintéticos, con una DQO media de 45 g·L⁻¹, a escala de laboratorio. Una vez determinadas las condiciones óptimas de operación, trataron aguas reales, con una DQO media inicial entre 35 g·L⁻¹ y 40 g·L⁻¹, a escala planta piloto mediante la combinación de la oxidación con reactivo Fenton, empleando una relación molar H₂O₂/Fe²⁺ igual a 150, y un tratamiento biológico posterior. El porcentaje de

reducción global de DQO obtenido fue del 98%. En la etapa de oxidación química la reducción de DQO alcanzada fue del 45-50%.

14.3.2. Aguas procedentes de la industria del procesado del cuero

La industria del procesado del cuero genera elevados volúmenes de agua residual de composición muy compleja, caracterizados generalmente por altos niveles de salinidad, materia orgánica, contenido de amonio, pH extremos, y la presencia de compuestos tóxicos específicos, como sulfuros y cromo (Cooman et al., 2003; Rivela et al., 2003). La aplicación de los procesos biológicos para el tratamiento de este tipo de aguas residuales industriales presenta dificultades debido a la presencia de compuestos de naturaleza inhibitoria y/o refractaria, como proteínas de alto peso molecular (Vidal et al., 2004).

El tratamiento de los efluentes del curtido del cuero mediante la combinación de un proceso de oxidación química, como pre-tratamiento, con una posterior etapa biológica ha sido estudiado por Vidal et al. (2004). Para ello, emplearon una relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (molar) y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ (máscica) igual a 9 y 4, respectivamente. Con ello consiguieron una reducción de la DQO próxima al 90%. El efluente oxidado fue alimentado a un sistema de lodos activos, obteniéndose una eliminación de DQO entre 35-60% y de DBO entre 60-70%. Este tratamiento combinado incrementó la eliminación global de DQO por encima del 95%, frente al 60% alcanzado sin el pre-tratamiento. Sin embargo, los bioensayos de toxicidad realizados con *Daphnia magna* y *Daphnia pulex* mostraron que este tipo de tratamiento solo logra una eliminación parcial de la toxicidad de estos efluentes. Resultados similares obtuvieron Schrank et al. (2005), quienes pese a lograr reducir en un 80,7% la DQO y en un 55,6 % el COT, empleando $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y Fe^{2+} , respectivamente, apenas consiguieron reducir la toxicidad del efluente para los bioensayos realizados en *Daphnia magna* y *Vibrio fischeri*. Por su parte, Mandal et al. (2010) trataron efluentes procedentes de una industria del procesado del cuero situada en India cuya carga orgánica

inicial era igual a $2.533 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO. Para ello aplicaron un proceso biológico con bacterias de la especie *T. ferrooxidans*, y compararon su eficacia con la obtenida al tratar dicho efluente mediante reactivo Fenton y mediante la combinación de ambos tratamientos. Los mejores resultados los obtuvieron al pre-tratar el agua residual con $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeSO_4 y $111 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y tras someter el efluente a un tratamiento biológico posterior. Con esta combinación consiguieron reducir la DQO en un 93%. De igual modo, el tiempo de reacción en el proceso biológico se redujo de 21 días a 3 días al combinar ambos tratamientos.

1.4.3.3. Aguas procedentes de la industria del procesado del corcho

La principal fuente de contaminación en la industria del procesado del corcho proviene de la etapa de cocción del mismo. Los elevados volúmenes de aguas residuales de color oscuro producidos ($400 \text{ L}\cdot\text{t}^{-1}$ de corcho) se caracterizan por contener polifenoles, 2,4,6-tricloroanisol y pentaclorofenol (Vilar et al., 2009), así como elevados valores de DQO y DBO, de unos intervalos en torno a $4,5\text{-}5,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y $1,1\text{-}1,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente. Los efluentes procedentes de la industria del corcho presentan una elevada toxicidad (Mendonça et al., 2007).

Guedes et al. (2003) evaluaron la eficacia de la oxidación mediante reactivo Fenton como pre-tratamiento de las aguas residuales de la industria del corcho para mejorar la biodegradabilidad del efluente. El agua residual objeto de estudio presentaba una DQO inicial igual a $5.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un bajo índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO igual a 0,27). La conversión de DQO alcanzó el 87,3%, trabajando con $10.600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $2.120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} . Asimismo, realizaron un estudio cinético en el que la velocidad del proceso se ajustó a una cinética potencial de pseudosegundo orden durante los primeros 2 minutos, siguiendo una cinética de orden cero a partir de este tiempo de reacción. Por su parte, Beltrán de Heredia et al. (2004) trataron efluentes procedentes de una planta de procesado del corcho en España, con valores de

DQO entre 3.500 mg·L⁻¹ y 3.900 mg·L⁻¹, mediante la oxidación con reactivo Fenton. Variando la dosis de H₂O₂ entre 0,06 M y 1 M y la de Fe²⁺ entre 0,001 y 0,2 M, obtuvieron porcentajes de reducción de DQO entre el 17% y el 79%. La mayor velocidad del proceso se alcanzó con un relación molar H₂O₂/Fe²⁺ igual a 10.

Debido a la complejidad de estos efluentes, algunos autores han combinado diferentes tecnologías para su tratamiento. En este sentido, [Peres et al. \(2004\)](#) compararon dos métodos para el tratamiento de las aguas residuales de la industria del corcho: coagulación-floculación y oxidación Fenton seguida de coagulación-floculación. Empleando 1.000 mg·L⁻¹ de FeCl₃ y 0,5 M de H₂O₂ en la etapa de oxidación y ajustando el pH a 8,5 con CaO en la posterior etapa de coagulación-floculación, consiguieron reducir la DQO, polifenoles totales y compuestos aromáticos presentes en el efluente en un 74%, 99% y 98%, respectivamente, lo que supone una considerable mejoría en comparación con el empleo de la coagulación-floculación como único tratamiento. De igual modo, [Dias-Machado et al. \(2006\)](#) estudiaron la aplicación del proceso Fenton en este tipo de efluentes como etapa previa a un tratamiento biológico. Trabajando con 5.000 mg·L⁻¹ y 1.000 mg·L⁻¹ de H₂O₂ y Fe²⁺, respectivamente, consiguieron oxidar los polifenoles presentes en el agua residual hacia especies más simples, aumentando así la biodegradabilidad del efluente. La conversión final de COT que alcanzaron con la combinación de ambos procesos fue del 92%. Asimismo, observaron que la reducción de COT en la etapa de oxidación química es muy rápida, obteniendo un 79% de conversión de COT en los 6 primeros minutos de reacción. La principal ventaja de este tratamiento integrado es que se requieren menos de la mitad de las cantidades de reactivos recomendadas como óptimas para el tratamiento de este tipo de efluentes mediante el proceso Fenton.

1.4.3.4. Aguas procedentes de la industria productora de aceituna y aceite de oliva

El sector de la industria alimentaria basado en la extracción de aceite de oliva y la producción de aceituna es importante para muchas regiones de la zona del mar Mediterráneo (Mantzavinos y Kalogerakis, 2005). Asimismo, las aguas residuales generadas por dicha actividad presentan gran complejidad (Dogruel et al., 2009) y sus características dependen de múltiples factores como el método de extracción, el tipo y madurez de las olivas, región de origen, condiciones climáticas y los métodos de cultivo y procesado (Paraskeva y Diamadopoulou, 2006). En general, los vertidos de efluentes procedentes de la industria productora de aceitunas y aceite de oliva se caracterizan por presentar una elevada carga orgánica (hasta $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO), sólidos en suspensión ($1\text{-}9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), gran concentración de compuestos recalcitrantes como ligninas y taninas, que confieren la coloración oscura característica de este tipo de aguas, polifenoles y ácidos orgánicos de cadena corta que son tóxicos para microorganismos y plantas (Paixao et al., 1999).

Dado que este tipo de industria generalmente consiste en plantas de procesamiento pequeñas con caudales bajos y estacionales de aguas residuales, la adopción de tecnologías de tratamiento biológico no suele resultar viable (Dogruel et al., 2009), sin embargo una pequeña unidad de tratamiento mediante reactivo Fenton, podría ser suficiente para tratar eficazmente los efluentes producidos (Mantzavinos y Kalogerakis, 2005).

Rivas et al. (2001) trataron mediante reactivo Fenton efluentes procedentes de una planta de procesamiento de aceite de oliva situada en el suroeste de España. Para ello estudiaron la influencia de parámetros como la temperatura, pH y dosis de reactivos sobre la eficacia del proceso. La DQO inicial del efluente ($164.911 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) fue diluida diez veces con agua residual urbana sintética. Trabajando a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH igual a 2,8 y una concentración de 0,01 M y 1 M de Fe^{2+} y H_2O_2 , respectivamente, obtuvieron un porcentaje de

reducción de DQO del 85%. Por su parte, [Kallel et al. \(2009\)](#) pre-trataron aguas residuales del sector del procesado de la aceituna mediante reactivo Fenton empleando como catalizador Fe^0 en forma de espirales. Partiendo de una DQO de $128.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lograron reducir este parámetro al 50% al trabajar con $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalizador y el 5% de una disolución concentrada de H_2O_2 (9,5 M). De igual modo, [Lucas y Peres \(2009\)](#) consiguieron reducir en un 70% la DQO inicial de los efluentes de una planta de Portugal, mediante la aplicación del proceso Fenton. Para ello emplearon una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 15 y una relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ másica igual a 1,75 y realizaron un estudio cinético en el que la reducción de la DQO se ajustaba a un modelo de pseudo-primer orden.

[Cañizares et al. \(2007\)](#) compararon la eficacia de diferentes AOPs (electro-oxidación mediante un conductor de diamante (CDEO), ozonización y reactivo Fenton) en el tratamiento de aguas residuales de una planta de extracción de aceite de oliva en el sur de España. Se trataba de efluentes caracterizados por presentar una gran variedad de compuestos de tipo aromático y alifático cuyas características y componentes variaban en función del tipo de proceso de extracción empleado. Con la oxidación mediante reactivo Fenton de estos efluentes, consiguieron reducir la DQO inicial ($3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en un 70%, mientras que aplicando un proceso de CDEO obtuvieron la conversión total de la DQO.

La combinación de la oxidación mediante reactivo Fenton y procesos de tratamiento físico-químicos ha resultado de gran eficacia para el tratamiento de este tipo de efluentes. Así, [Ginos et al. \(2006\)](#) añadieron $230 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de un polielectrolito catiónico (FC-4700-SH) tras la oxidación con $2.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $5.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 de efluentes procedentes de una planta en Grecia que presentaban una DQO inicial de $29.300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Con esta combinación consiguieron reducir la DQO y la concentración de fenoles totales y sólidos en suspensión en un 61,4%, 84,9% y 98,3%, respectivamente. Por su parte, [Gomec et al. \(2007\)](#) trataron efluentes procedentes de una planta de procesamiento de

aceite de oliva en Turquía, mediante la aplicación de distintos métodos físico-químicos como pre-tratamiento y estudiaron la mejora en la reducción de la DQO al incluir una etapa de oxidación Fenton de las aguas pre-tratadas. Los mejores resultados los obtuvieron al acidificar hasta pH 2 el efluente inicial con H_2SO_4 y al adicionar posteriormente $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de un polielectrolito catiónico. Con estas condiciones redujeron la DQO inicial en un 74%. En la posterior etapa de oxidación emplearon $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $2.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y obtuvieron una reducción de DQO del 56%. La eficacia global de eliminación de materia orgánica, en términos de DQO, al combinar estos procesos fue del 89%. [Mert et al. \(2010\)](#) pre-trataron efluentes de una planta de procesamiento situada en Turquía mediante la acidificación hasta pH 2 con H_2SO_4 . Con este proceso redujeron la DQO inicial del agua residual, cuyo valor era de $115.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en un 46%. Posteriormente, compararon la eficacia del empleo de Fe^{2+} o Fe^{3+} en la oxidación del efluente pre-tratado. En el tratamiento con reactivo Fenton, emplearon $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $3.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y obtuvieron un porcentaje de reducción de DQO del 90%, mientras que en la oxidación mediante pseudo-Fenton la DQO se redujo en un 93% al trabajar con $2.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} y H_2O_2 , respectivamente.

Una alternativa al empleo de coagulantes inorgánicos consiste en la utilización de coagulantes orgánicos. De esta forma, [Rizzo et al. \(2008\)](#) pre-trataron con Chitosan los efluentes de una planta de procesamiento de aceite de oliva en Italia, con el objetivo de eliminar los sólidos en suspensión y mejorar la eficacia de la posterior aplicación de los AOPs. Entre estos AOPs compararon la fotocatalisis con los procesos de oxidación mediante reactivo Fenton y foto-Fenton. El pre-tratamiento con $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Chitosan redujo la concentración de sólidos en suspensión en un 81%, y la posterior aplicación de la oxidación con reactivo Fenton, al emplear $15.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $1.852 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} , redujo la DQO en un 81%, frente al 90% obtenido cuando se aplicó luz ultravioleta en las mismas condiciones de operación.

El-Gohary et al. (2009) combinaron la oxidación mediante reactivo Fenton con un posterior tratamiento biológico anaerobio. En esta ocasión, la dosis de agua H_2O_2 empleada ($67.802 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) fue añadida de forma continua durante 2 horas. La reducción de DQO, COT y compuestos fenólicos presentes en el medio en esta etapa fue del 91%, 86% y 84%, respectivamente. Con la aplicación del tratamiento biológico posterior este porcentaje se elevó hasta el 98%, 97% y 90%.

14.3.5. Aguas procedentes de la industria textil

La industria textil se caracteriza por su elevado consumo de agua, así como por la gran cantidad y variedad de compuestos usados en las diferentes operaciones. Dichos efluentes presentan generalmente elevados valores de DQO, altas temperaturas, alto contenido en color, pH inestable, sólidos en suspensión y compuestos orgánicos clorados (Papadopoulos et al., 2007; Rodrigues et al., 2009). Se trata de aguas residuales refractarias al tratamiento biológico debido, fundamentalmente, al uso extensivo de tintes y aditivos químicos, como polivinil, alcohol, surfactantes, etc. (Bautista et al., 2008).

Flaherty y Huang (1994) trataron cuatro efluentes de tinción procedentes de una planta textil en Estados Unidos mediante reactivo Fenton. Para ello realizaron ensayos en continuo y en discontinuo. Trabajando a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y variando la relación molar H_2O_2/Fe entre 1 y 25 obtuvieron una conversión final de DQO del 60% para los ensayos en discontinuo y del 30% para los realizados en continuo. Asimismo, compararon la eficacia del proceso al añadir Fe^{3+} al medio en vez de Fe^{2+} , y observaron que el Fe^{3+} tiene propiedades catalíticas semejantes y comparables al Fe^{2+} , pudiendo resultar incluso más práctico el empleo de sales de Fe^{3+} como $FeCl_3$ o $Fe_2(SO_4)_3$, ya que estos compuestos poseen propiedades ácidas fuertes, lo que supondría un ahorro en reactivos para acidificar el agua. Por su parte, Papadopoulos et al. (2007) evaluaron la eficacia del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de una industria textil en Atenas. Los

efluentes de partida se caracterizaron por presentar $1.200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO, $8.100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $3.010 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT. Tras cuatro horas de reacción, redujeron la DQO y el COT en un 45% y 40% respectivamente, mientras que el porcentaje de eliminación de color fue del 71%.

Meriç et al. (2005) compararon la eficacia de la oxidación Fenton y O_3 con un proceso de coagulación-floculación para reducir la toxicidad, el color y la DQO de las aguas residuales generadas en una industria textil de Estambul. Para ello fijaron las condiciones óptimas de operación de cada proceso de acuerdo a la completa reducción de la toxicidad para *Daphnia magna*. Con los tratamientos de oxidación, obtuvieron mayores tasas de eliminación de DQO, color y toxicidad que las obtenidas con el proceso de coagulación-floculación. Asimismo, la oxidación mediante reactivo Fenton redujo en un 59% la DQO del efluente, mientras que con O_3 esta conversión fue del 33%. El porcentaje de eliminación de color se situó en torno al 90% en ambos casos.

Pérez et al. (2002a) emplearon simultáneamente la oxidación mediante reactivo Fenton con irradiación (foto-Fenton) para el tratamiento de efluentes procedentes de la etapa de blanqueo con agua oxigenada de una industria textil situada en España. Las aguas de partida presentaban $1.669 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $605 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT. El tratamiento con reactivo Fenton redujo el COT en un 65%, mientras que mediante la aplicación de radiación con una lámpara de Xe, la conversión de COT se elevó hasta el 79%.

Fongsatitkul et al. (2004) estudiaron la eficacia del tratamiento biológico y como único proceso y su combinación con la oxidación mediante reactivo Fenton para el tratamiento de aguas residuales procedentes de una industria textil situada en Tailandia. Para ello compararon tres posibles tratamientos distintos: tratamiento biológico usando un reactor biológico secuencial (SBR), combinación de oxidación mediante reactivo Fenton seguido de un tratamiento biológico con SBR y combinación de un tratamiento biológico con SBR con una posterior etapa de oxidación con reactivo Fenton. Los mejores resultados los

obtuvieron al combinar ambos procesos. En el caso del tratamiento con Fenton+SBR, obtuvieron una reducción global del 91,1% para la DQO y del 79,8% para el color. La conversión de DQO obtenida durante la oxidación mediante reactivo Fenton fue del 20%. Para la combinación de tratamientos SBR+Fenton, las conversiones globales de DQO y color fueron del 86,9% y 90,8%, respectivamente. En esta ocasión, la etapa de oxidación con reactivo Fenton redujo la DQO en un 25%.

Por su parte, Wang et al. (2008b) combinaron los procesos de coagulación química, tratamiento de hidrólisis/acidificación y oxidación mediante reactivo Fenton para el tratamiento de efluentes procedentes de una industria textil situada en China. Para ello realizaron ensayos primero a escala de laboratorio y tras determinar las condiciones óptimas de cada tratamiento, obtuvieron un porcentaje de reducción global de DQO del 93%. En la etapa de oxidación mediante reactivo Fenton, con $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , consiguieron eliminar el 65% de DQO. Los resultados de los experimentos realizados a escala planta piloto fueron resultados similares a los obtenidos a menor escala.

1.4.3.6. Aguas procedentes de la industria papelera

La industria papelera se caracteriza por generar grandes volúmenes de aguas residuales en los que se pueden llegar a identificar más de un centenar de compuestos diferentes generados en las diferentes etapas de fabricación del papel. Muchos de estos compuestos son naturales, extraídos de la madera (taninos, lignina...), sin embargo otros son xenobióticos, fenoles, dioxinas, furanos... provenientes en su mayoría de la fabricación y blanqueo de pastas celulósicas. Se trata de efluentes caracterizados por su elevada coloración y su alto contenido en materia orgánica, pudiendo alcanzar en algunos casos más de $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO (Bautista et al., 2008).

Para el tratamiento de aguas residuales de una fábrica de papel en Brasil, [Tambosi et al. \(2006\)](#) evaluaron la eficacia del proceso pseudo-Fenton con posterior coagulación, al incrementar el pH hasta 5, en la reducción de la DQO, el color, el olor y los compuestos aromáticos. En primer lugar, determinaron las condiciones óptimas de operación en discontinuo (temperatura ambiente, pH en la oxidación igual a 2,5, $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} y un pH igual 5 para la coagulación) y alcanzaron un porcentaje de eliminación de la DQO, color y aromáticos del 75%, 98% y 95%, respectivamente. En los experimentos a escala planta piloto, consiguieron eficacia de reducción de DQO del 50% y de eliminación de terpenos del 80%.

[Catalkaya y Kargi \(2007\)](#) comparó la efectividad de diferentes AOPs (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, UV, UV/ H_2O_2 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, O_3 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) en la reducción del color, COT y AOX de aguas residuales procedentes de la planta de tratamiento biológico de una industria papelera de Turquía. Estos efluentes presentaban $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO, $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT y $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de AOX. Entre los tratamientos aplicados, el proceso Fenton resultó ser el más efectivo, consiguiéndose una reducción del 85% del color, 88% de COT y 89% de AOX en los primeros 30 minutos de reacción trabajando a pH 5 y con 50 mM de H_2O_2 y 2,5 mM de Fe^{2+} .

Los efluentes procedentes del blanqueo de la pasta de papel pueden tratarse de manera eficaz mediante la combinación de los procesos Fenton y foto-Fenton ([Pérez et al., 2002b](#); [Torrades et al., 2003](#)). Así, [Pérez et al. \(2002b\)](#) trataron aguas residuales con una carga orgánica inicial de $1.384 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $441 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT. Trabajando a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y con $10.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} redujeron la DQO en un 82%. Al aplicar una fuente de radiación solar o de Xe este porcentaje de reducción se incrementó hasta el 91%. Por su parte, [Torrades et al. \(2003\)](#) observaron que el empleo de irradiación solar en el proceso Fenton es muy eficaz para este tipo de aguas residuales. A partir de un valor inicial de $1.250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $537 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COT, y empleando 7.200

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $450 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} , alcanzaron en tan solo 15 minutos conversiones de COT del 90%. Al emplear radiación solar, la conversión de COT aumentó hasta un 93%.

Pérez et al. (2002c) realizaron un estudio económico de la aplicación de diferentes AOPs (UV, TiO_2 , TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la etapa de cloración del proceso de blanqueamiento convencional de la lignina Kraft. El proceso Fenton, pseudo-Fenton y foto-Fenton fueron los más eficaces en la reducción de COT y los que presentaron menor coste de operación.

Karimi et al. (2009) obtuvieron una gran eficacia en la eliminación del color en los efluentes de una industria papelera en Irán, mediante la combinación de procesos enzimáticos y una posterior oxidación Fenton y foto-Fenton. En la etapa de oxidación emplearon una dosis de H_2O_2 y de Fe^{2+} de 20 mM y 1 mM, respectivamente. El porcentaje de eliminación de color durante esta etapa se incrementó desde el 20% al 40%, al emplear radiación UV.

14.3.7. Aguas procedentes de lixiviados de vertederos

Entre los factores que influyen en las características del lixiviado de un vertedero (precipitación, variaciones climáticas, tipo y composición de los residuos, etc.), la edad del mismo desempeña un papel fundamental. Los lixiviados procedentes de un vertedero joven se caracterizan por altos valores de DBO ($4.000\text{-}13.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y DQO ($30.000\text{-}60.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y elevada biodegradabilidad (DBO_5/DQO entre 0,4 y 0,7) (Li et al., 2010). Por encima de 10 años, se trata de un vertedero viejo con lixiviados estabilizados que presentan DQO y DBO relativamente bajas (menos de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), baja biodegradabilidad (DBO/DQO menor de 0,1) y compuestos de elevado peso molecular (Rivas et al., 2004). De forma general, los lixiviados de los vertederos contienen grandes cantidades de materia orgánica, donde los constituyentes de tipo húmico son un

grupo importante, amonio, metales pesados, compuestos organoclorados y sales inorgánicas (Renou et al., 2008). Asimismo, los ensayos de toxicidad realizados confirman el potencial riesgo de este tipo de efluentes (Bernard et al., 1997).

Kang y Hwang (2000) estudiaron la eficacia del proceso Fenton con una posterior coagulación en la oxidación de los compuestos orgánicos no biodegradables presentes en los lixiviados de un vertedero situado en Corea. La DQO inicial del efluente era de $1.500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la DQO de $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Empleando $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeSO_4 y $1.650 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 alcanzaron un porcentaje global de reducción de DQO del 70%.

Lopez et al. (2004) pre-trataron los lixiviados de un vertedero municipal al sur de Italia mediante la aplicación del proceso Fenton, con el objetivo de mejorar la biodegradabilidad del efluente. El valor de DQO y DBO inicial del efluente era de $10.540 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $2.300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Empleando $275 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $3.300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , redujeron la DQO en un 20% e incrementaron la relación DBO/DQO por encima de 0,5, permitiendo así un tratamiento biológico posterior del agua residual.

Zhang et al. (2005) optimizaron las condiciones de operación del proceso Fenton para el tratamiento de efluentes procedentes del lixiviado de vertederos, con un valor de DQO inicial diluido hasta $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La máxima reducción de DQO, 56,2%, se alcanzó trabajando a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2,5 y con una concentración de Fe^{2+} y H_2O_2 de 0,075 M y 0,05 M, respectivamente. Por su parte, Deng (2007) estudió la influencia de la oxidación y la coagulación en la reducción del contenido de materia orgánica durante el tratamiento mediante reactivo Fenton de un efluente procedente del lixiviado de un vertedero maduro. A partir de una DQO inicial entre $1.100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $1.300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y empleando una relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ igual a 3, se redujo la DQO en un 61%, mostrando el efecto sinérgico que presentan la oxidación y la coagulación en el tratamiento de este tipo de efluentes.

Kochany y Lipczynska (2009) compararon la precipitación mediante estruvita con el proceso Fenton para el tratamiento de lixiviados de un vertedero municipal con una DQO inicial de $5.700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y un índice de biodegradabilidad de 0,63. Para la oxidación Fenton emplearon $650 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 y $56 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe que estaban presentes en el lixiviado. La precipitación con estruvita permitió una reducción del 24% en la DQO e incrementó la biodegradabilidad hasta 0,82, mientras que el proceso Fenton redujo la DQO en un 66% y mejoró la biodegradabilidad hasta una relación DBO_5/DQO igual a 0,88.

Rivas et al. (2004) trataron los lixiviados de edad media ($7.400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO y $474 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO) procedentes de un vertedero en Badajoz mediante la combinación de los procesos de coagulación-floculación, seguido de una oxidación pseudo-Fenton con posterior precipitación. En primer lugar obtuvieron un descenso del 25% en la DQO por simple acidificación del efluente. Posteriormente, tras la etapa de coagulación-floculación, redujeron la DQO en un 40% (referida a la DQO del sobrenadante obtenido tras la acidificación previa) y, tras la oxidación Fenton, empleando $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+} y $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , eliminaron el 80% de la DQO. Con la etapa final de precipitación, que consistió en la neutralización del efluente, la conversión de DQO alcanzó el 90%.

Primo et al. (2008) trataron a escala planta piloto los lixiviados de un vertedero municipal en Cantabria, con valores de DQO de $2.100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, mediante la combinación del proceso Fenton y la filtración con membranas. La planta piloto podía operar tanto en continuo como en discontinuo. La secuencia del tratamiento consistía en una etapa de oxidación con reactivo Fenton, una posterior neutralización del efluente tratado y, finalmente, la etapa de ultrafiltración con membranas sumergidas. La reducción final de la DQO fue del 80% trabajando en discontinuo y del 83% en continuo.

1.5. OBJETIVO Y ALCANCE DEL TRABAJO

Los esfuerzos dirigidos a conseguir procesos cada vez más respetuosos con el medio ambiente se han incrementado en los últimos años. Los procesos se han modificado no solo en el aspecto de la reducción de emisiones/vertidos sino también optimizando el consumo de materias primas y energía. La intensificación de un proceso consiste, por tanto, en mejorar significativamente la eficiencia del mismo con respecto al consumo de espacio, tiempo, energía y materia prima. El proceso Fenton ha sido ampliamente estudiado por su versatilidad frente al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos no biodegradables.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un proceso Fenton intensificado mediante el aumento de la temperatura. Para ello, se estudiarán las variables que afectan al proceso, mostrando una especial atención a maximizar la eficiencia y eficacia del consumo del agua oxigenada, minimizando la cantidad de catalizador, con el fin de obtener un efluente sin toxicidad, que cumpla las exigencias de vertido o que pueda ser introducido a uno sistema de tratamiento posterior de naturaleza biológica. La reducción del consumo de agua oxigenada es un factor clave en la economía del proceso, así como la minimización de los lodos producidos tras el proceso por la precipitación del catalizador, hierro, en el proceso de neutralización previo a vertido o post-tratamiento.

Los datos obtenidos para la evolución del COT y del H_2O_2 se intentaran ajustar a un modelo cinético similar a los desarrollados por el grupo de investigación (Zazo et al., 2009), con el objetivo de poder predecir el comportamiento del sistema y de simular condiciones de operación.

Finalmente, el tratamiento desarrollado se aplicará a diferentes tipos de aguas residuales industriales, con el objeto de evaluar la viabilidad de esta tecnología sobre efluentes reales y realizar una estimación de los principales costes de operación del proceso.

CAPÍTULO 2
MATERIALES Y MÉTODOS



CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los sistemas experimentales, métodos de análisis y procedimientos utilizados para estudiar la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton a alta temperatura y el tratamiento de diferentes aguas residuales de proceso. Para los efluentes industriales, los experimentos se han agrupado en función de la metodología empleada distinguiéndose entre ensayos realizados en régimen de operación discontinuo y semicontinuo.

2.1.1. OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA

Los experimentos se han realizado en un reactor encamisado tipo tanque agitado (Ecoclave Tipo I) (Figura 2.1). El sistema tiene un volumen útil de 500 mL y es capaz de trabajar a valores de presión y temperatura de hasta 6 atm y 180 °C respectivamente. En todos los casos, la velocidad de agitación se fijó en 200 rpm y el volumen de reacción fue 500 mL. Dado que se alcanza una temperatura de trabajo de 130 °C, se empleó silicona como fluido calefactor.

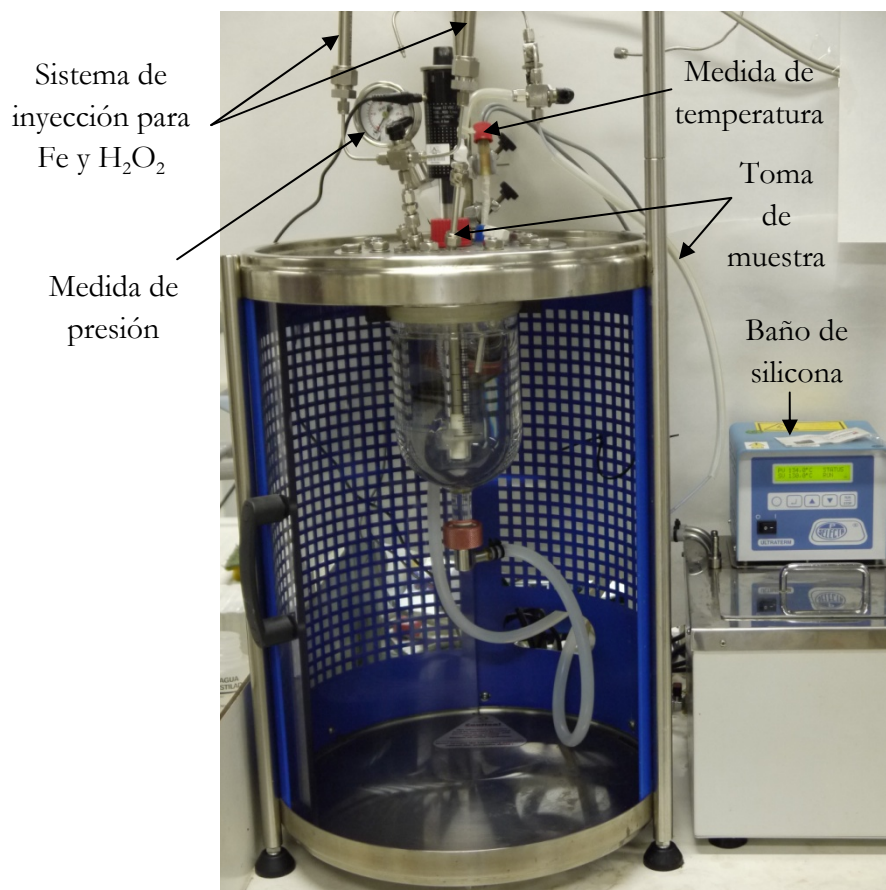


Figura 2.1. Fotografía de la instalación experimental empleada en la oxidación de fenol.

2.1.1.1. Estudio de la descomposición térmica de H₂O₂

Se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la descomposición de peróxido de hidrógeno ($500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) en el intervalo $25\text{-}130 \text{ }^\circ\text{C}$. El valor inicial del pH se ajustó a 3. Para evitar la progresiva descomposición del H₂O₂ mientras se alcanza la temperatura deseada, se precalientan 480 mL de agua acidificada (pH 3) hasta la temperatura de operación y, a continuación, se inyectan 20 mL de una disolución concentrada de H₂O₂ ($12,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), de modo que la concentración inicial de H₂O₂ sea $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.1.1.2. Influencia de la temperatura en la oxidación de fenol con H₂O₂

La influencia de esta variable sobre la oxidación de fenol con H₂O₂ se ha analizado a dos temperaturas: 50 °C y 110 °C. La concentración inicial de fenol se fijó en 100 mg·L⁻¹ y la dosis de H₂O₂ en 500 mg·L⁻¹, lo que corresponde con la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar el fenol hasta CO₂ y H₂O.

Al igual que en el apartado anterior y para evitar el inicio de la reacción antes de alcanzar la temperatura deseada, se precalientan 480 mL de una disolución de fenol (100 mg·L⁻¹) a pH 3. En estas condiciones, la concentración de fenol no se ve alterada al aumentar la temperatura. Una vez que se alcanza la temperatura deseada, se inyectan 20 mL de disolución concentrada de H₂O₂ (12,5 g·L⁻¹), lo que marca el inicio de la reacción.

2.1.1.3. Influencia de la temperatura en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton.

La temperatura de operación se ha variado entre 25 °C y 130 °C. La concentración inicial de fenol se fijó en 100 mg·L⁻¹ y la dosis de H₂O₂ en 500 mg·L⁻¹. La concentración de hierro (Fe²⁺) para todos los experimentos realizados fue 10 mg·L⁻¹, empleándose como precursor del hierro una disolución de FeSO₄·7H₂O. El procedimiento es similar al detallado en el caso anterior, con la salvedad de que los 480 ml de disolución inicial contienen además la cantidad necesaria de Fe²⁺.

El progreso de la reacción se siguió mediante la toma periódica de muestras que fueron analizadas inmediatamente para evitar su posible evolución sin la necesidad de recurrir al empleo de reactivos para detener la reacción, como el NaOH que precipita el Fe en forma de Fe(OH)₃ pero a su vez modifica la distribución de intermedios de reacción, o el Na₂SO₃, que elimina el H₂O₂ por medio de reacciones redox. En los casos en los que no se pudo medir inmediatamente la muestra de reacción, éstas se congelaron como alternativa

para detener la reacción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el tiempo de congelación y descongelación pueden influir en la distribución final de los productos.

2.1.1.4. Evolución de la concentración de ácido oxálico

El ácido oxálico aparece como producto final en la ruta de oxidación de fenol mediante el reactivo Fenton. En condiciones de operación moderadas (presión atmosférica y temperaturas inferiores a 50 °C), el ácido oxálico es refractario a este tratamiento y se acumula en el sistema. Para analizar el comportamiento de este compuesto a temperaturas más elevadas (120 °C), se ha analizado la evolución del COT correspondiente a 100 mg·L⁻¹ de ácido oxálico en diferentes ensayos de cuatro horas de duración. El pH inicial se fijó en 3 con HCl. La Tabla 2.1 recoge la combinación de experimentos realizados.

Tabla 2.1. Combinación de experimentos realizados y concentración de reactivos utilizada para el estudio de la evolución de la concentración de ácido oxálico.

Ácido oxálico (100 mg·L ⁻¹)	Fe ²⁺ (10 mg·L ⁻¹)	Fe ³⁺ (10 mg·L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (500 mg·L ⁻¹)	N ₂ (100 mL·min ⁻¹)
✓	-	-	-	-
✓	-	-	✓	-
✓	✓	-	-	-
✓	✓	-	-	✓
✓	✓	-	✓	-
-	✓	-	✓	-
✓	-	✓	-	-
✓	-	✓	-	✓
✓	-	✓	✓	-
-	-	✓	✓	-
-	-	-	✓	-

El procedimiento experimental consistió en precalentar 380 mL de una disolución de ácido oxálico. Una vez alcanzada la temperatura deseada (120 °C) se procedió a inyectar disoluciones concentradas de los reactivos para obtener la concentración deseada dentro del reactor. En el caso de los ensayos con N₂, éste se burbujeó durante 30 minutos a 120 °C. Tras este tiempo, se procedió a la inyección de Fe.

2.1.2. APLICACIÓN A AGUAS REALES DE PROCESO I. TRATAMIENTO EN DISCONTINUO

En este apartado se llevó a cabo el tratamiento de efluentes procedentes de distintas actividades industriales: fabricación de productos fitosanitarios, producción de tintas de seguridad y fabricación de cosméticos, mediante la combinación de un pre-tratamiento y una posterior oxidación mediante reactivo Fenton.

2.1.2.1. Pre-tratamiento

Los experimentos se realizaron en un Jar-Test (Figura 2.2). El volumen de agua residual empleado fue 1 L. En los ensayos de coagulación-floculación, la dosis de coagulante (FeCl₃) se estableció en 500 mg·L⁻¹. Para obtener esta concentración en el medio se añadió 1 mL de una disolución concentrada de FeCl₃ (500 g·L⁻¹). Una vez añadido el coagulante se agitó a 150 rpm durante 5 min. Transcurrido este tiempo se detuvo la agitación, se añadió NaOH (1M y 0,1M) hasta obtener un pH en torno a 7,5 y se inició la etapa de floculación con la adición de 12 mL de polielectrolito comercial (PA-18) al 2% y la reducción de la velocidad de agitación hasta 90 rpm durante 10 minutos. Finalmente se detuvo la agitación y se procedió a la filtración, recogida del sobrenadante y determinación de la DQO del mismo.

Los experimentos de coagulación con FeCl_3 y bentonita como adsorbente se realizaron añadiendo en primer lugar $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeCl_3 en 1 L de agua residual. Se agitó intensamente (150 rpm) durante 5 minutos y, manteniendo las condiciones de agitación, se añadió 1 g de bentonita para el efluente procedente de la industria cosmética y 4 g en las aguas residuales procedentes de la fabricación de productos fitosanitarios y tintas de seguridad. Una vez que se han formado los flóculos (entre 6 y 10 minutos después de la adición de bentonita), se detuvo la agitación y se procedió a la filtración, recogida del sobrenadante y determinación de la DQO del mismo.



Figura 2.2. Instalación experimental empleada en el pre-tratamiento de aguas reales de proceso.

La eficacia de ambos pre-tratamientos fue comparada en términos de reducción de DQO. Una vez seleccionado para cada tipo de efluente el proceso con el que consiguió un mayor porcentaje de eliminación de la carga orgánica, se procedió a pre-tratar un mayor volumen de agua residual. El efluente final pre-tratado estaba constituido por la mezcla de los sobrenadantes obtenidos. Para dicha mezcla se midió la DQO y se determinó experimentalmente la cantidad de sólidos recogidos mediante filtración por gravedad.

2.1.2.2. Oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura

Los experimentos se realizaron en la misma instalación experimental que la empleada en los ensayos de oxidación de Fenol mediante reactivo Fenton (Figura 2.1). La temperatura de operación se estableció en 120 °C para los experimentos a alta temperatura y 50 °C para el estudio del proceso Fenton convencional. La concentración de hierro (Fe^{2+}) se varió entre 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de H_2O_2 entre el 20% y el 100% de la cantidad estequiométrica necesaria para la completa mineralización de la DQO. Esta cantidad se determina mediante la siguiente expresión (2.1) (Lucas y Peres, 2009):

$$1gDQO \leftrightarrow 1gO_2 \leftrightarrow 0,03125molO_2 \leftrightarrow 0,0625 molH_2O_2 \leftrightarrow 2,125 gH_2O_2 \quad (2.1)$$

Debido a la diferente naturaleza y composición química de los efluentes objeto de estudio, el procedimiento experimental difiere del detallado en la oxidación de Fenol. En primer lugar se precalientan 470 mL de aguas reales pre-tratadas, previamente acidificadas a pH 3 con HCl. Una vez que se alcanza la temperatura deseada, se inyectan 25 mL de disolución concentrada de H_2O_2 para obtener la dosis estequiométrica establecida en el interior del reactor (20%-100%) e instantes después se añaden 5 mL de una disolución concentrada de FeSO_4 para obtener la cantidad de hierro fijada (10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ -100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), lo que indica el inicio de la reacción. De esta forma se evita la posible retirada del hierro del ciclo catalítico por parte de alguno de los compuestos presentes en el agua residual de partida. Teniendo en cuenta el procedimiento experimental descrito anteriormente, en las Tablas que recogen las condiciones de operación empleadas (Capítulo 4) se ha aplicado el porcentaje de dilución (6%) para el COT y la DQO.

El progreso de la reacción se siguió mediante el análisis de parámetros globales como la DQO, el COT y la ecotoxicidad, así como la concentración de intermedios, una vez que se convirtió completamente el H_2O_2 añadida,

evitándose así la interferencia del agua oxigenada en la determinación de la DQO (Talinli y Anderson, 1992; Kang et al., 1999).

Los experimentos realizados para el estudio cinético se llevaron a cabo siguiendo el mismo procedimiento experimental detallado anteriormente. En ellos, la concentración de H_2O_2 empleada fue el 100% de la cantidad estequiométrica y la dosis de catalizador se estableció en $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En estos ensayos, el progreso de la reacción se siguió mediante el análisis inmediato del COT y la concentración de H_2O_2 residual de las muestras tomadas periódicamente.

2.1.3. APLICACIÓN A AGUAS REALES DE PROCESO II. TRATAMIENTO EN SEMICONTINUO

En este apartado se llevó a cabo el tratamiento del agua residual procedente de los circuitos de refrigeración de una central térmica. Para ello se emplearon diferentes tecnologías (adsorción con bentonita y oxidación mediante reactivo Fenton) con el objetivo de reducir la carga orgánica inicial del efluente e incrementar su biodegradabilidad.

2.1.3.2. Pre-tratamiento

Los experimentos de adsorción con bentonita se realizaron utilizando la instalación experimental de la Figura 2.2. La dosis de bentonita varió entre 4 y $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

En 1 L de agua residual se añadió la cantidad de bentonita deseada y se agitó intensamente (150 rpm) hasta que se observó la formación de flóculos. Posteriormente se detuvo la agitación y se procedió a la filtración, recogida del sobrenadante y determinación de la DQO del mismo.

2.1.3.3. Oxidación avanzada mediante reactivo Fenton

Los experimentos se han realizado en un reactor de alta presión y temperatura (Highpreactor, HR-500) (Figura 2.3). El sistema tiene un volumen útil de 500 mL y es capaz de trabajar a valores de presión y temperatura de hasta 200 atm y 230 °C, respectivamente. En todos los casos, la velocidad de agitación se fijó en 750 rpm.

Para el tratamiento de este tipo de efluente mediante reactivo Fenton se estudió la influencia del modo de adición del oxidante (discontinuo o semicontinuo), la temperatura y la dosis de H₂O₂ en la eficacia del proceso.

En los experimentos realizados en semicontinuo inicialmente se precalentaron 300 mL de agua residual, previamente acidificadas con HCl hasta pH 3. Una vez alcanzada la temperatura de operación deseada, se apaga la fuente de calor y se procede a introducir H₂O₂ al 33% (w/v) mediante una bomba cromatográfica modelo Shimadzu Prominence UFLC LC-20AD, fijando un caudal de 3,33 mL·min⁻¹ para obtener el 100% de la cantidad estequiométrica de H₂O₂ al cabo de 30 minutos de reacción. El progreso de la reacción fue seguido mediante la toma de muestras de acuerdo con los siguientes porcentajes de H₂O₂ estequiométrica: 25%, 50%, 75% y 100%. Debido a la concentración de H₂O₂ residual, en la determinación de la DQO se ha tenido en cuenta la interferencia del H₂O₂ en dicha medida mediante la ecuación 2.2:

$$DQO_{H_2O_2} = 0,4635 \times [H_2O_2] \quad r^2 = 0,992 \quad (2.2)$$

Una vez finalizada la reacción, con el 100% de oxidante añadido, se filtra el sobrenadante obtenido mediante filtración a vacío. Los sólidos recogidos son sometidos a una etapa de secado durante 24 horas en una estufa en atmósfera de aire a 60 °C, para su posterior análisis.

En el ensayo realizado en discontinuo, se pre-calentaron 100 mL de agua residual a pH 3. Una vez que el sistema alcanza 50 °C, se apaga la fuente de calor y se procede a inyectar 33,3 mL de H₂O₂ al 33% (w/v) mediante el sistema de inyección de la Figura 2.3. El progreso de la reacción fue seguido mediante la toma periódica de muestras durante una hora.

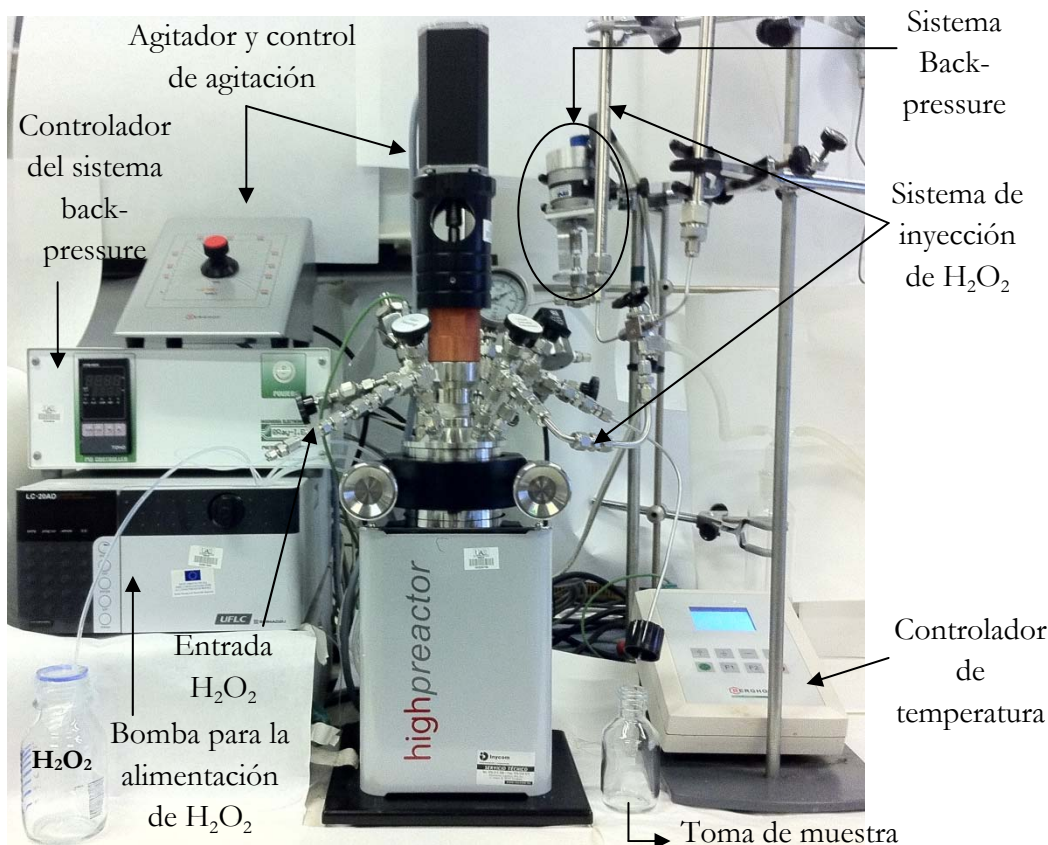


Figura 2.3. Instalación experimental empleada para el tratamiento del efluente procedente de los circuitos de refrigeración de una central térmica.

2.2. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

2.2.1. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE H₂O₂ EN DISOLUCIÓN

Para la determinación de la concentración de agua oxigenada en disolución en cada muestra de reacción se empleó un método colorimétrico, utilizando oxisulfato de titanio (Eisenberg, 1943) por su exactitud y sencillez en

la medida, si bien existen gran variedad de métodos basados en valoraciones (KMnO_4 , KI), colorimetría (TiCl_4) y catálisis enzimática (catalasa, peroxidasa).

El oxisulfato de titanio empleado (TiOSO_4) reacciona con el H_2O_2 presente en el medio formándose un peroxocomplejo de color amarillo cuyo máximo de absorbancia está en torno a 410 nm. El procedimiento empleado para determinar la concentración de H_2O_2 ha sido el siguiente:

4,5 mL de agua destilada + 0,5 mL de muestra + 0,5 mL de disolución de TiOSO_4

La concentración de H_2O_2 presente en las muestras se determinó en un espectrofotómetro UV-VIS, Modelo UV-1603, Shimadzu, midiendo la absorbancia a 410 nm, previo calibrado.

2.2.2. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE FENOL, INTERMEDIOS AROMÁTICOS y ÁCIDOS ORGÁNICOS

En los ensayos realizados, la concentración de fenol y de los intermedios aromáticos formados (catecol, hidroquinona y p-benzoquinona) se determinó mediante un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) con detector Diode Array, modelo Pro Star 240, Varian, empleando una columna C-18 (Krompack) como fase estacionaria y $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de disolución 4mM de H_2SO_4 como fase móvil. Para la cuantificación se ha utilizado la relación entre el área del pico y la concentración de compuesto, que se obtuvo mediante previa calibración con disoluciones estándar de analito.

En la determinación de los ácidos de cadena corta se utilizó un cromatógrafo iónico (IC) con supresor, modelo 790 Personal IC, Metrohm, empleando una columna modelo Metrosep A Supp 5 como fase estacionaria y como fase móvil $0,7\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de una disolución tampón $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ con concentraciones 1,0 mM/3,2 mM respectivamente. La detección de compuestos se realizó mediante medidas de conductividad y la concentración se determinó

mediante previo calibrado teniendo en cuenta la relación entre el área del pico y la concentración. En la Tabla 2.2 se recogen los tiempos de retención de todos los compuestos analizados según el método empleado.

Tabla 2.2. Tiempo de retención (minutos) de los compuestos detectados según las distintas técnicas cromatográficas empleadas.

Compuesto	HPLC	IC
Hidroquinona	4,59	-
Catecol	9,51	-
Benzoquinona	11,92	-
Fenol	18,92	-
Ácido acético	-	6,69
Ácido fórmico	-	7,35
Ácido cloroacético	-	8,65
Ácido malónico	-	28,25
Ácido maleico	-	29,59
Ácido oxálico	-	31,81
Ácido fumárico	-	42,74

2.2.3. MEDIDA DEL CARBONO ORGÁNICO TOTAL [COT]

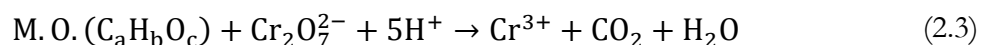
La concentración de carbono orgánico total (COT) en disolución se determinó mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total TOC-V CSH de Shimadzu que mide la concentración de carbono total, carbono inorgánico y de carbono orgánico total por diferencia con los dos anteriores.

El COT se determina oxidando la muestra a analizar con aire a 680 °C en un reactor de cuarzo en presencia de un catalizador de Pt/Al₂O₃. El CO₂ formado en el proceso se cuantifica mediante un analizador de infrarrojo (IR) no dispersivo. Por otro lado, para la determinación de la concentración de carbono inorgánico, se inyecta una

nueva alícuota de muestra en un depósito en el cual, por acidificación con ácido fosfórico al 25%, todos los carbonatos y bicarbonatos disueltos se desprenden en forma de CO₂, cuya concentración es de nuevo cuantificada en el detector de IR. Por diferencia se obtiene la concentración final de carbono orgánico total. Se han realizado calibrados para el carbono total con ftalato ácido de potasio y para el carbono inorgánico con carbonato y bicarbonato sódico anhidro.

2.2.4. MEDIDA DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO [DQO]

El protocolo seguido para la determinación de la DQO de las muestras de reacción es el recogido en “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Este método consiste en realizar la digestión de un volumen conocido de agua residual con dicromato potásico (K₂Cr₂O₇) en un medio fuertemente ácido (H₂SO₄), valorándose la cantidad de oxidante remanente con un reductor, sal de Mohr. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Además del agente oxidante y del ácido sulfúrico, es necesario adicionar sulfato de plata, que tiene la doble misión de catalizar la oxidación y acomplejar los cloruros, bromuros y yoduros que pudieran interferir en el análisis.

El procedimiento seguido para la determinación de la DQO es el siguiente:

- En el tubo de análisis se añaden 1,5 mL de disolución digestora de dicromato potásico, 3,5 mL del reactivo de ácido sulfúrico y 2,5 mL de la muestra de agua residual objeto de análisis. Con este método se pueden medir hasta 1.000 mg·L⁻¹ de DQO; por tanto, debe diluirse la muestra convenientemente cuando el valor de su DQO lo requiera.

- Se tapan los tubos, se agitan y se lleva a cabo la digestión de la mezcla, a 150 °C, durante 2 h, en un bloque digestor modelo Termorreactor ECO 25.
- Se dejan enfriar los tubos a temperatura ambiente y, finalmente, se lleva a cabo la valoración del dicromato potásico sobrante, con disolución de sal de Mohr, utilizando ferroína como indicador. El punto final de la valoración se alcanza con el viraje de color verde azulado a marrón rojizo.

La molaridad de la sal de Mohr (FAS) debe valorarse diariamente mediante un blanco. Para ello, se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero usando agua destilada. La molaridad del FAS se calcula mediante la siguiente expresión:

$$[FAS](M) = \frac{V_{\text{disolución digestoria de } K_2Cr_2O_7} \text{ (mL)}}{V_{FAS} \text{ usado en la valoración (mL)}} \times 0,10 \times 2,08 \quad (2.4)$$

El valor de DQO de la muestra se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$DQO \left(\frac{mgO_2}{L} \right) = [(A - B) \times M \times 8000] / V_{\text{muestra}} \text{ (mL)} \quad (2.5)$$

donde: A = mL de FAS utilizados para valorar el blanco.

B = mL de FAS utilizados para valorar la muestra.

M = molaridad del FAS.

2.2.5. DETECCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN LAS AGUAS REALES DE PROCESO

El análisis de las muestras fue realizado por el laboratorio de Cromatografía del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid, mediante cromatografía de gases con detector de masas (CG/MS) con un cromatógrafo de gases Varian 3800 con

detector de trampa iónica 4000MS. El equipo está dotado con un inyector automático CP-8200/SPME (microextracción en fase sólida) y una columna utilizada de tipo capilar (Factor Four IV) de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. Como gas portador se utilizó helio con un caudal constante de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para llevar a cabo la microextracción en fase sólida se empleó un cartucho de fibra PDMS roja (Polidimetilsiloxano), siendo el tiempo de absorción de 30 minutos y el de desorción de 5 minutos. La temperatura de inyección fue de $220 \text{ }^\circ\text{C}$. El programa de calentamiento empleado mantiene una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, aumentándola posteriormente hasta $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, manteniéndola durante 10 minutos. Finalmente se alcanza una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se mantiene durante 2 minutos.

Una vez obtenidas las muestras analizadas, la técnica permitió detectar e identificar cualitativamente compuestos con una relación de masa (m/z) comprendida en el intervalo 40-600 uma, presentes en las muestras de las aguas residuales de proceso de partida, así como en muestras correspondientes a diferentes tratamientos. Los espectros de estos compuestos se compararon para la asignación de picos con los recogidos en la base de datos del equipo (Nist 05).

2.2.6. MEDIDA DE LA ECOTOXICIDAD

El análisis de ecotoxicidad permite determinar la concentración de muestra que da lugar a la inhibición del desarrollo o a la mortalidad de un grupo de organismos expuestos a un tóxico durante un periodo de tiempo corto. En el presente trabajo, dichos análisis se realizaron a través de un bioensayo estandarizado (UNE-EN ISO 11348-3) empleando la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri* como organismo indicador de la toxicidad.

La bacteria *Vibrio fischeri* es una bacteria marina luminiscente, gram-negativa, anaerobia facultativa. En condiciones ambientales favorables estas

bacterias emiten luz naturalmente, requiriendo para esto oxígeno en concentraciones por encima de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La prueba se basa en la diferencia entre la medición de la luminiscencia emitida por las bacterias *V. fischeri* después de su exposición a una muestra problema y la emitida por bacterias que permanecen en las condiciones óptimas del sistema control. Ante la presencia de sustancias tóxicas, la luminiscencia de *V. fischeri* disminuye de forma proporcional a la carga tóxica en la muestra problema. Este decaimiento se produce como resultado del daño ocasionado a los procesos metabólicos asociados con la respiración bacteriana.

La bacteria se suministra liofilizada, por lo que antes de su utilización es preciso reconstituirla, para lo que se adiciona, sobre el vial que contiene las bacterias, 1 mL de disolución reconstituyente. La sensibilidad de estos microorganismos al pH obliga a ajustar previamente el mismo en el intervalo 6-8. Además, al tratarse de un organismo marino, es preciso añadir una solución salina (disolución de NaCl al 2%).

Para cuantificar la toxicidad de la muestra se emplea el índice EC_{50} , que se define como la concentración efectiva de la muestra que causa una inhibición del 50% en el metabolismo de la bacteria (Shang et al., 2002), es decir, la concentración que reduce la intensidad de luz emitida a la mitad de la inicial. El tiempo de contacto que establece el método es de 15 minutos, aunque, en el caso de compuestos orgánicos también se hace referencia al dato obtenido a los 5 minutos. El valor de EC_{50} es inversamente proporcional a la toxicidad biológica de la muestra, que se expresa en unidades de toxicidad (U.T.) (Chen et al., 1997). La relación entre ambos parámetros viene dada por:

$$U.T. = \frac{100}{EC_{50}} \quad (2.6)$$

Este ensayo se lleva a cabo en el equipo Ecotoxímetro, M500 Analyzer, SDI. En la Figura 2.3 (A y B) se muestra un esquema del procedimiento experimental empleado. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se reactivan las bacterias liofilizadas con 1 mL de solución reconstituyente para conseguir su hidratación y obtener una suspensión celular concentrada que se mantiene refrigerada en una cubeta del fotomultiplicador a 5 °C.
2. Las muestras se preparan en 5 cubetas alineadas (Fila A, Figura 2.4 A) que se encuentran a 15 °C de temperatura. Se añade 1 mL de la solución salina (solución diluyente, NaCl al 2%) a cada una de las cuatro primeras cubetas, mientras que en la quinta se añade 2,5 mL de muestra y 0,25 mL de ajustador osmótico (NaCl al 22%). Para realizar las diluciones correspondientes, se trasvasa 1 mL de la muestra de la quinta cubeta a la cubeta, se agita con la micropipeta y se pasa de nuevo 1 mL a la tercera cubeta, y así sucesivamente excepto en la primera cubeta, que es el blanco.
3. En una fila con cinco cubetas, paralela a la fila anterior (Fila B, Figura 2.4 B), se prepara la bacteria para su exposición a la muestra. En cada cubeta se añaden 0,5 mL de solución diluyente (NaCl al 2%) y 10 µL de la suspensión concentrada de bacterias. Se mide el valor inicial de luminiscencia en las cinco cubetas y se fija como el 100% de luminiscencia.
4. Se añaden 0,5 mL de muestra de cada una de las cubetas de la fila A a las cubetas de la fila B. Las cinco cubetas de la fila B tienen, al final, un porcentaje de volumen de muestra diferente: 0%, 5,625%, 11,25%, 22,5% y 45%.
5. Se mide la luminiscencia de las bacterias, de cada una de las cubetas, a los 5 y a los 15 min de estar en contacto con la muestra. Dependiendo de la

toxicidad de la muestra, la luminiscencia se reduce en mayor o menor medida.

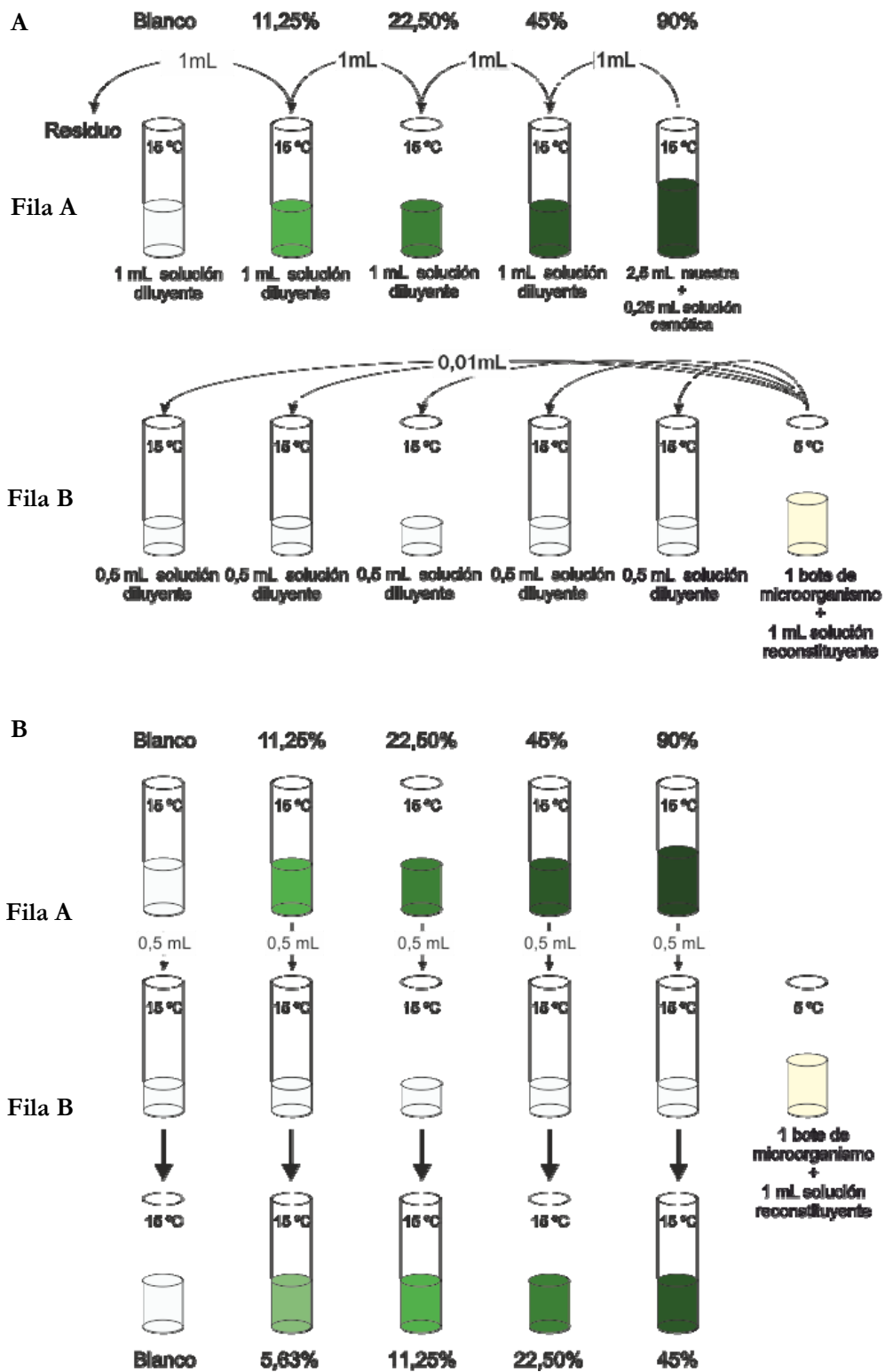


Figura 2.3. Protocolo del ensayo de ecotoxicidad de Microtox (Modificado de Quintanilla, 2004).

2.2.7. MEDIDA DE LA DEMANDA BIOLÓGICA DE OXÍGENO [DBO₅]

La demanda biológica de oxígeno (DBO₅) es un indicador de la capacidad de autodepuración de un agua residual. Se trata de una medida de la cantidad de materia orgánica potencialmente biodegradable bajo condiciones aerobias. Es uno de los parámetros más ampliamente utilizados para la caracterización de la contaminación orgánica del agua. Concretamente, la DBO₅ se basa en la cuantificación del oxígeno consumido por una muestra de microorganismos no aclimatados a 20 °C durante un período de 5 días.

La determinación de la DBO₅ se llevó a cabo siguiendo el método 5210 de los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales (APHA-AWWA-WPCF, 1992), utilizando un equipo de Velp Scientifica, que consta de una serie de sensores de DBO₅ y una incubadora. La incubación, de 5 días, se realiza a 20 °C y en ausencia de luz para evitar la producción de oxígeno por parte de microorganismos fotosintéticos. Se añadieron micronutrientes para permitir el crecimiento microbiano y N-aliltiourea para evitar el consumo de oxígeno por nitrificación. El volumen de muestra empleado fue de 400 mL. Los ensayos se realizaron por triplicado para comprobar la reproducibilidad del método.

A partir de los parámetros de demanda química y biológica de oxígeno, se determina el índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO). Este parámetro sirve para evaluar, a priori, la eficacia del tratamiento biológico de un agua residual. Valores inferiores a 0,3 indican que el agua no es biodegradable, entre 0,4 y 0,8 son moderadamente biodegradables y por encima 0,8 son indicadores de una fácil biodegradabilidad (Metcalf y Eddy, 1985).

2.2.8. DETERMINACIÓN DE LA BIODEGRADABILIDAD RÁPIDA

Los ensayos de biodegradabilidad rápida proporcionan información acerca de la facilidad de degradación que presenta una muestra en contacto con una

biomasa aerobia no aclimatada. Se basa en la medida de la velocidad de consumo de oxígeno bajo condiciones de operación controladas.

Para la determinación de la biodegradabilidad rápida se realizó un ensayo respirométrico, en el que se empleó un respirómetro como instrumento de medida directa de concentración de oxígeno en fase líquida. La Figura 2.5 muestra un esquema general del equipo experimental empleado para la realización de las respirometrías.

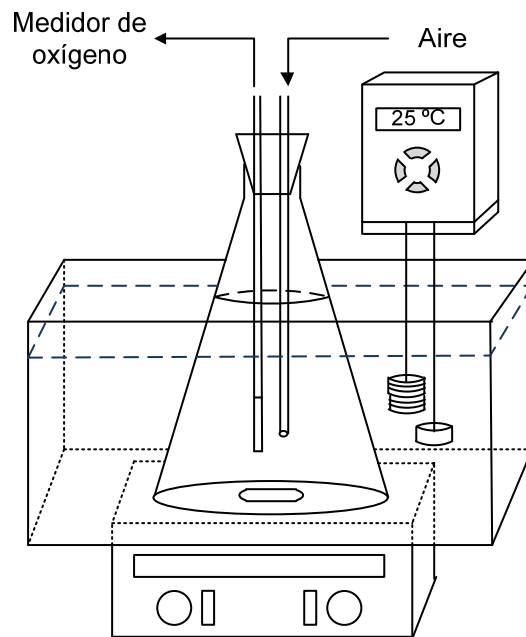


Figura 2.5. Esquema de la instalación experimental empleada en las respirometrías.

El equipo dispone de un baño termostático para mantener la temperatura, en el cual se introducen dos matraces Kitasato de vidrio de 1 L con tapón de goma, para reducir la evaporación y garantizar que la concentración de oxígeno en el interior se deba solo al aire inyectado. Asimismo, la instalación incluye un aereador y un electrodo de oxígeno, conectados a su vez con un oxímetro.

La biomasa utilizada es fango activo no aclimatado, procedente de un reactor secuencial discontinuo cuyo influente contiene como fuente de carbono una mezcla de glucosa y acetato sódico en relación 1:1 de DQO, con una

concentración final de $3.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO. La concentración de biomasa se fijó en torno a $1.540 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de SSVLM. Los sólidos en suspensión se determinaron mediante el procedimiento establecido en los Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales, métodos 2540 B (SSTLM) y 2540 E (SSVLM) (APHA-AWWA-WPCF, 1992).

El análisis respirométrico proporciona valores de concentración de oxígeno frente al tiempo, a partir de los cuales puede obtenerse la velocidad de consumo de oxígeno (VCO), debida a la suma de la respiración endógena (mantenimiento) y exógena (degradación de sustrato) (Orupold et al., 2001). Sin embargo, la VCO no proporciona toda la información necesaria, ya que puede variar en función de la cantidad de biomasa empleada. Por ello, es necesario calcular la velocidad específica de consumo de oxígeno (VECO), dividiendo la VCO por la concentración de biomasa en SSVLM.

2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen todas aquellas técnicas que se han empleado para conocer la composición química del agua residual procedente de los circuitos de refrigeración de una central térmica y de los sólidos recogidos al final de las reacciones de oxidación de la misma, así como del sólido formado en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton a alta temperatura. Todos los análisis fueron realizados por los diferentes laboratorios del SIdI.

2.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

Esta técnica permite la determinación porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de la muestra mediante su oxidación total por una combustión instantánea y completa que la transforma en productos de combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2), los cuales son arrastrados por un gas portador (helio) hasta unos sensores individuales y selectivos para CO_2 , H_2O y SO_2 por celdas de

infrarrojos. Estos gases, posteriormente, son eliminados para poder medir el nitrógeno por termoconductividad diferencial.

La composición elemental (C, H, N y S) se determina mediante un analizador LECO CHNS-932 acoplado a una microbalanza, cuya resolución es de 0,1 µg y con rango de pesada de hasta 5,1 g. El límite de detección de la técnica es de 0,25%.

2.3.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL

La técnica de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La muestra es irradiada en condiciones de reflexión total, emitiendo fotones secundarios que presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra.

La emisión de rayos X secundarios se mide mediante un detector de silicio de alta resolución y un sistema de procesado electrónico. El resultado obtenido es un espectro de dispersión de energía donde aparecen simultáneamente todas las líneas de las transiciones electrónicas internas de fluorescencia de rayos X asociadas a los elementos químicos presentes. Los análisis se realizaron, tras una digestión ácida de la muestra, en un espectrómetro de TXRF 8030c FEI.

2.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLICRISTAL

La difracción de rayos X de policristal (DRXP) es una técnica para la identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en muestras sólidas, basada en las interferencias constructivas cuando se hace incidir un haz de rayos X de una cierta longitud de onda del orden de las distancias interatómicas del sólido que se quiera estudiar. La ley que rige la difracción es la llamada ley de Bragg (Ecuación 2.7):

$$n \times \lambda = 2 \times \sin \theta \quad (2.7)$$

De la que se deduce que los ángulos de desviación están íntimamente relacionados con la distancia entre planos de las redes cristalinas; por ello, el diagrama de difracción (difractograma) de una sustancia es característico de la disposición u ordenamiento de los átomos que la componen. La señal de difracción emitida por un sólido cristalino es una huella de su estructura y la intensidad de las líneas de difracción es función de la concentración de las diferentes fases cristalinas. Comparando los difractogramas experimentales con los patrones de difracción registrados en las diferentes bases de datos existentes (CSD, ICSD, CDD, etc.) se puede llevar a cabo la identificación de las fases cristalinas existentes en la muestra.

Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-5000, con geometría $\theta/2\theta$, con tubo de Cu (radiación $K\alpha$, 8,04 keV). El detector empleado (Sol-X de Broker) era de Si-Li, de energías dispersivas. El intervalo de barrido 2θ fue de 4 a 80° , con un incremento angular de $0,02^\circ$ y un tiempo de adquisición de 9 segundos por incremento.

2.4. TRATAMIENTO DE DATOS: BALANCE DE CARBONO

Con el fin de comprobar la formación y evolución de los compuestos no identificados se determinó el cumplimiento del balance de carbono. Para ello se relacionó el carbono orgánico total de la muestra (COT medido en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) con la suma de la concentración de carbono de todos los compuestos orgánicos detectados en disolución (COT calculado) para un tiempo de reacción determinado. La diferencia entre ambos parámetros se atribuyó a la formación de productos de condensación en la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton.

2.5. REACTIVOS EMPLEADOS

La Tabla 2.3 recoge los reactivos empleados, junto con la casa comercial que los suministra, su pureza y la aplicación que han tenido en el trabajo.

Tabla 2.3. Reactivos empleados en la realización del trabajo.

Reactivo	Pureza	Suministrador	Aplicación
Fenol (C ₆ H ₅ OH)	99+%	Sigma-Aldrich.	
Catecol (C ₆ H ₄ (OH) ₂)	99%	Sigma-Aldrich.	
p-Benzoquinona (C ₆ H ₄ O ₂)	99+%	Sigma-Aldrich.	
Hidroquinona (C ₆ H ₄ (OH) ₂)			
Acido acético (C ₂ H ₄ O ₂)	99+%	Sigma-Aldrich.	Oxidación avanzada, análisis HPLC y cromatografía iónica
Ácido fórmico (CH ₂ O ₂)	95%	Sigma-Aldrich	
Ácido fumárico (C ₄ H ₄ O ₄)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido maleico (C ₄ H ₄ O ₄)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido malónico (C ₃ H ₄ O ₄)	99+%	Sigma-Aldrich	
Ácido oxálico dihidratado (C ₂ H ₂ O ₄ ·2H ₂ O)	99,5+%	Fluka	
Sulfato de hierro (II) heptahidratado (FeSO ₄ ·7H ₂ O)	99%	Panreac.	
Ácido clorhídrico (HCl)*	37%	Panreac	Ajuste de pH y análisis COT*
Hidróxido sódico (Na(OH)),	98+%	Panreac.	
Ácido ortofosfórico (H ₃ PO ₄)	85%	Riedel- deHaën.	Análisis COT
Aire sintético N ₂ /O ₂	análisis	Praxair	
Bicarbonato sódico (NaHCO ₃)	99,7%	Merck	
Carbonato sódico anhidro (Na ₂ CO ₃)	99,8%	Panreac.	Cromatografía iónica y HPLC*
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)*	96%	Panreac.	
Dicromato potásico (K ₂ Cr ₂ O ₇)	99,5%	Panreac.	
Sulfato de mercurio (II) (HgSO ₄)	99%	Panreac.	
Sulfato de plata (Ag ₂ SO ₄)	99%	Riedel- deHaën.	Análisis DQO
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	96%	Panreac.	
Peroxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	30% w/v	Panreac.	Descomposición de H ₂ O ₂ , oxidación y análisis de H ₂ O ₂
Oxisulfato de titanio (TiOSO ₄)	99+%	Riedel- deHaën.	

Reactivo	Pureza	Suministrador	Aplicación
Bentonita	3%-30% Al_2SO_4		
Tricloruro de hierro ($FeCl_3$)	99%	Panreac	Pre-tratamiento
Policloruro de Aluminio (PA-18)			
Reactivo Microtox® Acute (Bacteria <i>Vibrio fischeri</i> liofilizada)		SDI	
Solución reconstituyente (agua desionizada ultrapura)		Azur Environmental	Ensayos Ecotoxicidad
Cloruro sódico (NaCl)	99,5%	Panreac	

CAPÍTULO 3

OXIDACIÓN DE FENOL
MEDIANTE REACTIVO FENTON
A ALTA TEMPERATURA



CAPÍTULO 3

OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA

En este capítulo se exponen y analizan los resultados obtenidos en el estudio de la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton a alta temperatura. En una primera etapa se estudia la descomposición térmica del H_2O_2 y la influencia de la temperatura en la oxidación de fenol con H_2O_2 en ausencia de catalizador. A continuación se llevan a cabo experimentos de oxidación de fenol mediante reactivo Fenton en un amplio intervalo de temperaturas (25-130 °C). Se pretende analizar la influencia de esta variable sobre la eficacia del proceso y las dosis de reactivos (Fe^{2+} y H_2O_2) necesarias para alcanzar un determinado grado de mineralización. Dentro de este apartado, se identifican y analizan los principales intermedios de reacción, incidiendo especialmente en la evolución de la concentración de ácido oxálico. Finalmente, se realiza un estudio del consumo y aprovechamiento del agua oxigenada con la temperatura y se propone un modelo cinético.

3.1. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL H₂O₂

El agua oxigenada es termodinámicamente inestable y se descompone en agua y oxígeno mediante la ecuación 3.1:



Esta descomposición depende del pH y de la temperatura, incrementándose en un factor de 2,3 por cada aumento de 10 °C (Jones, 1999).

La Figura 3.1 muestra la evolución de la concentración de H₂O₂ con el tiempo en función de la temperatura para un valor de pH de 3. De acuerdo con estos resultados, aproximadamente el 50% de H₂O₂ se descompone térmicamente tras 30 minutos a 130 °C, mientras que a temperaturas inferiores a 50 °C apenas se observa descomposición tras 4 horas de reacción.

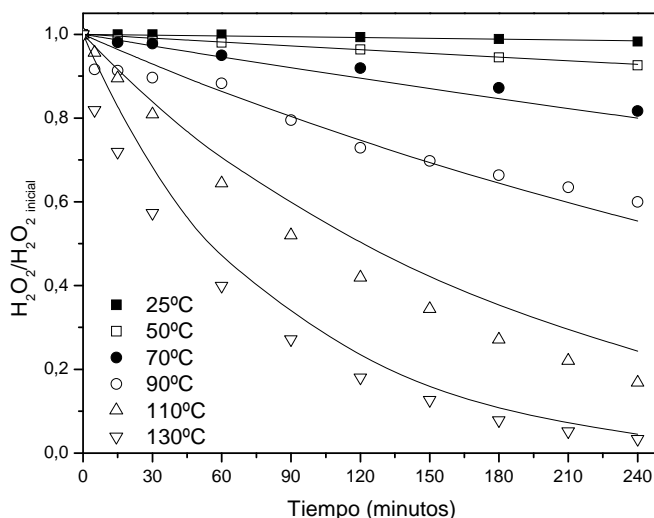


Figura 3.1. Evolución de la descomposición térmica de H₂O₂. Las líneas se corresponden con los datos obtenidos a partir de la ecuación 3.2.

$$(pH_0 = 3, [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

Los resultados obtenidos fueron ajustados a una ecuación cinética de primer orden. En la Tabla 3.1 se recoge el valor de las constantes cinéticas obtenidas.

Tabla 3.1. Constantes cinéticas de la descomposición térmica del H_2O_2 experimentales y modeladas.

$$(pH_0 = 3, [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

T (°C)	$k_{\text{experimental}}$ (min^{-1})	r^2	$k_{\text{Arrhenius (modelada)}}$ (min^{-1})
25	$7,39 \cdot 10^{-5}$	0,98	$6,45 \cdot 10^{-5}$
50	$2,99 \cdot 10^{-4}$	0,99	$3,11 \cdot 10^{-4}$
70	$8,01 \cdot 10^{-4}$	0,99	$9,29 \cdot 10^{-4}$
90	$2,00 \cdot 10^{-3}$	0,99	$2,46 \cdot 10^{-3}$
110	$7,28 \cdot 10^{-3}$	0,99	$5,89 \cdot 10^{-3}$
130	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,99	$1,29 \cdot 10^{-2}$

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas siguen la ecuación de Arrhenius, lo que permite expresar la evolución de la concentración de H_2O_2 con la temperatura a partir de la siguiente ecuación:

$$-r_{H_2O_2} = 4,35 \cdot 10^4 e^{\left(-\frac{50,34}{RT}\right)} \cdot [H_2O_2] \quad (3.2)$$

donde la velocidad está expresada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, la energía de activación en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la concentración de agua oxigenada en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La comparación de los resultados experimentales y de los valores obtenidos a partir del modelo pone de manifiesto la validez de la expresión 3.2 dentro del intervalo de temperaturas estudiado.

3.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL CON H_2O_2

En este apartado se han llevado a cabo una serie de experimentos para estudiar la influencia de la temperatura sobre la capacidad oxidante del agua oxigenada. En la Figura 3.2 se recogen los resultados obtenidos a 50 °C y 110 °C. La conversión de fenol a 50 °C es despreciable, al igual que la de H_2O_2 , mientras

que aproximadamente el 80% de la concentración inicial de fenol y el 56% de H_2O_2 se convierten tras cuatro horas de reacción a 110 °C (Figura 3.2 A y C).

No se detectaron intermedios de oxidación en el experimento realizado a 50 °C, lo que se corresponde con la nula conversión de fenol. Tampoco hubo una reducción apreciable en la concentración de COT. Por el contrario, a 110 °C, el catecol fue el principal intermedio aromático detectado junto con la p-benzoquinona (Figura 3.2 A). La concentración de ambos compuestos alcanzó un máximo que permaneció constante hasta el final de la reacción. Los principales ácidos orgánicos de cadena corta detectados fueron ácido fórmico, ácido maleico y ácido oxálico (Figura 3.2 B), aunque en concentraciones muy bajas, especialmente en el caso del ácido oxálico. La formación de ácido fórmico presenta una tendencia ascendente, y su concentración alcanza $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al final de la reacción, mientras que el ácido maleico se degrada completamente. A esta temperatura, se redujo desde un valor inicial de $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tras cuatro horas de reacción (Figura 3.2 C).

En el ensayo realizado a 110 °C, se observó una diferencia entre el COT analizado y el calculado a partir de los productos detectados, de aproximadamente $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al finalizar la reacción. Este hecho se debe a la presencia de compuestos intermedios que no han podido ser identificados mediante las técnicas de detección empleadas en este trabajo.

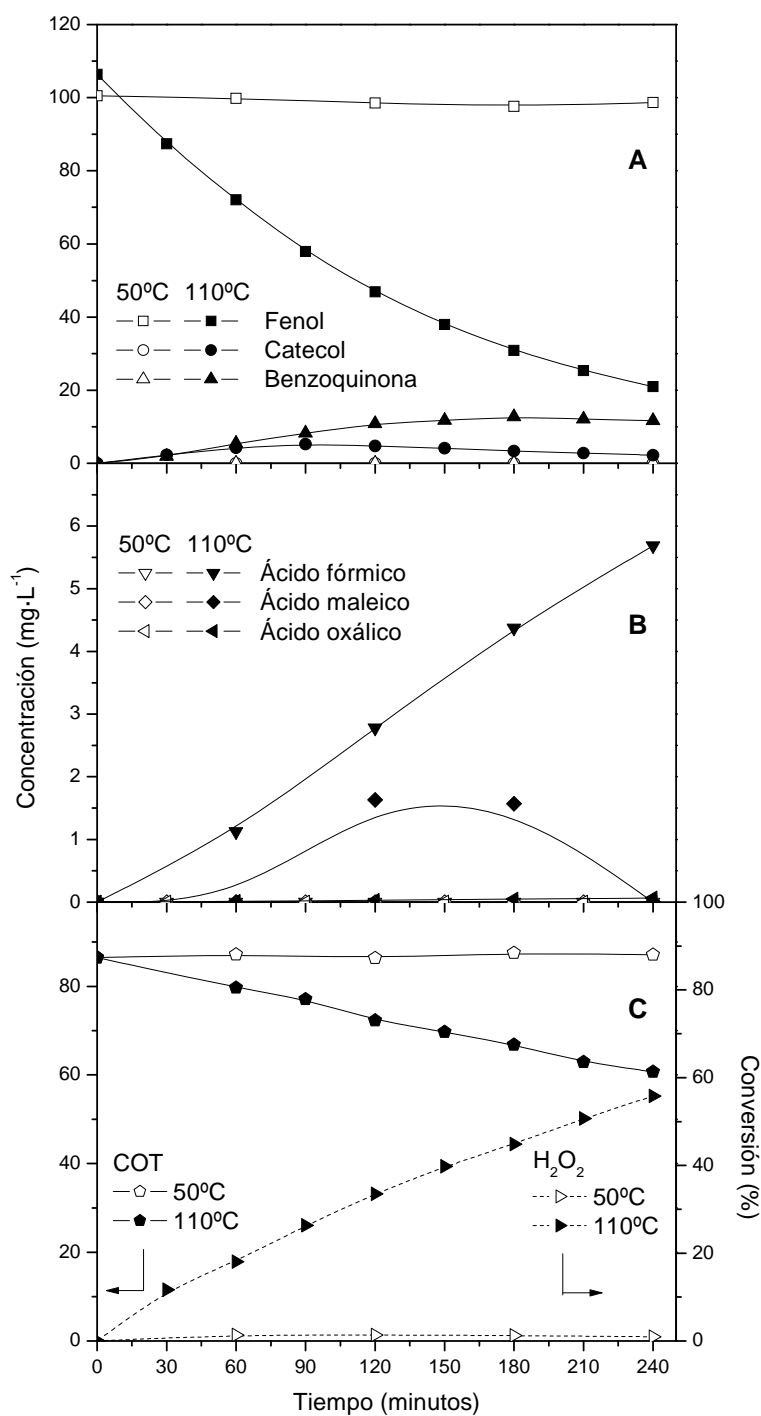


Figura 3.2. Influencia de la temperatura en la evolución de la concentración de fenol y productos aromáticos (A), ácidos orgánicos de cadena corta (B) y en la conversión de COT y H₂O₂ en la oxidación de fenol con H₂O₂.

($pH_0 = 3$, $[Fenol]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

De et al. (1999) atribuyen la oxidación del fenol a la acción del anión perhidroxilo (OOH^-):



De forma que el mecanismo de oxidación del fenol por el anión OOH^- sería el siguiente:

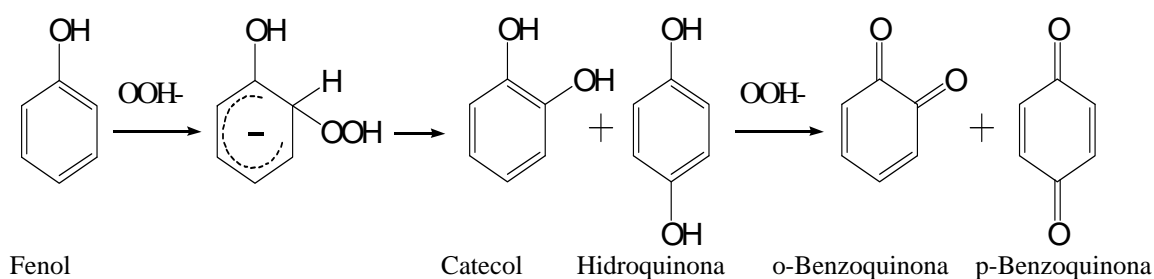
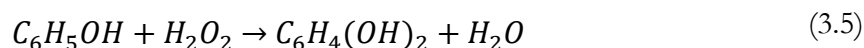


Figura 3.3. Posibles intermedios de reacción producidos por sustitución nucleófila del ión OOH^- sobre el fenol (De et al., 1999).

Por su parte Beltrán de Heredia et al. (2001) proponen la oxidación de compuestos fenólicos mediante la acción directa del agua oxigenada, según la siguiente reacción:



Finalmente, Fiege et al. (2000) reportan la formación de catecol a partir de la hidroxilación de fenol con H_2O_2 en medio ácido (Reacción 3.5):



En cualquier caso, tal y como muestra la evolución del fenol y los productos de reacción, se trata de una reacción muy lenta y que solo es apreciable a alta temperatura.

3.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL MEDIANTE REACTIVO FENTON

La combinación de H_2O_2 con sales de Fe mejora significativamente la eficacia del proceso con respecto al empleo de H_2O_2 como único oxidante, ya que los radicales OH presentan un poder oxidante mayor que el del H_2O_2 (2,8 V para $\cdot OH$ frente a 1,8 para H_2O_2).

La Figura 3.4 muestra la evolución de la concentración de COT y de la conversión de H_2O_2 frente al tiempo a diferentes temperaturas. En las condiciones de operación empleadas, tanto el fenol como los intermedios aromáticos se convierten totalmente en los primeros minutos de reacción.

Al aumentar la temperatura, aumenta la velocidad de descomposición de H_2O_2 , pero también la reducción de COT, lo que indica que la temperatura favorece la descomposición de H_2O_2 vía radicalica, aumentando la eliminación de COT. En este sentido, la descomposición térmica de H_2O_2 parece no afectar, o se da a menor velocidad que la que ocurre por vía catalítica y, por lo tanto, no influye en la eficacia del proceso de oxidación de fenol. A temperaturas superiores a 110 °C se observa una progresiva reducción del COT incluso después de la total conversión del H_2O_2 , lo que puede explicarse por la descomposición de ciertos intermedios por vías no radicalicas.

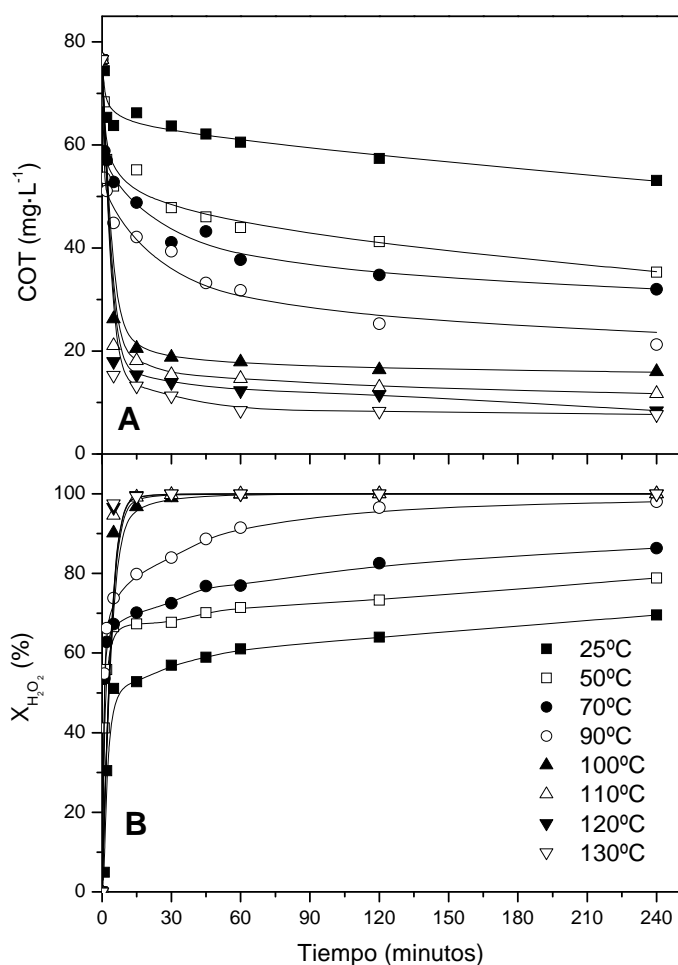
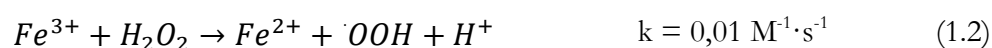
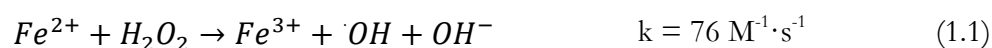


Figura 3.4. Influencia de la temperatura en la eliminación de COT (A) y conversión de H_2O_2 (B) en la oxidación avanzada de fenol mediante reactivo Fenton.
 ($pH_0 = 3$, $[Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Fenol]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

En la Figura 3.5 se representan las conversiones finales de COT y H_2O_2 alcanzadas tras cuatro horas de reacción. La mejora en la eliminación del COT al incrementar la temperatura se explicaría mediante la influencia de este parámetro en las reacciones descritas en el apartado 1 del presente trabajo:



A bajas temperaturas, los radicales $\cdot OOH$ no serían efectivos para oxidar el fenol y el proceso de oxidación se debería mayoritariamente a la acción de los

radicales $\cdot\text{OH}$, de forma que la máxima reducción de COT en un tratamiento mediante reactivo Fenton convencional, tras cuatro horas de reacción a 50 °C, es del 54%. Sin embargo, a elevadas temperaturas, en la degradación del fenol intervienen ambos tipos de radicales y se alcanza una conversión final de COT superior al 80%. Trabajar a altas temperaturas mejora la reducción de COT, y además permite eliminar completamente el H_2O_2 . Mientras que a 25 °C el 30% de la concentración inicial de H_2O_2 permanece en el medio, por encima de 100 °C este reactivo se consume totalmente.

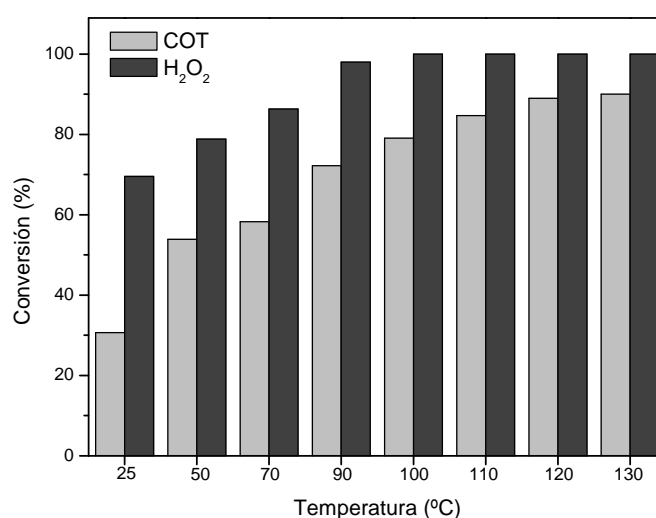


Figura 3.5. Evolución de la conversión de COT y H_2O_2 con la temperatura en la oxidación avanzada de fenol mediante reactivo Fenton tras cuatro horas de reacción.

$$(pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

3.3.1. EVOLUCIÓN DE LOS INTERMEDIOS DE REACCIÓN

En la Figura 3.6 se muestra la ruta de oxidación propuesta por [Zazo et al. \(2005\)](#) para la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton. Los primeros productos de la hidroxilación del fenol son la hidroquinona y el catecol, en equilibrio con sus correspondientes quinonas (para y orto, respectivamente). La oxidación de estos intermedios aromáticos da lugar a la formación del ácido mucónico, que se transforma en ácido maleico, en equilibrio con su isómero (ácido fumárico). El siguiente paso en la ruta de

oxidación es la formación de los ácidos malónico, oxálico, acético y fórmico, antes de dar lugar a CO_2 y H_2O . Además, la ruta de oxidación de fenol contempla la formación de compuestos de condensación.

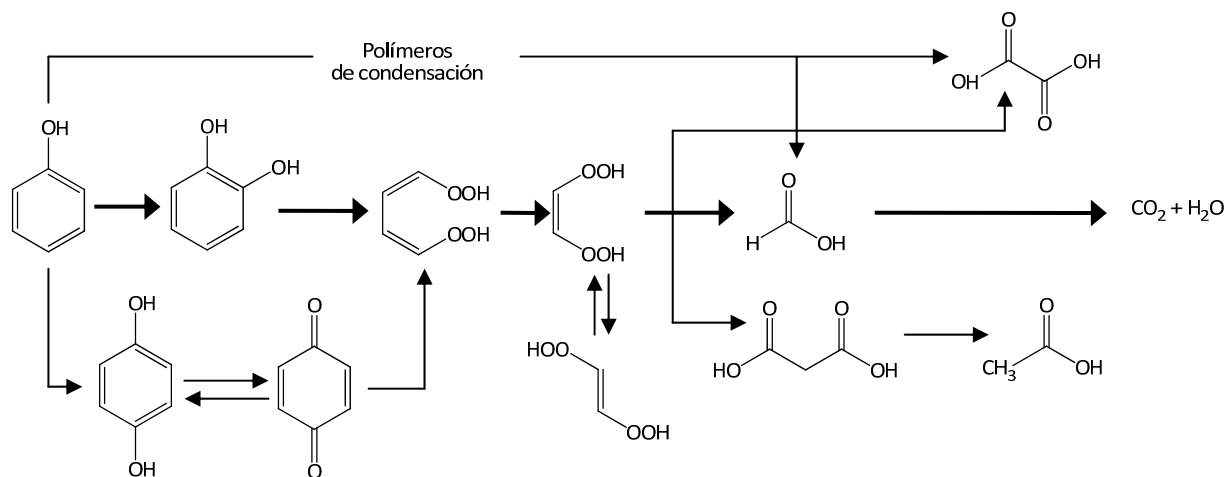


Figura 3.6. Esquema de reacción propuesto para la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton (Zazo et al., 2005).

A continuación se analiza la influencia de la temperatura sobre los principales intermedios de oxidación detectados (ácido fórmico y ácido oxálico), y sobre los polímeros de condensación, cuya concentración se obtienen por diferencia entre el COT medido y la cantidad de carbono en los intermedios identificados. Como se ha indicado anteriormente, tanto el fenol como los intermedios aromáticos se convierten completamente en los primeros minutos de reacción.

La concentración de compuestos de condensación de tipo poliaromático desciende con la temperatura (Figura 3.7). A 25 °C los polímeros de condensación alcanzan su máxima concentración, alrededor de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y tras finalizar la reacción permanece en disolución una concentración de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de compuestos no identificados. Por encima de 110 °C su formación desciende drásticamente y tras cuatro horas de reacción se eliminan completamente.

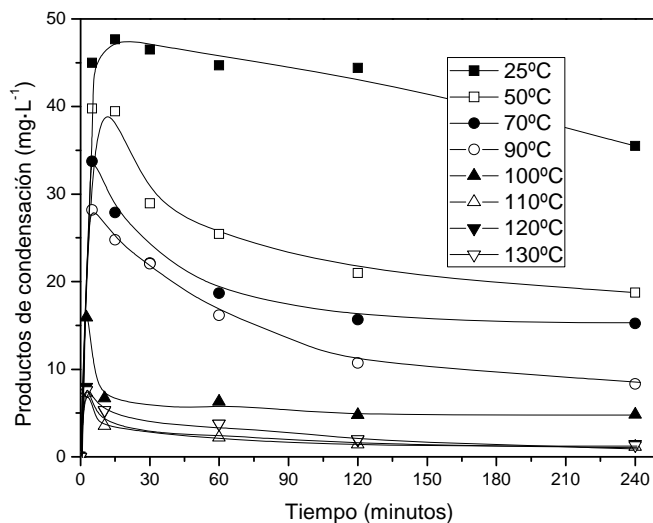


Figura 3.7. Influencia de la temperatura en la evolución de los productos de condensación de tipo poliaromático.

$$(pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [Fenol]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

Los principales ácidos orgánicos de cadena corta formados fueron ácido fórmico y ácido oxálico. Tal y como muestra la Figura 3.8 A, al incrementar la temperatura se produce un descenso en la formación de ácido fórmico y una mayor velocidad de oxidación de dicho ácido hacia CO_2 y H_2O . El ácido oxálico (Figura 3.8 B) presenta una tendencia similar. Cuanto mayor es la temperatura, menor es la formación de este ácido orgánico. Cabe destacar que por encima de $110\text{ }^\circ\text{C}$, conforme avanza la reacción, la concentración de ácido oxálico no permanece constante como ocurre cuando se trabaja a temperaturas inferiores. Asimismo, su velocidad de desaparición también se ve afectada por la temperatura, de forma que a $130\text{ }^\circ\text{C}$ y tras una hora de reacción se consigue la completa eliminación de ácido oxálico.

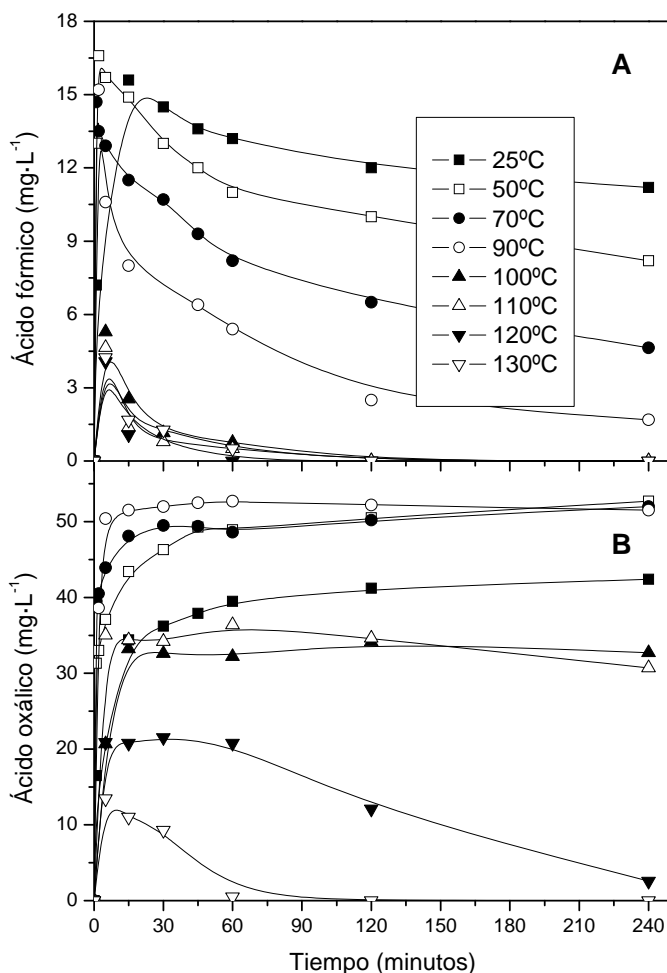


Figura 3.8. Influencia de la temperatura en la evolución de ácido fórmico (A) y ácido oxálico (B).

$$(pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [Fenol]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

La evolución de los intermedios de reacción también puede seguirse a través de la evolución del color del medio de reacción, ya que estos cambios están relacionados con los principales productos generados. El color de la disolución estará, por tanto, directamente relacionado con el grado de oxidación. Durante los minutos iniciales, empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , la disolución adquiere una coloración marrón intenso, debida a la presencia de quinonas y productos de condensación de tipo poliaromático, y asociada con un incremento en la toxicidad (Mijangos et al., 2006). La Figura 3.9 muestra el color de la disolución en el primer minuto de reacción a 25 °C (A) y a 130 °C (B). La menor concentración de polímeros de condensación y de los intermedios

aromáticos que dan color a la disolución se confirma empíricamente por el descenso importante de la tonalidad oscura que presenta la disolución de reacción a 130 °C frente a la coloración del efluente a 25 °C. Conforme aumenta la temperatura, la concentración de polímeros de condensación disminuye y se traduce en coloraciones cada vez más claras para el mismo tiempo de reacción, lo que implica que la reacción de oxidación es más rápida que la de polimerización.

La oxidación de las quinonas y la reducción de la concentración de los polímeros de condensación se observa experimentalmente por otro cambio en el color de la disolución. La formación de ácido oxálico y los complejos que éste forma con el catalizador confieren a la disolución un color amarillo (Figura 3.9 C). La formación de estos complejos es independiente de la temperatura y se produce en todos los ensayos de reacción realizados. La temperatura determina el tiempo de reacción en el que la disolución adquiere color amarillo, de forma que conforme se incrementa dicha variable, la formación de complejos entre el ácido oxálico y el hierro sucede a tiempos de reacción menores.

A bajas temperaturas, la coloración amarillenta adquirida indica el final de la reacción (Mijangos et al., 2006). Sin embargo, a altas temperaturas se observa un nuevo cambio de color, y la disolución se vuelve incolora (Figura 3.9 D).

Por encima de 120 °C la disolución incolora comienza a adquirir turbidez y se produce un precipitado de color naranja.

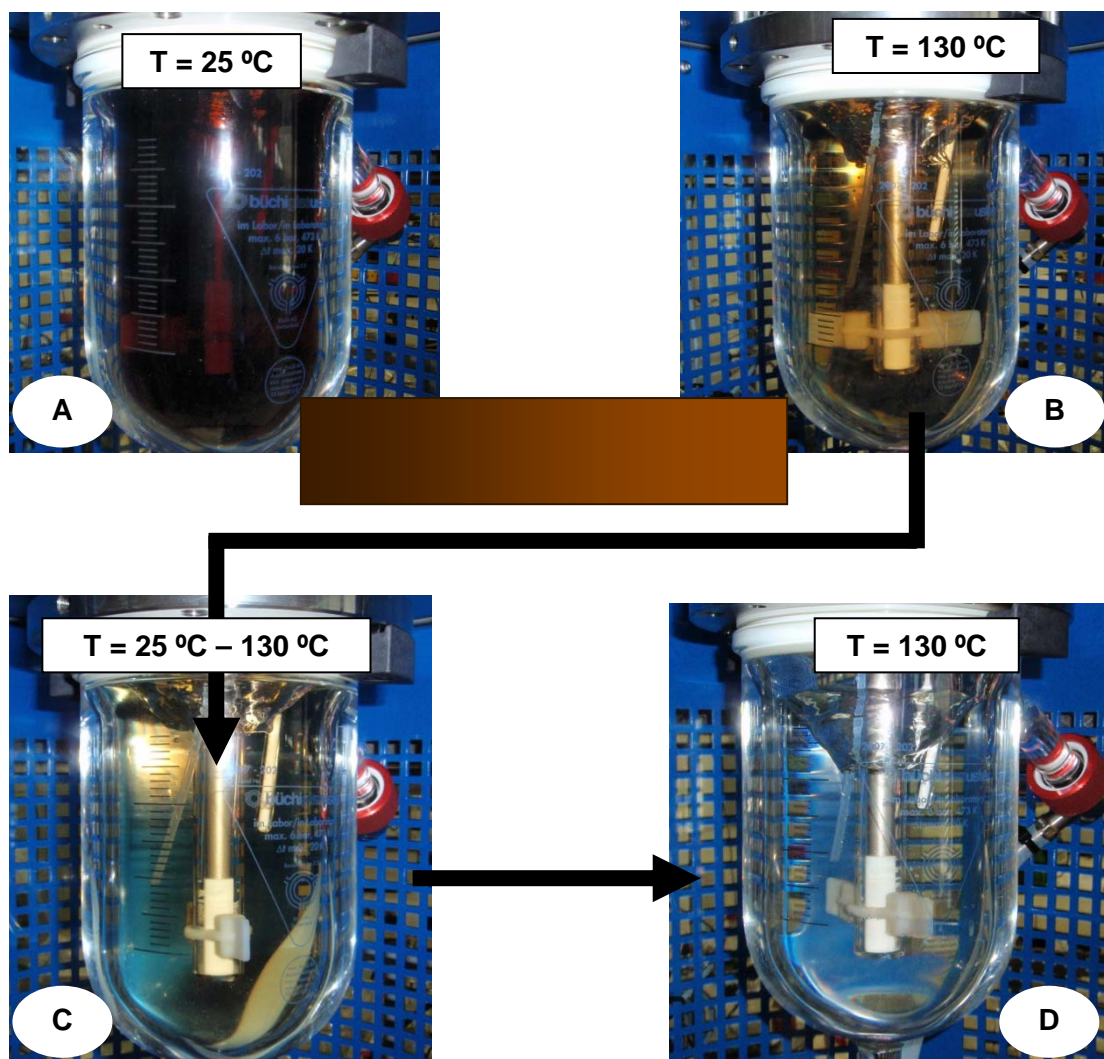


Figura 3.9. Fotografías de los efluentes de reacción.

$(\text{pH}_0 = 3, [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$. A: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 1 \text{ min}$; B: $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 1 \text{ min}$; C: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} - 130 \text{ }^\circ\text{C}$; D: $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_R = 30 \text{ min}$

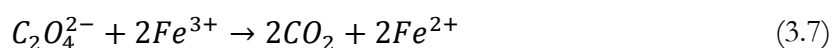
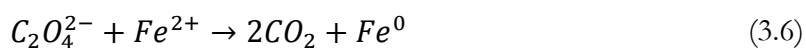
3.3.2. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO OXÁLICO

El ácido oxálico se forma en los estadios avanzados de la oxidación de fenol en las condiciones habituales del proceso Fenton. Tradicionalmente se ha considerado que este intermedio no aromático, a diferencia de lo que ocurre con los productos de oxidación aromáticos como las quinonas, no promueve el ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que regenera el catalizador, sino que, por el contrario, forma un complejo muy estable con los iones férricos que da lugar a una menor velocidad

de generación de radicales y a una mineralización incompleta (Sun y Pignatello, 1993; Kwan y Chu, 2007; Chen, 2009). Se trata, por tanto, de un compuesto refractario a este tratamiento (Zazo et al., 2006; Poerschmann y Tommler, 2009). Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo muestran la total eliminación del ácido oxálico (Figura 3.8 B) mediante reactivo Fenton a temperaturas superiores a 120 °C. La completa eliminación de dicho ácido coincide con la formación de un precipitado de color naranja que confiere turbidez a la disolución.

Para tratar de explicar la evolución de la concentración de ácido oxálico a alta temperatura, se realizaron diferentes ensayos a 120 °C y se estudió la influencia de H₂O₂ y de la especie de Fe presente en el medio en su degradación. En todos los casos el tiempo de reacción establecido fue 4 horas. En la Figura 3.10 se muestra la evolución del COT de cada uno de los experimentos realizados, para una concentración inicial de ácido oxálico de 100 mg·L⁻¹. Como se puede observar, el ácido oxálico, en ausencia de Fe y H₂O₂, es térmicamente estable. Al añadir H₂O₂ al medio, el COT desciende lentamente y, al final de la reacción, se obtiene un porcentaje de reducción inferior al 10%. Esta reducción podría deberse a la oxidación directa del ácido oxálico por medio del H₂O₂ o mediante la acción de los radicales desprendidos en la descomposición térmica de H₂O₂, en cualquier caso se trata de una reacción muy lenta.

La eliminación de este ácido también se ve influenciada por la presencia de Fe, en especial por Fe²⁺. En la Figura 3.10 se observa que con la mezcla Fe³⁺ y ácido oxálico se obtiene una reducción de COT del 20%, mientras que cuando el hierro añadido inicialmente es Fe²⁺, este porcentaje se incrementa hasta el 37%. La eliminación de ácido oxálico en presencia de Fe podría deberse a su oxidación mediante la reducción de las especies de Fe de acuerdo con las reacciones 3.6 y 3.7.



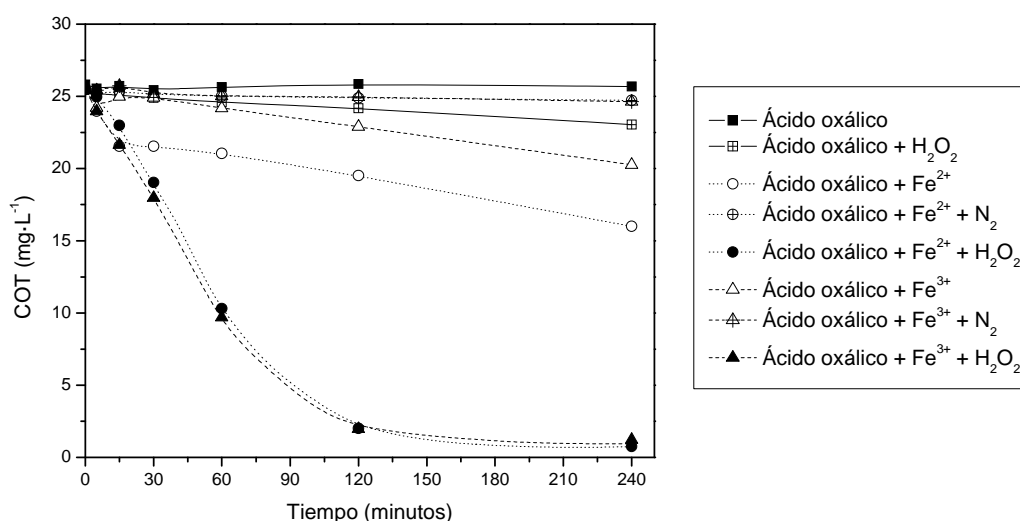
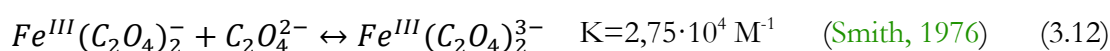


Figura 3.10. Influencia de las condiciones de operación en la evolución de COT.

$$\begin{aligned}
 (pH_0 = 3, T = 120^\circ\text{C}, [Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [Fe^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Ácido oxálico}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, \\
 [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, N_2 = 100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1})
 \end{aligned}$$

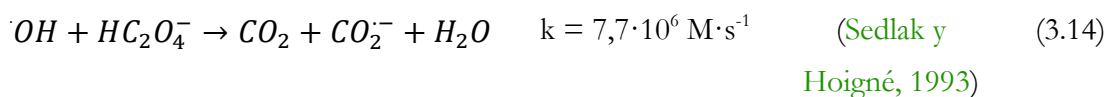
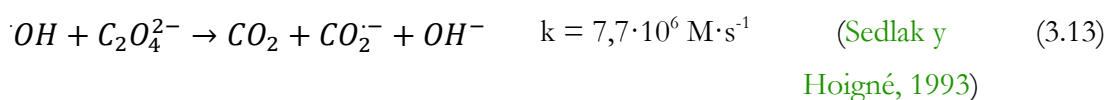
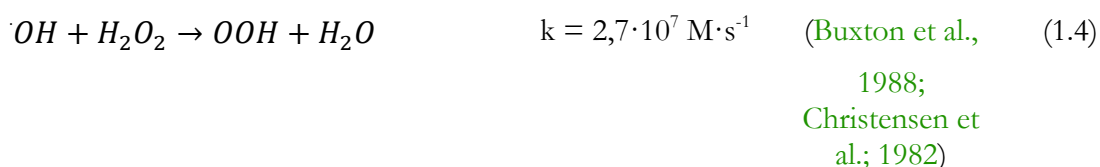
Esta diferencia en la velocidad de oxidación del ácido oxálico en función de la especie de Fe podría relacionarse con la formación de complejos entre el ácido oxálico y el hierro (Reacciones 3.8-3.12) que depende del pH del medio. Para un valor de pH igual 3, el Fe^{2+} tiende a permanecer en disolución sin formar complejos, mientras que el Fe^{3+} se encuentra mayoritariamente formando parte del complejo $Fe^{III}(C_2O_4)^+$ (Simunovic et al., 2011). Sin embargo, el incremento de la temperatura por encima de 100 °C favorecería el desplazamiento del equilibrio hacia la forma libre de Fe^{3+} y la posterior oxidación del ácido oxálico (Reacción 3.7).



Esta hipótesis se confirmaría con los ensayos realizados con ácido oxálico y Fe en atmósfera de N₂ (Figura 3.10). En estas condiciones, las especies oxidadas de hierro no se estaría regenerando y no podría continuar oxidando al ácido oxálico, especialmente en el caso del Fe²⁺, por lo que, tal y como se puede observar, el COT permanece prácticamente estable durante las 4 horas de reacción. Evidencia de que son estas especies las responsables de su oxidación.

Finalmente, el último ensayo planteado es la oxidación de ácido oxálico mediante reactivo Fenton y Fenton-like. Al añadir Fe al medio con ácido oxálico y H₂O₂, se observa la progresiva reducción de COT a una velocidad mucho mayor que en ausencia de H₂O₂, lo que sugiere que o bien la eliminación de ácido oxálico ocurre también por vía radicalica, o bien la presencia de las especies oxidadas, cuya concentración aumenta por efecto del H₂O₂, son las responsables del proceso. En esta ocasión, la degradación de COT obtenida es semejante al emplear sales de Fe²⁺ o Fe³⁺ y es superior al 95%.

El estudio de la evolución de H₂O₂ en los ensayos anteriormente descritos resultó de gran importancia para el entendimiento del proceso. Como se puede observar en la Figura 3.11, la presencia de ácido oxálico reduce drásticamente la descomposición de H₂O₂ frente a los resultados obtenidos en su ausencia, lo que indicaría la formación de radicales durante la descomposición térmica de H₂O₂. De esta forma, H₂O₂ y ácido oxálico estarían compitiendo para reaccionar con dichos radicales (Reacciones 1.4, 3.13 y 3.14):



Asimismo, también se puede observar que, cuando se añade hierro al medio con ácido oxálico y H_2O_2 , la velocidad de descomposición de H_2O_2 aumenta, existiendo pequeñas diferencias en función de la sal de Fe empleada al inicio de la reacción. Sin embargo, dicha velocidad es inferior a la que se obtiene en ausencia de ácido oxálico hasta aproximadamente los 30 minutos de reacción. A partir de este punto, la descomposición de H_2O_2 mediante sales de Fe en presencia de ácido oxálico es mucho mayor que en su ausencia. Esto podría explicarse por la competencia entre el ácido oxálico y el H_2O_2 por el Fe. A medida que aumenta la disponibilidad de Fe en el medio, también aumenta la velocidad de descomposición de H_2O_2 (Figura 3.11) y la degradación de COT (Figura 3.10).

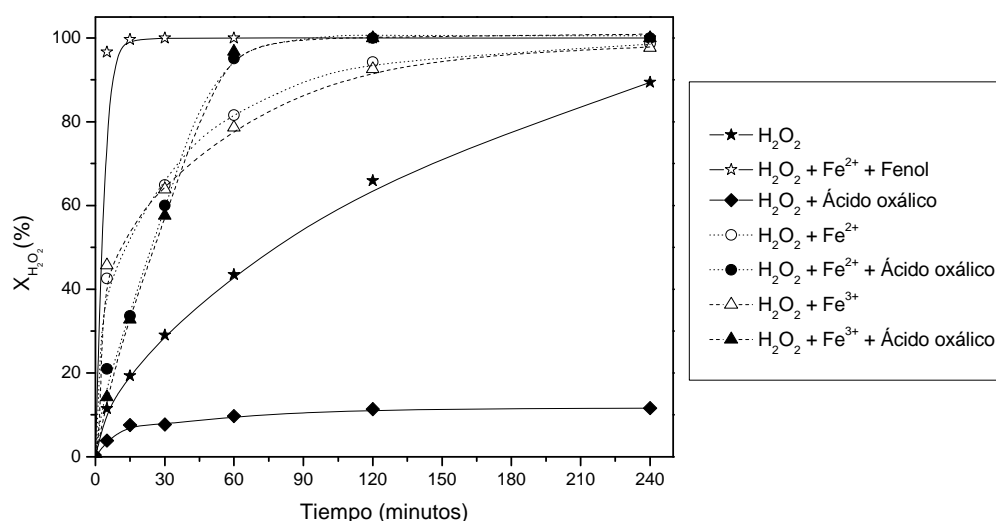


Figura 3.11. Influencia de las condiciones de operación en la evolución de H_2O_2 .

$$(\text{pH}_0 = 3, T = 120^\circ\text{C}, [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Fe}^{3+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Ácido oxálico}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1},$$

$$[\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

En la Figura 3.11 también se incluye la descomposición de H_2O_2 en la oxidación catalítica de fenol mediante reactivo Fenton descrita anteriormente. Cabe destacar la elevada velocidad de conversión de oxidante en estas condiciones debido al ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ que supone la regeneración del catalizador por parte de ciertos intermedios aromáticos y que permite, por tanto, el avance de la reacción.

Tal y como ha quedado demostrado, el ácido oxálico no es refractario a la oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura. En la oxidación de fenol a 120 °C se produce un máximo de concentración de ácido oxálico (Figura 3.8 B) alrededor de 20 mg·L⁻¹ a los 60 minutos de reacción. A partir de este valor, y sin H₂O₂ en el medio, la concentración empieza a disminuir y a los 120 minutos su valor es de 12 mg·L⁻¹, por lo que la eliminación de ácido oxálico, en ausencia de H₂O₂, se debería a su oxidación a través de la reducción del hierro.

Tanto en los ensayos de oxidación del fenol como en las reacciones del ácido oxálico con H₂O₂ y Fe²⁺ o Fe³⁺, se obtuvo un precipitado de color naranja. El sólido formado fue analizado mediante DRXP y análisis químico elemental. En el caso de DRXP, los difractogramas obtenidos fueron muy similares en todos los casos. La Figura 3.12 muestra el difractograma del sólido recogido en la reacción de oxidación de fenol mediante reactivo Fenton a 120 °C. Al comparar el difractograma experimental con los patrones de difracción registrados en las diferentes bases de datos existentes, se pudo concluir que las fases cristalinas presentes en la muestra correspondían con la especie Fe₂O₃. Con el análisis químico elemental se comprobó que, en ningún caso, existía contribución de compuestos orgánicos en los sólidos recogidos, puesto que el porcentaje de C presente en los sólidos era inferior al 0,2%.

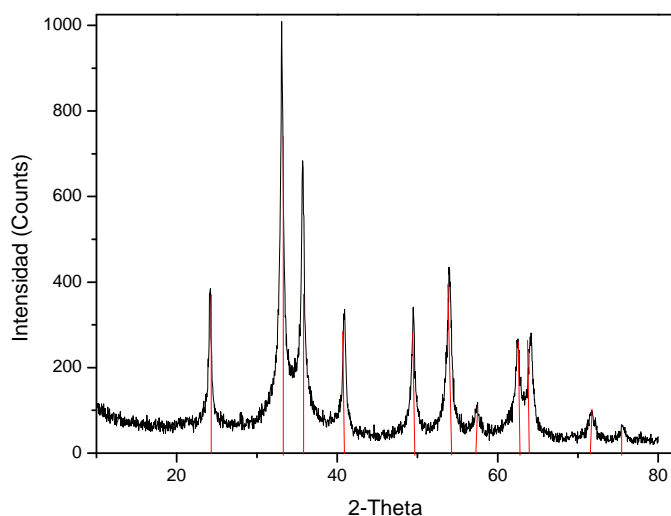


Figura 3.12. Difractograma obtenido del análisis del sólido formado en la reacción mediante DRXP.

3.4. CONSUMO Y APROVECHAMIENTO DE H₂O₂ CON LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

El consumo de agua oxigenada es un punto crítico en el proceso Fenton ya que supone el principal coste de este tratamiento (Andreozzi et al., 1999). Para evaluar el consumo de este reactivo se han considerado dos parámetros: eficiencia (η) y eficacia (ϵ), definidas como la cantidad de COT convertida por unidad de H₂O₂ descompuesta y alimentada, respectivamente. La eficacia en el consumo de H₂O₂ es especialmente representativa debido a que el H₂O₂ residual no puede recuperarse y se debe eliminar antes de su vertido debido a su toxicidad (Zazo et al., 2007).

En la Tabla 3.2 se incluyen los valores obtenidos para ambos parámetros tras cuatro horas de reacción a diferentes temperaturas, empleando la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y 10 mg·L⁻¹ de Fe²⁺.

Tabla 3.2. Eficiencia (η) y eficacia (ϵ) en el consumo de H₂O₂ a diferentes temperaturas tras cuatro horas de reacción.

$$(pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [Fenol]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [H_2O_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

(*mg COT·g⁻¹ H₂O₂ convertida, ** mg COT·g⁻¹ H₂O₂ alimentada)

T (°C)	25	50	70	90	100	110	120	130
X _{COT}	0,28	0,54	0,58	0,77	0,79	0,80	0,81	0,81
* $\eta_{H_2O_2}$	64	103	113	118	121	122	124	124
** $\epsilon_{H_2O_2}$	43	83	89	118	121	122	124	124

La eficacia en el consumo de H₂O₂ aumenta con la temperatura. Por encima de 90 °C no hay agua residual en el medio tras cuatro horas de reacción. La máxima eficacia en el consumo de agua oxigenada para una completa conversión de COT, empleando la cantidad estequiométrica de H₂O₂, sería 153 mg COT·g⁻¹ H₂O₂. A 90 °C se alcanza el 77% de este valor máximo, es decir, un valor 2,8 veces superior del obtenido a 25 °C.

Para determinar si la eficiencia y la eficacia en el consumo de H_2O_2 se ven afectadas al emplear condiciones subestequiométricas de H_2O_2 , se realizaron experimentos empleando $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{4}$ de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fenol y $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} , a 90°C . El pH se fijó en 3. Tal y como muestra la Tabla 3.3 se observa que la disminución en la concentración de H_2O_2 no afecta a la eficacia a pesar de que el porcentaje de COT descompuesto desciende significativamente al emplear mayor dosis subestequiométrica de H_2O_2 .

Tabla 3.3. Eficiencia (η) y eficacia (ϵ) en el consumo de H_2O_2 en condiciones subestequiométricas de H_2O_2 tras cuatro horas de reacción.

$$(pH_0 = 3, T = 90^\circ\text{C}, [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$(*\text{mg COT}\cdot\text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ convertida}, ** \text{mg COT}\cdot\text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ alimentada})$$

H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	X_{COT}	$*\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$**\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$
250	0,40	122	122
375	0,55	112	112

Por último, la Tabla 3.4 recoge la eficacia y eficiencia en el consumo de H_2O_2 calculada a partir de los resultados experimentales obtenidos por Zazo (2004).

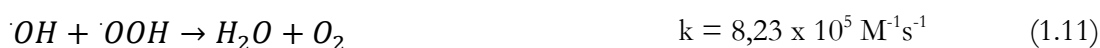
Tabla 3.4. Eficiencia (η) y eficacia (ϵ) en el consumo de H_2O_2 empleando diferentes dosis de Fe^{2+} y H_2O_2 tras cuatro horas de reacción.

$$(pH_0 = 3, T = 25^\circ\text{C}, [\text{Fenol}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$(*\text{mg COT}\cdot\text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ convertida}, ** \text{mg COT}\cdot\text{g}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 \text{ alimentada})$$

H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	X_{COT}	$*\eta_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$**\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$
500	1	0,08	38	12
	5	0,20	66	31
	10	0,28	64	43
	100	0,28	43	43
2500	100	0,37	11	11
5000		0,55	8	8

La conversión de COT y la eficiencia y eficacia en el consumo de H₂O₂ aumentan a medida que aumenta la dosis de Fe²⁺ hasta 10 mg·L⁻¹. Al emplear 100 mg·L⁻¹ de Fe²⁺, no mejora ni la conversión de COT ni la eficacia en el consumo de H₂O₂. Más aún, al emplear elevadas dosis de catalizador, se produce un descenso en la eficacia en el consumo de H₂O₂, al igual que ocurre cuando se trabaja con altas concentraciones de oxidante. Este descenso en la eficacia es debido a que elevadas dosis de Fe²⁺ y H₂O₂ favorecen la rápida descomposición de H₂O₂, generándose grandes cantidades de radicales HO_x que no reaccionan con la materia orgánica, sino entre sí y con el H₂O₂ presente en el medio, a través de las reacciones competitivas descritas en el apartado 1 del presente trabajo:



Al comparar estos valores con los obtenidos en el presente trabajo, se observa que el aumento de la temperatura es mejor estrategia que el incremento en la dosis de agua oxigenada y de catalizador por encima de la estequiométrica y de 10 mg·L⁻¹, respectivamente.

3.5. MODELO CINÉTICO

La evolución del COT se ha ajustado a un modelo cinético descrito en un trabajo previo (Zazo et al., 2009), desarrollado a partir del esquema de reacción propuesto en la Figura 3.13 en el que el COT se estructuró en tres bloques dependiendo de su degradabilidad. El COT_A está constituido por los compuestos fácilmente oxidables, como el fenol y los intermedios aromáticos. El COT_B engloba a los compuestos oxidables como los polímeros de condensación, el ácido maleico y el ácido fórmico, y el COT_C está formado por los compuestos refractarios a este tratamiento, fundamentalmente ácido oxálico. Esta

distribución del COT_A , COT_B y COT_C dependerá de las condiciones de operación elegidas.

Según este esquema de reacción, el COT_A se oxida mediante la acción de los radicales a COT_B (k_2) y/o a CO_2 (k_3). Dependiendo de las condiciones de operación, el COT puede oxidarse a COT_C y/o a CO_2 .

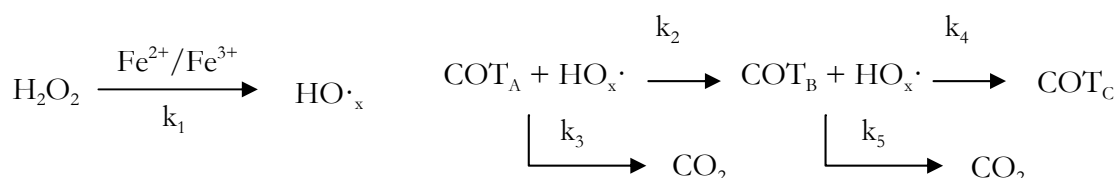
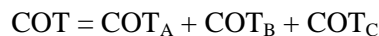
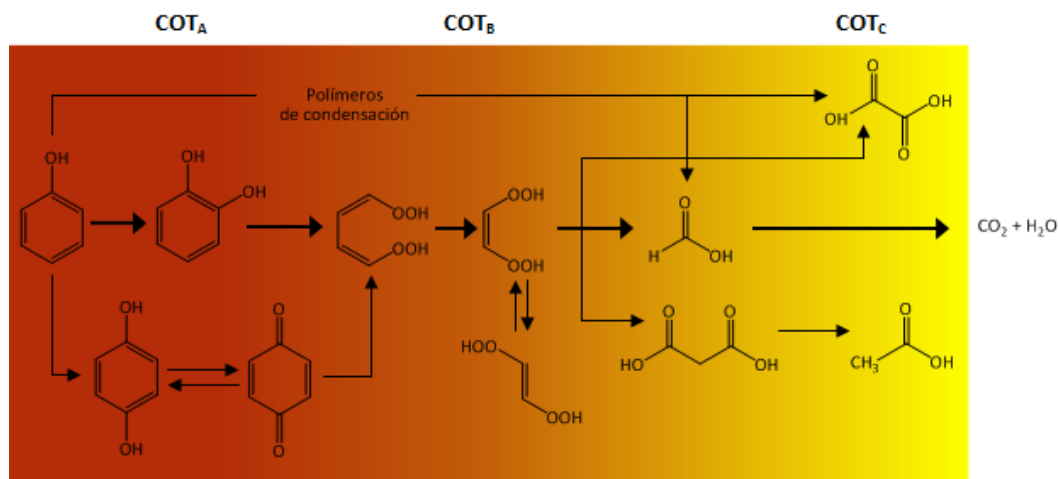


Figura 3.13. Esquema de reacción propuesto para la oxidación de fenol mediante reactivo Fenton.

El modelo cinético propuesto a partir del esquema de reacción de la Figura 3.13 se resolvió empleando el programa Scientist 3.0. En él se supone una cinética de segundo orden con respecto a la evolución del COT y de primer orden para la descomposición de H_2O_2 (Ecuaciones 3.15-3.18).

La Figura 3.14 muestra la representación de los resultados experimentales de la reducción del COT frente a los propuestos por el modelo. Como se puede

observar, el modelo es capaz de ajustar los resultados y predecir el comportamiento del sistema para todas las condiciones de operación estudiadas.

$$\frac{-dH_2O_2}{dt} = k_1 \cdot [H_2O_2] \quad (3.15)$$

$$\frac{-dCOT_A}{dt} = k_2 \cdot COT_A^2 \cdot [H_2O_2] + k_3 \cdot COT_A^2 \cdot [H_2O_2] \quad (3.16)$$

$$\frac{dCOT_B}{dt} = k_2 \cdot COT_A^2 \cdot [H_2O_2] - k_4 \cdot COT_B^2 \cdot [H_2O_2] - k_5 \cdot COT_B^2 \cdot [H_2O_2] \quad (3.17)$$

$$\frac{dCOT_C}{dt} = k_4 \cdot COT_B^2 \cdot [H_2O_2] \quad (3.18)$$

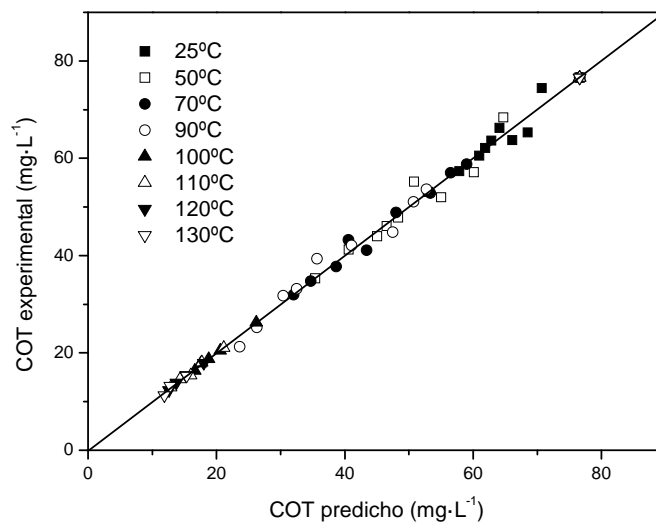


Figura 3.14. COT predicho ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) frente a COT experimental ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Los valores de COT obtenidos para una conversión total del H_2O_2 se han omitido.

La Tabla 3.5 contiene los valores de las constantes cinéticas obtenidas, así como los coeficientes de correlación. De acuerdo con estos resultados, el incremento de la temperatura favorece la oxidación directa de COT a CO_2 frente a la oxidación hacia COT_B , tal y como indica el aumento de k_3 con respecto a k_2 conforme aumenta la temperatura, lo que supone también un cambio en la distribución de los intermedios de reacción. De esta forma se justificaría la baja concentración de polímeros de condensación a temperaturas superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ así como la baja formación de ácido fórmico y oxálico como consecuencia de la

oxidación de COT_B hacia COT_C . Por otro lado, la relación k_4/k_5 permanece constante dentro del rango de temperaturas estudiado.

Tabla 3.5. Valores de las constantes cinéticas (k_1 : min^{-1} ; k_2 - k_4 : $\text{L}^2 \cdot \text{mg}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) y energía de activación modeladas.

T (°C)	k_1	$k_2 \cdot 10^5$	$k_3 \cdot 10^5$	$k_4 \cdot 10^7$	$k_5 \cdot 10^7$	r^2
25	0,04	0,18	0,04	0,02	0,03	0,99
50	0,12	0,14	0,07	0,08	0,11	0,99
70	0,13	0,71	0,28	0,55	0,50	0,99
90	0,23	1,59	0,81	0,55	0,82	0,99
100	0,47	0,70	2,34	7,47	1,53	0,99
110	0,58	1,80	5,92	12,20	8,87	0,99
120	0,67	4,00	13,54	37,09	23,13	0,99
130	0,74	11,97	34,62	158,50	130,30	0,99
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		31,8	43,2	53,4	47,4	

3.5.1. SIMULACIÓN

Con el objetivo de comprobar la validez de la distribución realizada de los grupos de COT en función de su degradabilidad, se ha simulado la evolución de cada uno de los bloques en los que se ha estructurado la materia orgánica a partir del valor de las constantes cinéticas obtenidas del ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto. Según el modelo, el COT_A está constituido por compuestos fácilmente oxidables como el fenol y los intermedios aromáticos. Los compuestos oxidables como los polímeros de condensación, el ácido maleico y el ácido fórmico, se engloban dentro del COT_B y el COT_C está formado por el ácido oxálico y el ácido acético, ambos refractarios a este tratamiento.

Los resultados obtenidos mediante simulación (Figura 3.15 A y B) se corresponden con bastante exactitud a aquellos obtenidos a partir de los resultados experimentales. No obstante, a partir de 90 °C, la comparación de los

perfiles experimentales y simulados correspondientes al COT_B y COT_C parece indicar que la velocidad de formación predicha por el modelo para ambos tipos de COT es inferior a la real. Asimismo, a alta temperatura se produce la eliminación del ácido oxálico por vía no radicalica, hecho que no está incluido en el modelo y que, por tanto, no es capaz de predecir.

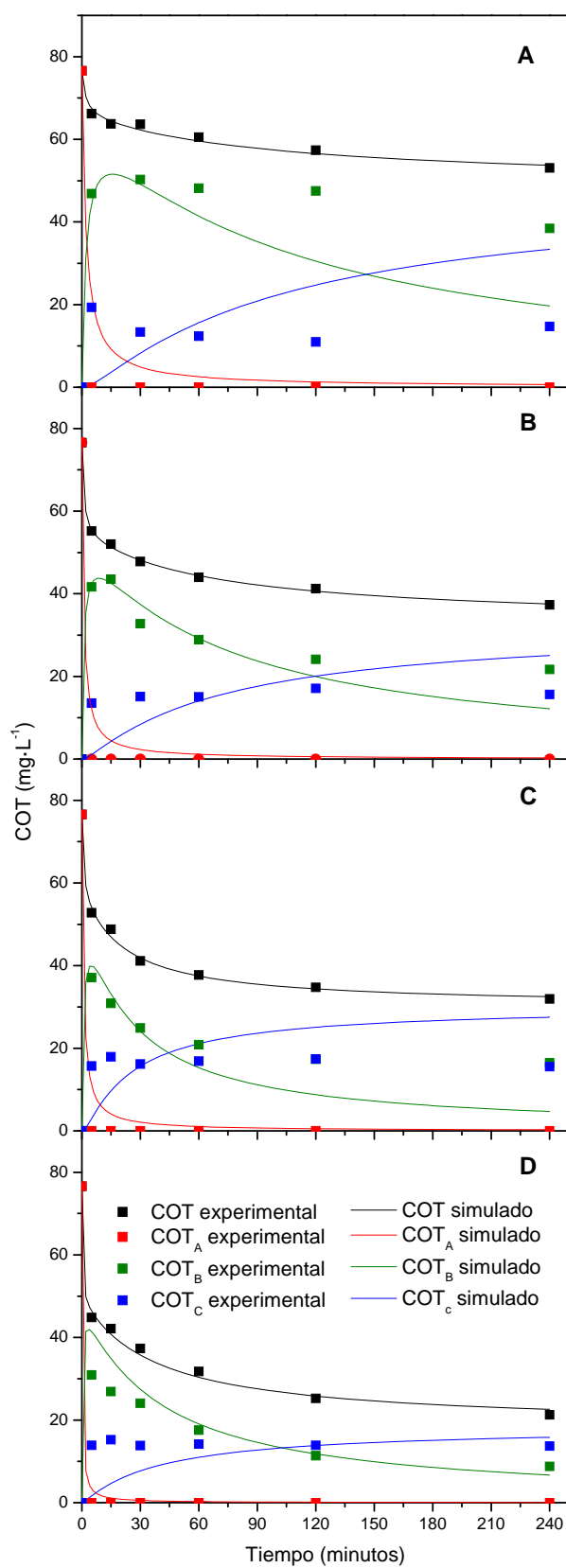


Figura 3.15 A. Evolución del COT, COT_A, COT_B y COT_C experimental y simulado para las distintas temperaturas de operación (A: 25 °C, B: 50 °C, C: 70 °C, D: 90 °C).

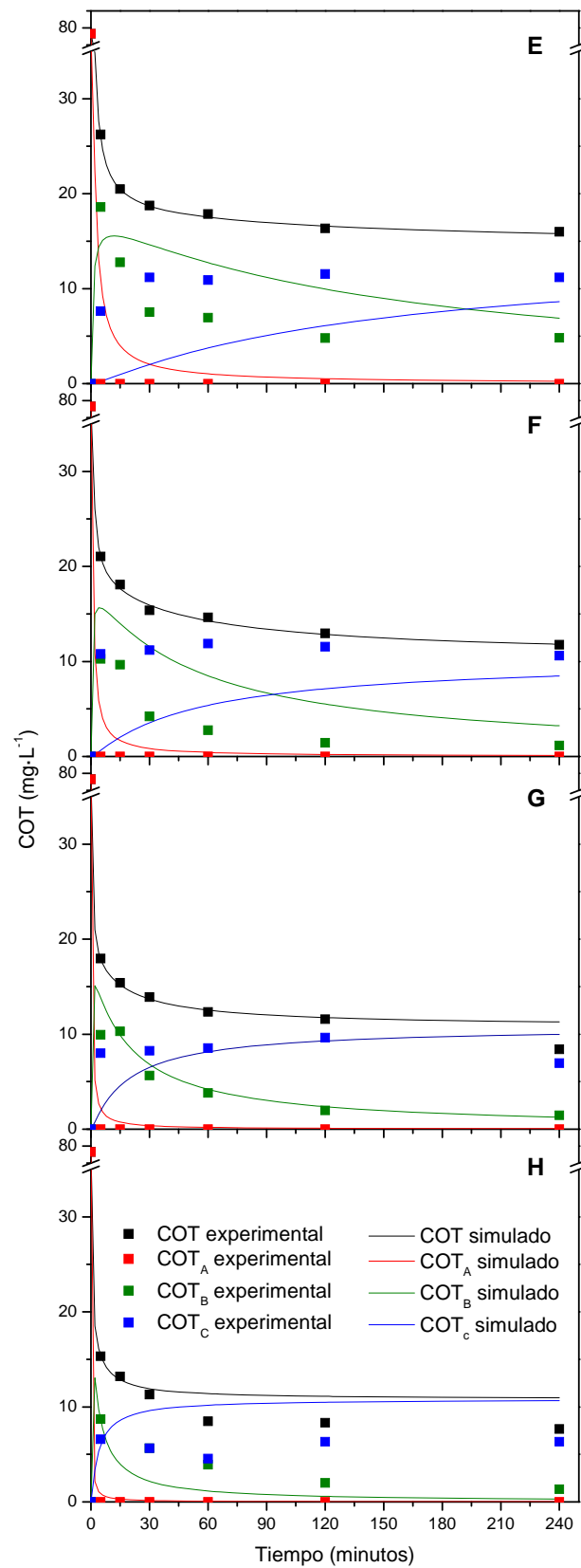


Figura 3.15 B. Evolución del COT, COT_A, COT_B y COT_C experimental y simulado para las distintas temperaturas de operación (E: 100 °C, F: 110 °C, G: 120 °C, H: 130 °C).

CAPÍTULO 4

APLICACIÓN A AGUAS REALES
DE PROCESO I.
TRATAMIENTO EN DISCONTINUO



CAPÍTULO 4

APLICACIÓN A AGUAS REALES DE PROCESO I. TRATAMIENTO EN DISCONTINUO

Este capítulo evalúa la viabilidad del proceso Fenton a alta temperatura (120 °C) como alternativa de tratamiento de aguas residuales procedentes de tres tipos de actividades industriales: fabricación de productos fitosanitarios, elaboración de tintas de seguridad y producción de cosméticos.

Los efluentes de estas industrias se caracterizan por una alta concentración de materia orgánica, lo que condiciona la secuencia de tratamiento a aplicar, haciendo aconsejable utilizar una etapa previa de tratamiento físico para reducir la DQO inicial y, por tanto, los requerimientos de H₂O₂ en la posterior oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura. En este sentido se han evaluado dos alternativas: un proceso convencional de coagulación-floculación, empleando FeCl₃ como coagulante y un polielectrolito comercial (PA-18) como floculante y, por otro lado, un tratamiento de coagulación-adsorción, con FeCl₃ como coagulante y bentonita como adsorbente. El procedimiento empleado para llevar a cabo estos experimentos se recoge en el capítulo 2. Brevemente, los experimentos de coagulación-floculación (C-F) se llevaron a cabo empleando 500 mg·L⁻¹ de FeCl₃ y 12 mL·L⁻¹ de PA-18, mientras que en los ensayos de

coagulación-adsorción (C-A) la dosis de FeCl_3 fue $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la de bentonita se varió en función de la carga orgánica inicial de cada efluente (entre 1 y $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

El efluente de este pre-tratamiento se somete posteriormente a una etapa de oxidación mediante reactivo Fenton. Los experimentos se realizan a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, con objeto de evaluar la influencia de la temperatura. También se estudia la influencia de la concentración de catalizador (Fe^{2+}) entre $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de la concentración de H_2O_2 , entre el 20% y el 100% de la cantidad estequiométrica con respecto a la DQO de partida. Una descripción detallada del procedimiento experimental se recoge en el capítulo 2.

A continuación se describen los resultados obtenidos en cada caso.

4.1. AGUA RESIDUAL PROCEDENTE DE LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FITOSANITARIOS

Los productos fitosanitarios son compuestos imprescindibles para la producción agrícola, tanto en aquellos sistemas convencionales como en los denominados de agricultura ecológica o integrada. Durante su fabricación se generan aguas residuales que contienen compuestos tóxicos, químicamente estables y resistentes a la degradación biológica (Badawy et al., 2006b; Zapata et al., 2009). Debido a su persistencia y bio-acumulación y, por tanto, su toxicidad a largo plazo, los pesticidas han sido catalogados como sustancias prioritarias en la legislación europea (Directiva 2000/60/EC).

El efluente empleado en este estudio proviene del lavado de los tanques de fabricación de productos fitosanitarios de una planta situada en la Comunidad de Madrid.

4.1.1. CARACTERIZACIÓN

En la Tabla 4.1 se recoge la caracterización del agua residual de partida. Los valores iniciales, tanto de DQO como de toxicidad son muy superiores al valor máximo permitido para vertidos industriales al sistema integral de saneamiento en la Comunidad de Madrid (Ley 10/1993).

Tabla 4.1. Caracterización inicial del agua residual fitosanitaria.

Parámetro analizado	Valor del efluente	Valor del límite de vertido
pH	5,83	6-10
DQO (mg·L ⁻¹)	52.280	1.750
COT (mg·L ⁻¹)	14.648	-
Ecotoxicidad (U.T.)	1.483	25

Además de la caracterización a partir de parámetros globales, la muestra se ha analizado mediante cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS) (Figura 4.1), con el objetivo de detectar e identificar el mayor número de contaminantes presentes en este efluente.

La Tabla 4.2 recoge los 46 compuestos identificados de un total de 88 detectados. Trece de las especies identificadas son productos fitosanitarios, mayoritariamente herbicidas (34-39, 43 y 45). También hay insecticidas y acaricidas (30, 32), fungicidas (44, 46) y nematocidas (42), intermedios utilizados en la fabricación de dichos productos (7 y 27), así como adyuvantes para herbicidas (41), estos son concentrados en aceite que mejoran la eficacia del herbicida permitiendo disminuir la cantidad de principio activo. El resto de los compuestos identificados son en su mayoría disolventes orgánicos, compuestos orgánicos para síntesis y precursores químicos.

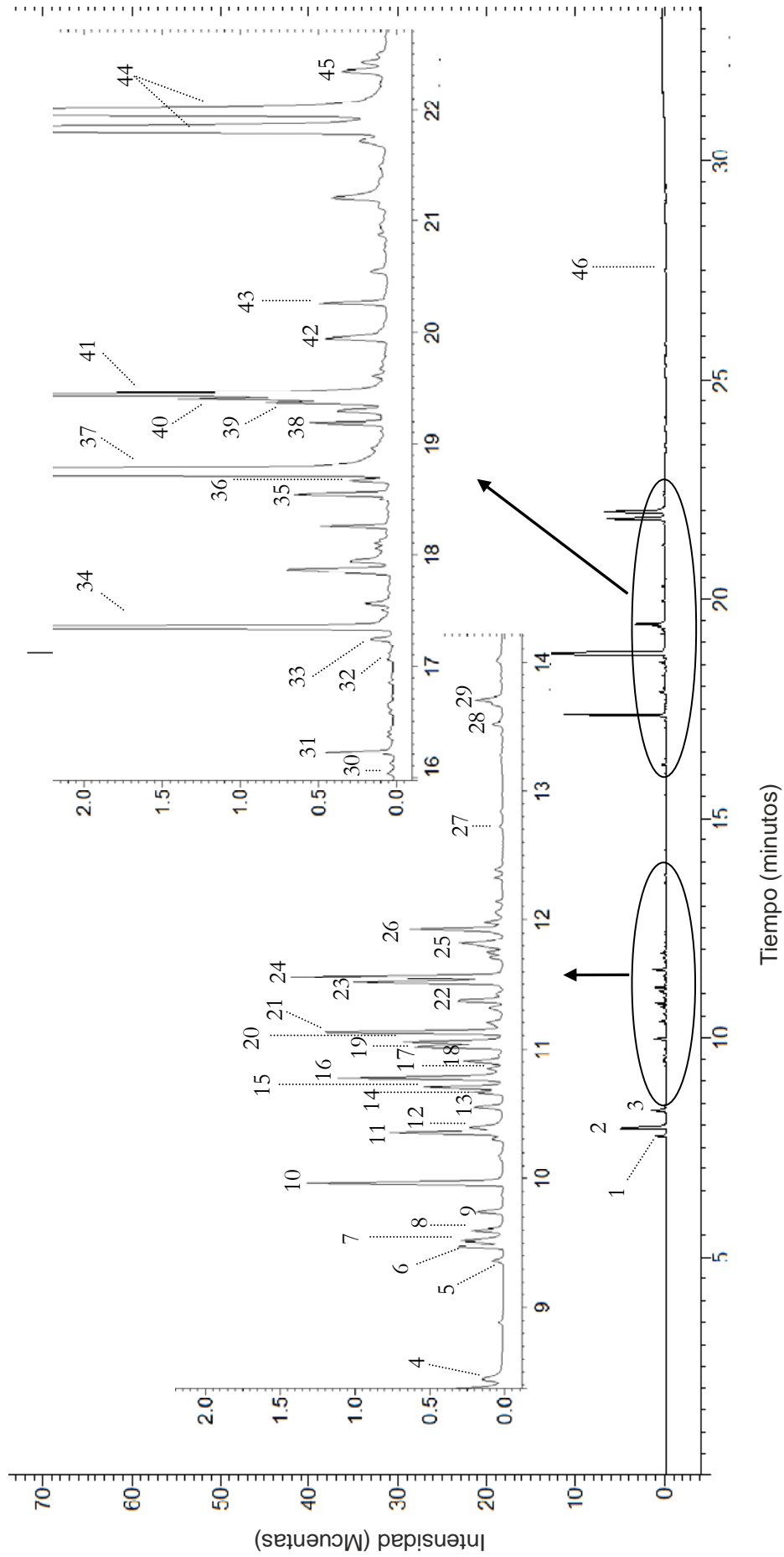


Figura 4.1. Cromatograma de GC/MS de la muestra inicial del agua residual fitosanitaria.

Tabla 4.2. Compuestos identificados mediante GC/MS en el agua residual fitosanitaria.

Pico	Compuesto	Pico	Compuesto
1	m-Xileno	24	1,2,3,5-Tetrametilbenceno
2	o-Xileno	25	4-Metil-indano
3	p-Xileno	26	3-Fenilbut-1-eno
4	Ciclohexanona	27	4-Isopropilfenilisocianato
5	n-Propilbenceno	28	2-Metilnftaleno
6	p-Etiltolueno	29	Octil metoxiacetato
7	3-(Trifluorometil)fenil isocinato	30	Bifentrin
8	1,2,4-Trimetilbenceno	31	N,N-Dimetildecanamida
9	o-Etiltolueno	32	Dimetoato
10	1,2,3-Trimetilbenceno	33	4-Piperazinoacetofenona
11	1,3,5-Trimetilbenceno	34	Terbutilazina
12	2-Etil-1-hexanol	35	Etofumesato
13	Hidrindene	36	Linuron
14	1,2-Dietilbenceno	37	Metolaclor
15	n-Propiltolueno	38	Pendimentalina
16	1,4-Dietilbenceno	39	Mecoprop-isooctil [ISO]
17	Ciclohexanona oxima	40	Metil octadeca-9,12-dienoato
18	Óxido de fenilpropileno	41	Oleato de metilo
19	4-Etil-o-xileno	42	Fenamifos
20	p-Cimeno	43	Oxifluorfen
21	m-Cimeno	44	Propiconazole
22	3-Etil-o-xileno	45	Diclofop
23	1,2,3,4-Tetrametilbenceno	46	Procloraz

En la bibliografía científica se han encontrado valores de ecotoxicidad, para la bacteria *Vibrio fischeri*, de algunos de los pesticidas presentes en el agua residual objeto de estudio. Así, fenamifos, metolaclor y dimetoato estarían incluidos en la categoría de pesticidas peligrosos y el linuron se encontraría en la de tóxico (Fernández-Alba et al., 2002; Köck et al., 2010). La toxicidad inicial del efluente objeto de estudio es extremadamente elevada (1.483 U.T.), (Tabla 4.1).

Este dato no se explica, en principio, por la toxicidad individual de los compuestos presentes en el agua residual, y podría deberse al potente efecto sinérgico que se produce en la toxicidad entre los pesticidas presentes en el medio (Fernández-Alba et al., 2002; Cedergreen et al., 2006).

4.1.2. PRE-TRATAMIENTO

En la Tabla 4.3 se recogen los valores de los parámetros globales del efluente tras la etapa de pre-tratamiento. De las dos alternativas estudiadas, el tratamiento C-A con FeCl_3 y empleando $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de bentonita permitió alcanzar reducciones de la materia orgánica netamente superiores a las obtenidas mediante C-F.

Tabla 4.3. Caracterización del agua residual fitosanitaria tras el pre-tratamiento.

(C-A: $[\text{FeCl}_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Bentonita}]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; C-F: $[\text{FeCl}_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[\text{PA-18}] = 12 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$)

Parámetro analizado	C-A	C-F	Valor del límite de vertido
pH	4,86	7,20	6-10
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.990	47.052	1.750
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.196	13.680	-
Ecotoxicidad (U.T.)	24	-	25

Junto con esta considerable reducción del contenido en materia orgánica, el análisis mediante GC/MS, pone de manifiesto que el pre-tratamiento mediante C-A permite eliminar gran parte de los compuestos identificados en las aguas residuales de partida. De los 46 compuestos identificados (Tabla 4.2), tan solo 17 permanecieron en el efluente tras el pretratamiento. La Figura 4.2 muestra el porcentaje de reducción, en términos de unidades de área, de estos 17 compuestos.

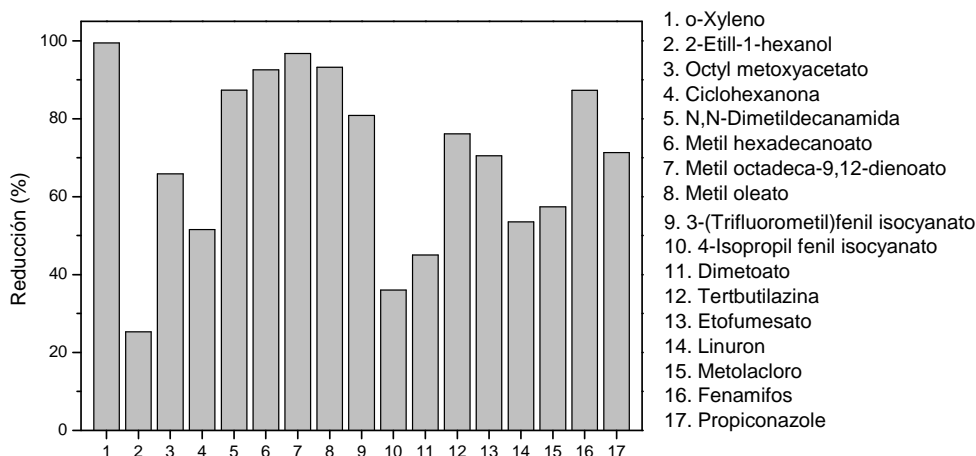


Figura 4.2. Porcentaje de reducción de área los compuestos identificados en el agua residual inicial fitosanitaria tras la aplicación del pre-tratamiento.

$$([\text{FeCl}_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [\text{Bentonita}]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1})$$

La drástica reducción de la toxicidad del efluente, hasta valores incluso por debajo del límite de vertido establecido por la legislación (25 U.T.), se explica por la eliminación de la mayoría de los compuestos detectados e identificados, así como a los elevados porcentajes de reducción de los pesticidas que permanecen en el efluente tras el pre-tratamiento. No obstante, el valor de la DQO del efluente ($6.990 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) es todavía muy superior al fijado por la legislación en $1.750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, lo que obliga a un tratamiento posterior. Además, como consecuencia de las altas cantidades de bentonita empleadas se genera un importante volumen de lodos, alrededor de $17,5 \text{ kg}$ por cada metro cúbico de agua tratada, que deberá gestionarse adecuadamente.

4.1.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA

La alternativa considerada para reducir la carga orgánica hasta los valores de vertido ha sido la oxidación mediante reactivo Fenton. El empleo de FeCl_3 y bentonita como pre-tratamiento redujo de forma considerable ($>98\%$) la toxicidad del efluente. A pesar de ello, la biodegradabilidad continua siendo muy escasa ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,12$), descartando la posible utilización de tratamientos biológicos.

Se estudia la influencia de diferentes variables (temperatura, concentración de catalizador y dosis de H_2O_2) en la eficacia del proceso. La Tabla 4.4 resume las condiciones de operación y la dosis de agua oxigenada empleada en los ensayos de reacción. A los valores de DQO y COT inicial se les ha aplicado el porcentaje de dilución (6%) como consecuencia de la adición de las dosis de reactivos, según se describe en el apartado 2.1.2.2 de la presente Memoria de Tesis Doctoral.

Tabla 4.4. Condiciones de operación empleadas en la oxidación del agua residual fitosanitaria mediante reactivo Fenton.

Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 (%)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
10	3	120	6.571	2.065	100	13.963
					20	2.793
					40	5.585
100	3	120	6.571	2.065	60	8.378
					80	11.171
					100	13.963
100	3	50	6.571	2.065	100	13.963

El contenido en materia orgánica del efluente apenas varió tras cuatro horas de reacción cuando los experimentos se llevaron a cabo a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, empleando $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Estos resultados contrastan con una reducción cercana al 75% al operar a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando las mismas dosis de reactivos.

Concentraciones inferiores de catalizador ($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Fe}^{2+}$) a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ permiten alcanzar reducciones similares de la carga orgánica, reduciendo el volumen de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ generados. Sin embargo, la baja velocidad de producción de radicales en estas condiciones eleva el tiempo de reacción aproximadamente 10 veces, hasta 30 horas, por lo tanto, se desestima su utilización desde un punto de vista práctico.

Con respecto a la influencia de la dosis de oxidante, la Figura 4.3 muestra la evolución del COT y la DQO para diferentes cantidades de H_2O_2 , entre el 20% y el 100% de la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación de la materia orgánica del efluente. Como referencia se incluye el valor máximo de vertido al sistema integral de saneamiento fijado por la Comunidad de Madrid para la DQO. Como cabría esperar, la eliminación de materia orgánica se incrementa con el aumento de la dosis de oxidante, pudiéndose alcanzar el límite de vertido para la máxima concentración de H_2O_2 utilizada (100% de la cantidad estequiométrica). En estas condiciones el porcentaje de reducción de COT fue del 60%.

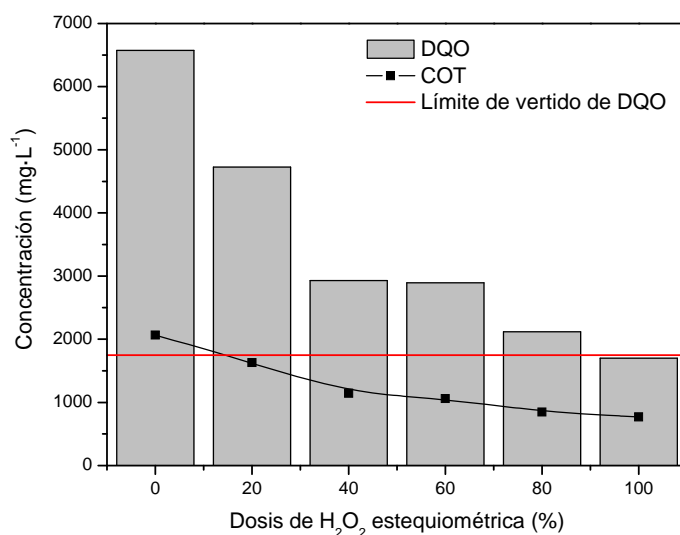


Figura 4.3. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la evolución de COT y DQO en la oxidación del agua residual fitosanitaria mediante reactivo Fenton a alta temperatura.

$$(T = 120 \text{ } ^\circ\text{C}, pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ } mg \cdot L^{-1}, [DQO]_0 = 6.571 \text{ } mg \cdot L^{-1}, [COT]_0 = 2.065 \text{ } mg \cdot L^{-1})$$

Con el empleo del 20% de la dosis de H_2O_2 , el máximo porcentaje de eliminación de DQO esperable sería del 20%, sin embargo, en la Figura 4.3 se observa una reducción de DQO cercana al 30%. Esta diferencia es debida a que el grado en el cual los resultados del ensayo de determinación de la DQO se aproximan al valor teórico depende de lo completa que sea la oxidación. Una gran parte de los compuestos orgánicos se oxidan en una proporción comprendida entre el 90% y el 100% y, en el caso de aguas en las que

predominan dichos compuestos, como las aguas residuales urbanas, el valor de la DQO es una buena aproximación de la demanda teórica de oxígeno. En el caso de aguas que contengan cantidades importantes de sustancias difícilmente oxidables, como parece ser que ocurre en este efluente, en las condiciones del ensayo el valor de la DQO no es una buena aproximación de la demanda teórica de oxígeno.

Asimismo, la oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura permitió la eliminación de la mayor parte de los compuestos identificados que permanecieron en el efluente tras la etapa de pre-tratamiento, incluso utilizando tan solo el 20% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . En estas condiciones subestequiométricas, únicamente la ciclohexanona y los pesticidas terbutilazina, metolacoloro, fenamifos y propiconazole permanecieron en el efluente, si bien se alcanzan reducciones del 88% en el caso de la ciclohexanona y en torno al 99% para los productos fitosanitarios. A pesar de ello se produjo un incremento considerable en la ecotoxicidad, que prácticamente se duplica hasta alcanzar valores cercanos a 40 U.T. (Figura 4.4). Este incremento de la toxicidad del efluente en condiciones subestequiométricas de H_2O_2 , coincide con los resultados obtenidos por [Muñoz et al. \(2011\)](#) en la oxidación de clorofenoles mediante reactivo Fenton, donde se generaron productos intermedios de naturaleza organoclorada con mayor toxicidad que los compuestos iniciales al formarse condensados de las especies aromáticas.

Para entender mejor el proceso en condiciones subestequiométricas, los efluentes resultantes de la oxidación con diferentes concentraciones de H_2O_2 se analizaron mediante GC/MS. El análisis del efluente tratado con el 20% de la cantidad de H_2O_2 estequiométrica, reveló la presencia de un total de 9 compuestos que inicialmente no estaban ni en el efluente de partida ni en el pre-tratado. De estos 9 intermedios de oxidación, tan solo se pudieron identificar tres: 4-hidroxi-metilacetofenona, cloruro de 2,4-diclorobenzilo y 2,6-dietilanilina. Este último es un intermedio de oxidación ya detectado en procesos

de fotocatalisis del herbicida metolaclor y cuya toxicidad es 6,3 veces superior al propio metolaclor (Osano et al., 2002). Con el 40% de la dosis de H_2O_2 se consiguió la completa desaparición de estos tres intermedios y de 4 de los 6 productos de oxidación no identificados. El porcentaje de reducción de los otros dos compuestos no identificados, que permanecían en disolución con esta dosis de oxidante, fue del 36% y del 42%. Finalmente, se alcanzó su completa eliminación al añadir el 60% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . En estas condiciones también se consigue la completa oxidación de la ciclohexanona y del resto de los pesticidas, excepto el herbicida metolaclor, del que se detectaron trazas de concentración incluso empleando el 100% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Por lo tanto, se puede concluir que durante el proceso de oxidación Fenton se forman compuestos con una toxicidad superior a los de partida. Estos compuestos son relativamente fáciles de oxidar, pero se necesita una concentración suficiente de H_2O_2 en el medio de reacción, superior al 50% de la dosis estequiométrica. A partir del uso de estas concentraciones, la toxicidad del efluente vuelve a bajar con el avance del proceso de oxidación.

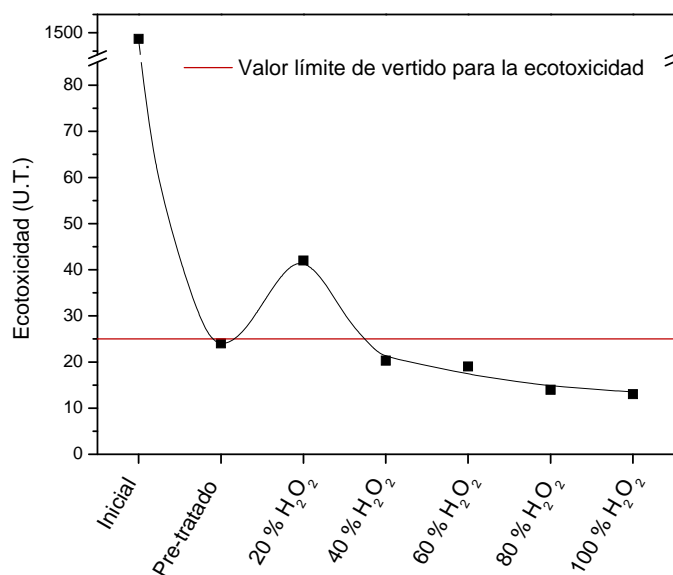


Figura 4.4. Evolución de la toxicidad del efluente fitosanitario con el tipo de tratamiento aplicado y la dosis de oxidante empleada.

(Pre-tratamiento: $[FeCl_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Bentonita]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; Fenton: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_0 = 3$, $[Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Las muestras de reacción también se analizaron mediante cromatografía iónica para identificar la presencia de ácidos de cadena corta que suelen aparecer en las últimas etapas de las rutas de oxidación de diversos compuestos orgánicos. Los principales ácidos de cadena corta detectados fueron ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico y ácido malónico. Tal y como muestra la Figura 4.5, al incrementar la dosis de oxidante se produce un aumento en la formación de ácido acético y ácido oxálico hasta que sus concentraciones alcanzan un valor máximo de $1.227 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, con el 60% y el 40% de la dosis de oxidante añadida. A partir de este punto, comienzan a degradarse con el incremento de la cantidad de H_2O_2 empleada. La máxima concentración de ácido fórmico ($335 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se obtiene al emplear la dosis más baja de oxidante, y desciende progresivamente al incrementar la dosis de H_2O_2 . La cantidad de ácido malónico aumenta con la concentración de H_2O_2 hasta que se obtienen $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de dicho ácido en el medio. La detección de ácido cloroacético puede ser debida a la oxidación de los productos fitosanitarios clorados. En la ruta de degradación del metolacloro mediante fotocátalisis aparecen como productos finales de la reacción ácido cloroacético, oxálico y fórmico. La máxima concentración de dicho ácido, con el 40% de la dosis de oxidante, fue inferior a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y se eliminó completamente con el 100% de H_2O_2 . La cantidad de carbono en estos compuestos se corresponde con aproximadamente el 60% del COT que permanece en disolución, por lo que aún queda un 40% de COT sin identificar formando otros compuestos de baja toxicidad como indican las medidas realizadas con *Vibrio fischeri*.

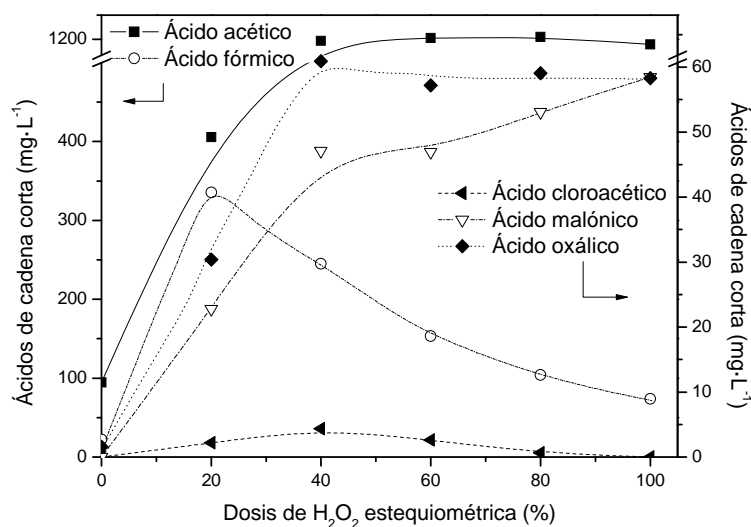


Figura 4.5. Evolución de los ácidos de cadena corta en la oxidación del agua residual fitosanitaria mediante reactivo Fenton a alta temperatura y con diferentes dosis de H₂O₂. ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH_0 = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{DQO}]_0 = 6.571\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{COT}]_0 = 2.065\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

4.2. AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA FABRICACIÓN DE TINTAS DE SEGURIDAD

Las aguas residuales generadas durante la limpieza de los equipos industriales de fabricación de tintas de seguridad se caracterizan por contener una gran variedad de contaminantes como pigmentos, aglutinantes, disolventes orgánicos y aditivos, tratándose, por tanto, de efluentes fuertemente coloreados (Gecol et al., 2001; Ma y Xia, 2009). Las resinas acrílicas empleadas en la elaboración de tintas y pigmentos son muy difíciles de degradar por tratamientos biológicos, por lo que este tipo de agua supone un grave problema ambiental (Cañizares, 2007). El efluente objeto de estudio proviene del lavado de los tanques de fabricación de tintas de seguridad de una planta situada en Madrid.

4.2.1. CARACTERIZACIÓN

En la Tabla 4.5 se recoge la caracterización inicial del agua residual de partida. Como se puede observar, se trata de un efluente que incumple los límites de vertido fijados por la Comunidad de Madrid para la DQO y la ecotoxicidad.

Tabla 4.5. Caracterización inicial del agua residual de tintas de seguridad.

Parámetro analizado	Valor del efluente	Valor del límite de vertido
pH	7,49	6-10
DQO (mg·L ⁻¹)	37.234	1.750
COT (mg·L ⁻¹)	11.580	-
Ecotoxicidad (U.T.)	54	25

Una caracterización más detallada mediante cromatografía gaseosa con detector de masas (GC/MS) permitió la detección e identificación de una importante proporción de los compuestos que constituyen la contaminación del agua. La Figura 4.6 muestra el cromatograma obtenido para el efluente inicial. Esta técnica permitió la identificación de 35 de los 48 compuestos que fueron detectados (Tabla 4.6). La fabricación de pinturas y tintas se realiza a partir de una mezcla de pigmentos, disolventes, resinas, aceites y otros aditivos. Los disolventes y aceites son denominados vehículos de transferencia de la mezcla de pigmentos para formar una película fina sobre una superficie determinada. Cuando la pintura o la tinta se deposita sobre la superficie, el disolvente se evapora por completo. El tolueno y sus derivados son los principales disolventes empleados como vehículos en la fabricación de pinturas.

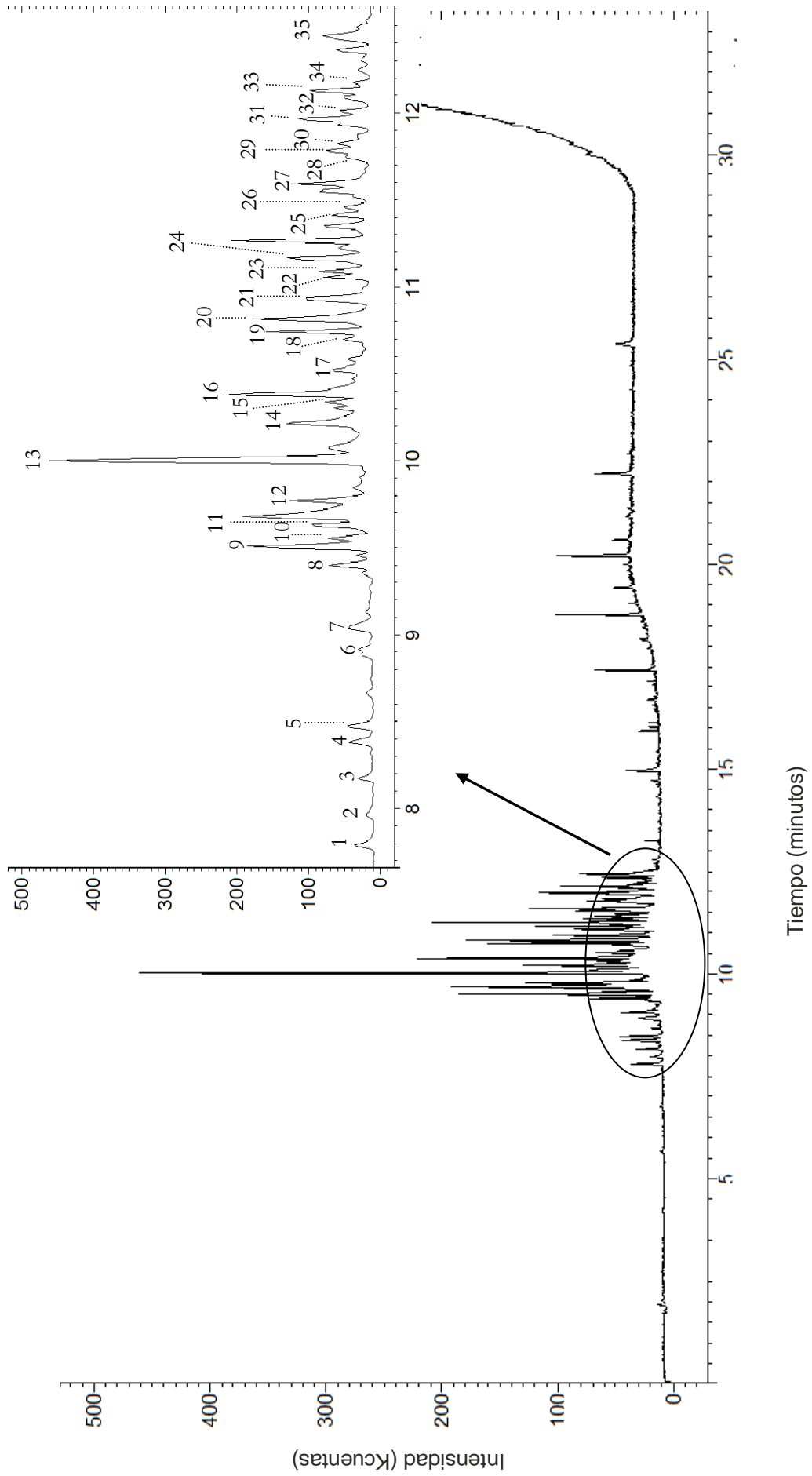


Figura 4.6. Cromatograma de GC/MS de la muestra inicial del agua residual procedente de tintas de seguridad.

La mayor parte de los compuestos identificados fueron, por tanto, derivados del tolueno (1, 2, 4, 6, 8-13, 16, 18-23, 25-28, 30, 32). También se encontraron otros disolventes orgánicos (3, 5, 15, 24, 29, 31), compuestos que forman parte del disolvente “white spirit” (7, 17) y agentes tensioactivos y desengrasantes (14, 35).

Tabla 4.6. Compuestos identificados en el agua residual de tintas de seguridad.

Pico	Compuesto	Pico	Compuesto
1	o-Xileno	19	3-Propiltolueno
2	m-Xileno	20	1,4-Dietilbenceno
3	Dimetil sulfito	21	sec-Butilbenceno
4	p-Xileno	22	4-Etil-o-xileno
5	2,4-Dimetilhexano	23	2-Etil-m-xileno
6	Isopropilbenceno	24	p-Cimeno
7	Heptadecilciclohexano	25	2-Ethyl-p-xileno
8	n-Propilbenceno	26	1,4-Dietil-2-metil-benceno
9	p-Etiltolueno	27	1,2,4,5-Tetrametilbenceno
10	o-Etiltolueno	28	tert-Amilbenceno
11	1,2,3-Trimetilbenceno	29	1-Terpinol
12	m-Etiltolueno	30	1,3-Dietil-4-metilbenceno
13	1,3,5-Trimetilbenceno	31	o-Cimeno
14	1-(2-Metoxipropoxi)-2-propanol	32	3,5-Dietiltolueno
15	m-Cimeno	33	1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno
16	1,2,4-Trimetilbenceno	34	1-Metil-4-(1-metilpropil)benzeno
17	n-Heptylcyclohexane	35	Terpenol
18	1,3-Dietilbenceno		

4.2.2. PRE-TRATAMIENTO

Al igual que ocurría con las aguas procedentes de la fabricación de productos fitosanitarios, la eficacia en la reducción de materia orgánica fue mayor al pre-tratar los efluentes mediante C-A (Tabla 4.7), alcanzándose un 86% de reducción de la DQO inicial frente al 21% obtenido con el proceso C-F. A pesar de esta significativa reducción del contenido en materia orgánica, el valor de la DQO del efluente es muy superior al valor fijado por la legislación, siendo necesario aplicar un tratamiento posterior. Nuevamente, los altos requerimientos de bentonita ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) provocan una gran cantidad de lodo ($24,1 \text{ kg}$ por metro cúbico de agua tratada) que deberá gestionarse posteriormente.

Tabla 4.7. Caracterización del agua residual de tintas de seguridad tras el pre-tratamiento.

$$(C-A: [FeCl_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [Bentonita]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}; C-F: [FeCl_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [PA-18] = 12 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1})$$

Parámetro analizado	C-A	C-F	Valor del límite de vertido
pH	4,57	6,97	6-10
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.149	29.415	1.750
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.171	7.950	-
Ecotoxicidad (U.T.)	20	-	25

Por otro lado, de los 35 compuestos inicialmente identificados, tan solo 1-(2-metoxipropoxi)-2-propanol, 1-terpinol y terpenol permanecieron en el efluente pre-tratado mediante C-A. Para estos compuestos, el porcentaje de reducción, en términos de unidades de área, fue del 20%, 43% y 27%, respectivamente.

4.2.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA

El empleo de FeCl_3 y bentonita en el pre-tratamiento permitió reducir la toxicidad del efluente de forma significativa si bien el efluente continúa siendo poco biodegradable, con una relación DBO_5/DQO inferior a 0,25, lo que no hace deseable la aplicación de un tratamiento biológico.

La alternativa seleccionada, al igual que en el caso anterior, ha sido el reactivo Fenton. La Tabla 4.8 recoge las condiciones de operación y las dosis de hierro y H_2O_2 empleadas en los ensayos de reacción.

Tabla 4.8. Condiciones de operación empleadas en la oxidación del agua residual de tintas de seguridad mediante reactivo Fenton.

Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	H_2O_2 (%)	H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
10	3	120	4.840	1.101	100	10.285
					20	2.057
					40	4.114
100	3	120	4.840	1.101	60	6.171
					80	8.225
					100	10.285
100	3	50	4.840	1.101	100	10.285

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto un comportamiento análogo de estas aguas y las procedentes de la fabricación de compuestos fitosanitarios en relación al proceso Fenton. El aumento de la temperatura supone un incremento en la eliminación de la materia orgánica, desde valores prácticamente despreciables cuando se opera a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta conversiones superiores al 65% a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ empleando $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de hierro y la dosis estequiométrica de H_2O_2 . La dosis de hierro no afecta a la extensión de la reacción pero sí a la cinética, reduciendo el tiempo de reacción aproximadamente en cinco veces al aumentar la concentración inicial de catalizador de $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

La Figura 4.7 recoge la evolución del COT y de la DQO empleando diversas concentraciones de H_2O_2 . Nuevamente, incrementar la concentración inicial de H_2O_2 supone un aumento en la producción de radicales, que se traduce en un aumento en la conversión de materia orgánica. Con el empleo del 100% de la cantidad de H_2O_2 estequiométrica, se alcanza el límite de vertido para la DQO y se elimina el 57,4% del COT.

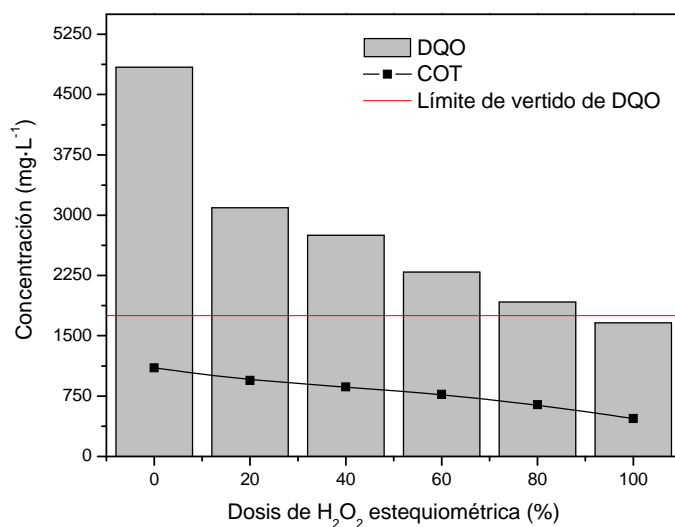


Figura 4.7. Influencia de la dosis de H_2O_2 en la evolución de la concentración de COT y DQO en la oxidación del agua residual de tintas de seguridad mediante reactivo Fenton a alta temperatura.

$$(T = 120 \text{ } ^\circ\text{C}, pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [DQO]_0 = 4.840 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [COT]_0 = 1.101 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

En cuanto al análisis mediante GC/MS, ninguno de los compuestos identificados en el efluente pre-tratado (1-(2-metoxipropoxi)-2-propanol, 1-terpinenol y terpenol) permaneció en disolución tras el proceso de oxidación a alta temperatura incluso empleando la dosis más baja de H_2O_2 (20%).

En la Figura 4.8 se representa la evolución de la ecotoxicidad según la secuencia de tratamiento aplicada. Con el pre-tratamiento se consiguió reducir la toxicidad hasta 20 U.T. En lo que respecta al reactivo Fenton, y a diferencia de lo que ocurría con el efluente procedente de la fabricación de productos fitosanitarios, el uso de condiciones subestequiométricas de oxidante no condujo a un incremento en la toxicidad del efluente, a pesar de que el análisis mediante

GC/MS de los efluentes obtenidos permitió detectar, con el 20% de H_2O_2 , tres intermedios de oxidación que no pudieron ser identificados. Estos intermedios fueron totalmente eliminados al emplear el 40% de la dosis de oxidante. El aumento de la dosis de H_2O_2 redujo progresivamente la ecotoxicidad hasta valores del orden de 5 U.T. Este comportamiento puede atribuirse a la ausencia de compuestos aromáticos y, por lo tanto, a la no generación de compuestos de condensación.

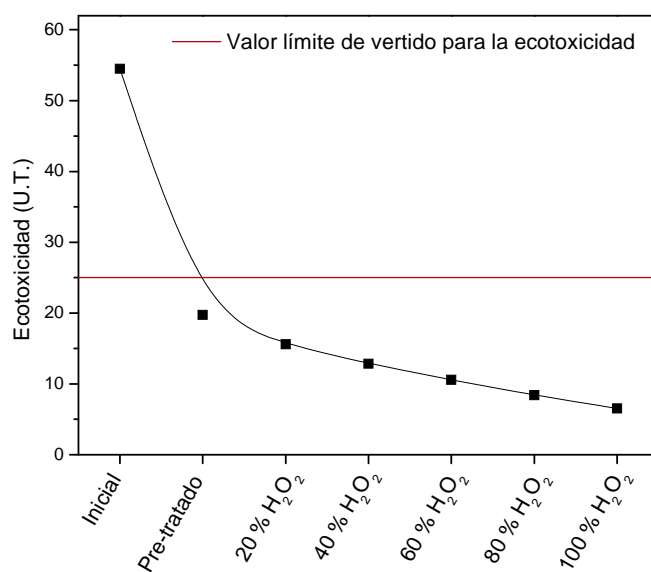


Figura 4.8. Evolución de la toxicidad del efluente con el tipo de tratamiento aplicado y la dosis de oxidante empleada.

(Pre-tratamiento: $[\text{FeCl}_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Bentonita}]_0 = 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; Fenton: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

A lo largo de estas reacciones de oxidación, los principales ácidos de cadena corta detectados fueron ácido acético, ácido fórmico y ácido oxálico (Figura 4.9). La aparición de este último coincide con el empleo cantidades de H_2O_2 superiores al 60% de la estequiométrica y su concentración final apenas supera los $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La formación de ácido acético aumenta con la dosis de oxidante empleada hasta alcanzar una concentración máxima ($800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) que permanece constante en el medio de reacción. De igual modo, la cantidad de ácido fórmico detectada se incrementa con la concentración de H_2O_2 . Sin

embargo, este ácido se oxida progresivamente conforme aumenta la cantidad de H_2O_2 empleada. La cantidad de carbono en estos compuestos se corresponde, aproximadamente, con el 80% del COT que permanece en disolución.

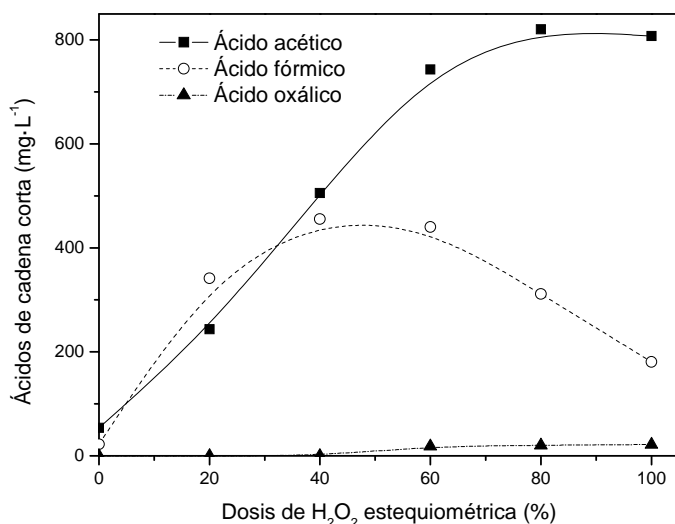


Figura 4.9. Evolución de los ácidos de cadena corta en la oxidación de aguas residuales de tintas de seguridad mediante reactivo Fenton a alta temperatura y con diferentes dosis de H_2O_2 .

$$(T = 120 \text{ } ^\circ\text{C}, pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot L^{-1}, [DQO]_0 = 4.840 \text{ mg} \cdot L^{-1}, [COT]_0 = 1.101 \text{ mg} \cdot L^{-1})$$

4.3. AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DE LA FABRICACIÓN DE COSMÉTICOS

La industria cosmética genera aguas residuales que proceden fundamentalmente de la limpieza de los tanques de mezcla y que se caracterizan por presentar elevados niveles de DQO, sólidos en suspensión, grasas y aceites, así como detergentes. La reducción de la materia orgánica en este tipo de aguas mediante un tratamiento biológico convencional no es el proceso más utilizado dada la gran cantidad de compuestos emulsionados que arrastra el agua. Los tensioactivos pueden generar espumas no deseadas, por lo que frecuentemente son sometidas a un proceso de coagulación-floculación con posterior retirada de fango (Perdigón-Melón et al., 2010). Pese a eliminar una gran parte de la materia

orgánica del agua de partida, este tratamiento no consigue, en la mayoría de los casos, reducir la DQO por debajo de los límites establecidos, siendo necesario un tratamiento posterior, como el proceso Fenton (Bautista et al., 2007). El efluente empleado en este apartado procede del lavado de los tanques de fabricación de una industria cosmética situada en Madrid.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN

La Tabla 4.9 recoge el contenido de materia orgánica del efluente (DQO y COT), así como su ecotoxicidad. Como se observa, estos parámetros se encuentran muy por encima de los límites de vertido fijados por la legislación de la Comunidad de Madrid (Tabla 4.9).

Tabla 4.9. Caracterización inicial del agua residual cosmética.

Parámetro analizado	Valor del efluente	Valor del límite de vertido
pH	5,41	6-10
DQO (mg·L ⁻¹)	14.955	1.750
COT (mg·L ⁻¹)	4.042	-
Ecotoxicidad (U.T.)	79	25

Siguiendo el mismo protocolo realizado para los dos efluentes anteriores, se llevó a cabo un análisis mediante GC/MS con el objetivo de identificar los principales compuestos presentes en el efluente de partida y seguir su evolución con los distintos tratamientos aplicados. En la Figura 4.10 se muestra el cromatograma del agua residual de partida.

La Tabla 4.10 recoge los 19 compuestos identificados de los 27 que fueron detectados. Entre ellos se encuentran disolventes orgánicos (2,6), ingredientes para la fabricación de cosméticos (1,3,7-9,14,16,19), así como compuestos empleados en la producción de perfumes y como esencias aromáticas (4,5,10,11-13,15,17,18).

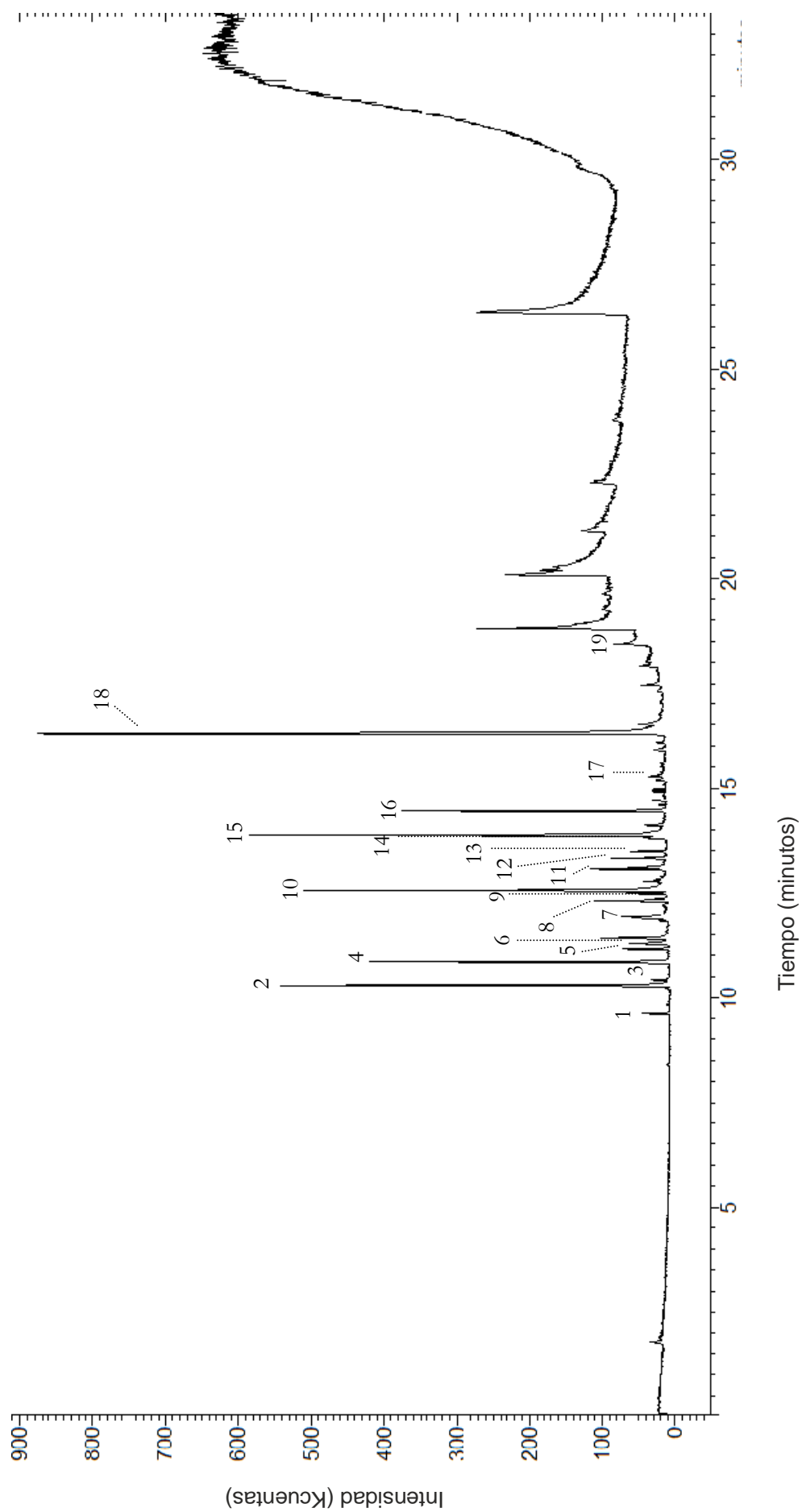


Figura 4.10. Cromatograma de GC/MS de la muestra inicial del agua residual cosmética.

Tabla 4.10. Compuestos identificados en el agua residual cosmética.

Pico	Compuesto	Pico	Compuesto
1	Fenol	11	Dihidroterpineol
2	2-Etil-1-hexanol	12	Dimetil fenil etil carbinol
3	Eucaliptol	13	Acetato de dimetil bencil carbinilo
4	Dihidromircenol	14	Ácido cáprico
5	Tetrahidrolinalool	15	Acetanisol
6	Ácido 2-etil hexanoico	16	4-Ter-butilacetofenona
7	Ácido oleico	17	Metil ionone
8	α -Terpineol	18	Benzofenone
9	Carvestrene	19	Palmitato de isopropilo
10	2-Fenoxietanol		

4.3.2. PRE-TRATAMIENTO

La Tabla 4.12 recoge los valores de los parámetros analizados en el efluente inicial después del pre-tratamiento mediante C-A y C-F. Al igual que ocurría con los dos efluentes anteriores, la reducción de DQO con el proceso C-A fue mayor (65%) que la obtenida al aplicar un procedimiento C-F convencional (52%). En esta ocasión, en la C-A, dado que la DQO de partida era más baja que la de los otros efluentes, la dosis de bentonita empleada fue $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabla 4.12. Caracterización del agua residual cosmética tras el pre-tratamiento.

(C-A: $[\text{FeCl}_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Bentonita}]_0 = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; C-F: $[\text{FeCl}_3]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{PA-18}] = 12 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$)

Parámetro analizado	C-A	C-F	Valor del límite de vertido
pH	3,85	7,1	6-10
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.200	7.178	1.750
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.388	1.889	-
Ecotoxicidad (U.T.)	21	-	25

El proceso C-A consigue una elevada reducción de la carga orgánica inicial del efluente que sin embargo no permite verter el efluente a la red de saneamiento integral. También se consigue la eliminación de la práctica totalidad de los compuestos identificados. Tras este pre-tratamiento solo tres de los compuestos identificados en el efluente inicial (2-etil-1-hexanol, dihidromircenol y α -terpineol) permanecieron en disolución. Su porcentaje de reducción fue del 88%, 89% y 28%, respectivamente.

Destaca el hecho de recoger 28,5 kg de lodos por cada metro cúbico de agua tratada. Esta cantidad es comparable a la obtenida en los efluentes anteriores cuando se empleaban concentraciones de bentonita cuatro veces superiores y se debe a la gran cantidad de sólidos en suspensión que presentaba el agua residual procedente de la industria cosmética.

4.3.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON A ALTA TEMPERATURA

A pesar de la elevada reducción, tanto de la toxicidad como de la carga orgánica inicial, alcanzada con el pre-tratamiento, el índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) del agua residual pre-tratada fue igual a 0,32, lo cual, aunque permitiría su tratamiento biológico, abre las puertas al estudio de otros procesos.

El efluente pre-tratado fue sometido a un proceso de oxidación mediante reactivo Fenton siguiendo el mismo procedimiento que en los dos casos anteriores. La Tabla 4.12 resume las condiciones de operación y la dosis de H_2O_2 empleada en los ensayos de reacción realizados.

Como ya se ha comentado, la dosis de catalizador afecta significativamente a la velocidad de reacción, que se reduce desde las 25 h empleando $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 hasta menos de 3 h al incrementar la dosis de Fe^{2+} a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Al igual que en los dos ejemplos anteriores, la concentración inicial de catalizador no influye significativamente en la eliminación de la materia orgánica.

Tabla 4.12. Condiciones de operación empleadas en la oxidación del agua residual cosmética mediante reactivo Fenton.

Fe²⁺ (mg·L ⁻¹)	pH	T (°C)	DQO (mg·L ⁻¹)	COT (mg·L ⁻¹)	H₂O₂ (%)	H₂O₂ (mg·L ⁻¹)
10	3	120	4.880	1.305	100	10.360
					20	2.074
					40	4.148
100	3	120	4.880	1.305	60	6.222
					80	8.296
					100	10.360

En la Figura 4.11 se muestra la influencia de la dosis de oxidante en la extensión de la reacción. Como se puede observar, mayores dosis de H₂O₂ conducen a mayores reducciones de COT y DQO, como consecuencia de una mayor generación de radicales. Empleando la cantidad estequiométrica de H₂O₂ se consiguió reducir la DQO en un 68,3% y alcanzar el límite de vertido fijado por la legislación. Asimismo, el porcentaje de eliminación de COT fue superior al 65%.

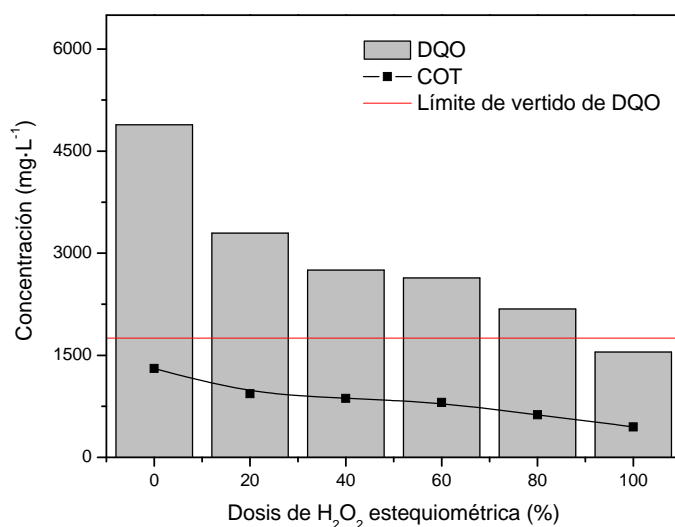


Figura 4.11. Influencia de la dosis de H₂O₂ en la evolución de la concentración de COT y DQO en la oxidación del agua residual cosmética mediante reactivo Fenton a alta temperatura.

$$(T = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}, pH_0 = 3, [Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [DQO]_0 = 4.880 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [COT]_0 = 1.305 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

Bautista et al. (2007) trataron aguas residuales procedentes de la misma industria cosmética mediante reactivo Fenton. Los experimentos se realizaron a 50 °C, empleando 200 mg·L⁻¹ de catalizador y 2.316 mg·L⁻¹ de H₂O₂, que se corresponde con la cantidad estequiométrica para la mineralización completa de la DQO (4.255 mg·L⁻¹). En estas condiciones la reducción de COT, para el consumo total de H₂O₂, fue del 57%, inferior al 68% que se obtiene en el presente trabajo (Figura 4.11), y que además implica una mayor velocidad y aprovechamiento de H₂O₂ al operar a 120 °C.

La oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura permitió la eliminación de la práctica totalidad de los compuestos identificados presentes en el efluente pre-tratado con el 20% de H₂O₂, a excepción del compuesto 4-tert-butilacetofenona cuyo porcentaje de reducción fue del 78%. Duplicando la dosis de oxidante se consiguió su completa degradación.

El valor de la ecotoxicidad del efluente inicial y su evolución con el tratamiento aplicado y la dosis de H₂O₂ empleada aparece representado en la

Figura 4.12. Como se puede observar, y al igual que ocurría con el efluente procedente de la fabricación de productos fitosanitarios, en condiciones subestequiométricas de H_2O_2 (20%) se produjo un incremento significativo de la toxicidad del efluente, debido a la formación de productos intermedios con mayor toxicidad que los presentes en el efluente de partida. En esta ocasión, en el efluente tratado con esta dosis de oxidante se detectaron mediante GC/MS cuatro intermedios de oxidación de los cuales uno de ellos fue identificado como ácido benzoico. Al aumentar la dosis de H_2O_2 por encima del 40%, la mayor producción de radicales permitió la completa eliminación de estos intermedios, así como la progresiva reducción de la toxicidad por debajo del límite de vertido.

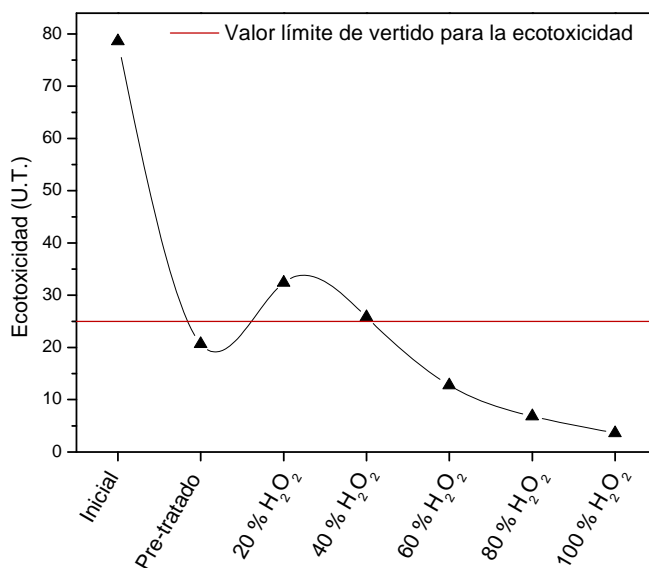


Figura 4.12. Evolución de la toxicidad del efluente con el tipo de tratamiento aplicado y la dosis de oxidante empleada.

(Pre-tratamiento: $[FeCl_2]_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[Bentonita]_0 = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; Fenton: $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $pH_0 = 3$, $[Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

En la Figura 4.13 se representa la evolución de los principales ácidos de cadena corta detectados (ácido acético, ácido fórmico y ácido oxálico) en la oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura. Como se puede observar, la concentración de ácido acético aumenta con la cantidad de H_2O_2 presente en el medio de reacción, alcanzando un máximo de $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con el 60% de la

dosis estequiométrica de oxidante. A partir de este punto su concentración comienza a disminuir al aumentar la cantidad de H_2O_2 en el medio. Un comportamiento similar presenta el ácido fórmico, sin embargo, la máxima concentración ($600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) se alcanza con el 40% de H_2O_2 y su posterior descenso es mucho más significativo que para el ácido acético. Finalmente, la concentración de ácido oxálico va aumentando progresivamente hasta obtener $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ con la máxima concentración de H_2O_2 . La cantidad de carbono en estos compuestos se corresponde con aproximadamente el 80% del COT que permanece en disolución.

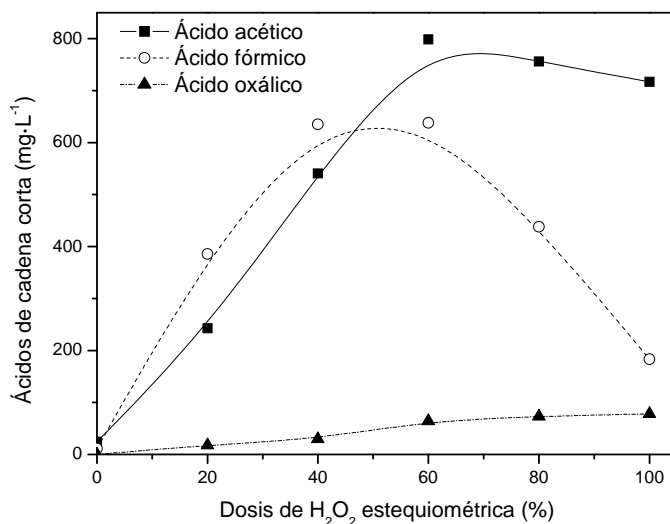


Figura 4.13. Evolución de los ácidos de cadena corta en la oxidación del agua residual cosmética mediante reactivo Fenton a alta temperatura y con diferentes dosis de H_2O_2 . ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_0 = 3$, $[Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[DQO]_0 = 4.880 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[COT]_0 = 1.305 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

4.4. ESTIMACIÓN DE COSTES

Los resultados recogidos en los apartados 4.1-4.3 ponen de manifiesto la viabilidad técnica de emplear la combinación coagulación-adsorción/Fenton a alta temperatura para el tratamiento de aguas residuales industriales. No obstante, su implantación solo será posible si a la viabilidad técnica se le une la económica. Para ello, en este apartado se realiza una estimación de los costes de operación

asociados a cada una de las etapas de tratamiento en función del coste de los reactivos, la energía y la gestión de los lodos.

En el pre-tratamiento, la concentración de FeCl_3 usada es $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ en todos los casos. Por su parte, como ya se ha comentado, la cantidad de bentonita se ajustó en función de la DQO_0 . Así, en el agua residual procedente de la fabricación de productos fitosanitarios y de tintas de seguridad se emplearon $4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, mientras que para la industria cosmética, al presentar menor DQO de partida, la cantidad de bentonita añadida es $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En el proceso Fenton, en todos los casos es necesario emplear la cantidad estequiométrica de H_2O_2 para reducir la DQO por debajo del límite de vertido. La dosis de catalizador (Fe^{2+}) se fija en $0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La Tabla 4.13 recoge el precio de los reactivos y el coste de cada tratamiento, tanto en euros por metro cúbico de agua tratada como por kilogramo de DQO eliminada. También se incluye el coste de la energía necesaria para calentar el agua residual desde $20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$, así como el coste de la gestión de lodos.

La energía teórica necesaria para calentar estos efluentes desde $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($P = 1 \text{ atm}$) hasta $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ($P = 1,96 \text{ atm}$) es $116 \text{ kW}\cdot\text{h}$, lo que supone un coste de $3,25 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$. No obstante, este coste se reduce a la décima parte, tal y como aparece en la Tabla 4.13, si se emplea un intercambiador de calor que trabaje con una diferencia de temperatura de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ entre el efluente tratado y el influente (Figura 4.15).

Tabla 4.13. Estimación de los principales costes de operación de tratamiento para el proceso de coagulación-adsorción y la oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura.

	Precio	Pesticidas		Tintas de seguridad		Cosméticos	
		€·m ⁻³	€·kgDQO ⁻¹	€·m ⁻³	€·kgDQO ⁻¹	€·m ⁻³	€·kgDQO ⁻¹
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,38 €·kg ⁻¹	0,91		0,91		0,91	
Bentonita	1,03 €·kg ⁻¹	4,12		4,12		1,03	
Lodos PT	90 €·t ⁻¹	1,57		2,17		2,56	
Total Pre-tratamiento		6,60	0,15	7,20	0,22	4,50	0,46
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,33 €·kg ⁻¹	0,16		0,16		0,16	
H ₂ O ₂	0,23 €·kg ⁻¹	6,42		4,73		4,78	
Heat	0,028 €·kW ⁻¹ ·h ⁻¹	0,32		0,32		0,32	
Lodos HTF	90 €·t ⁻¹	0,06		0,06		0,06	
Total HTF		6,96	1,50	5,27	1,76	5,32	1,69
Coste global		13,56	1,65	12,47	1,98	9,82	2,15

La cantidad de lodos generados durante el pre-tratamiento (Lodos PT) se determinó experimentalmente mediante filtración por gravedad en todos los casos. En los efluentes procedentes de la fabricación de productos fitosanitarios y de la producción de tintas de seguridad se recogieron 17,5 kg y 24,1 kg de lodos por m³ de agua tratada, respectivamente. Para el agua residual de la industria cosmética, a pesar de presentar un valor de DQO inferior a los otros dos efluentes, la cantidad de lodos recogidos ascendió hasta los 28,5 kg·m⁻³ debido a la gran cantidad de sólidos presentes en el efluente de partida. En el proceso de oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura (HTF), se asumió que los lodos recogidos se correspondían con los formados como consecuencia de la precipitación del hierro en forma de Fe(OH)₃. Para la dosis de catalizador empleada se estima una producción de 0,67 kg·m⁻³ de lodos, con una consistencia del 15%, de acuerdo con los resultados publicados por Georgaki et al. (2004).

Como se puede apreciar en la Tabla 4.13, el coste global del tratamiento es inferior a $15 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ de agua tratada en todos los casos. En términos de euros por kg de DQO eliminada, el pre-tratamiento es más efectivo que el proceso de oxidación. Esta eficacia está directamente relacionada con el porcentaje de eliminación de materia orgánica y la cantidad de lodo generado y, por tanto, depende de la naturaleza del efluente. Por el contrario, las características del agua residual apenas influyen sobre el coste por kg de DQO eliminada por el proceso de oxidación, que está principalmente relacionado con los requerimientos de H_2O_2 .

Otro aspecto a destacar de los resultados recogidos en la Tabla 4.13 es la importancia relativa del coste de la gestión de los lodos, coste que rara vez se considera en la bibliografía científica a la hora de abordar estimaciones económicas. En este sentido, operar a altas temperaturas permite un mejor aprovechamiento del H_2O_2 con el consiguiente incremento en la eliminación de la materia orgánica. Además se reduce significativamente la generación de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como consecuencia de las menores necesidades de catalizador. Ambos factores suponen una reducción del coste del proceso, muy por encima del sobrecoste que supone calentar el agua residual.

En la Figura 4.15 se recoge un esquema simplificado de una instalación en la que llevar a cabo este tratamiento. En una primera etapa, el influente se homogeniza mediante agitación mecánica y se añade el coagulante (FeCl_3) y, posteriormente, el adsorbente (bentonita). A continuación, se detiene la agitación y el sobrenadante es alimentado al reactor, donde se ajusta el pH a 3 con HCl y se adiciona el H_2O_2 y el catalizador ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$). La temperatura óptima de operación es 120 °C , por lo que el influente debe calentarse previamente. Para dicha operación se utilizaría parte del calor residual del efluente final, que no puede verterse a más de 40 °C , de acuerdo con la Ley 10/1993 de la Comunidad de Madrid. El efluente ya tratado y enfriado se alimenta a un tanque de neutralización donde se ajusta el pH a un valor en torno a 7, consiguiendo así, en

el caso del proceso Fenton, la precipitación del hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Los lodos formados durante el proceso de coagulación-adsorción y en la oxidación se separan del agua clarificada mediante un filtro de prensa.

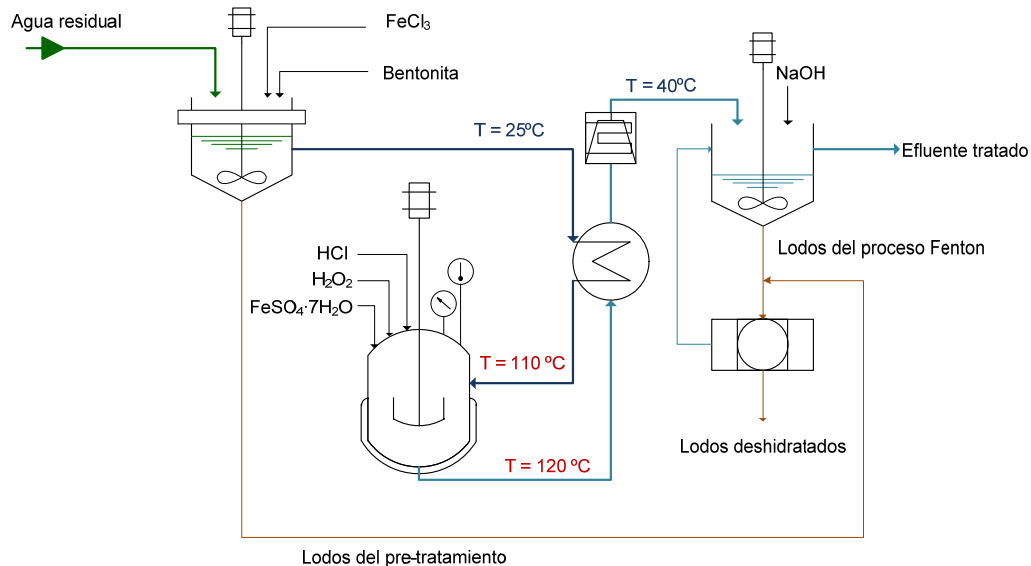


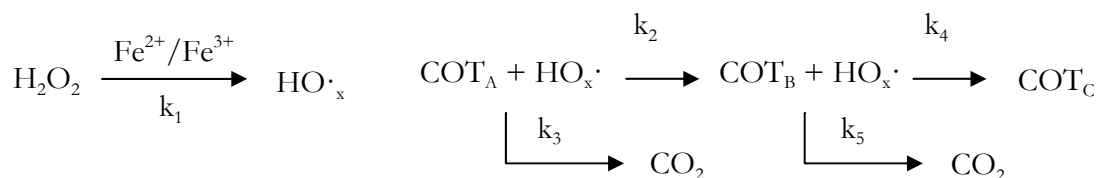
Figura 4.15. Diagrama de flujo del proceso de coagulación-adsorción y oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura.

4.6. MODELO CINÉTICO

El modelo cinético descrito en el capítulo 3 del presente trabajo se ha aplicado para explicar la evolución del COT de los diferentes tipos de aguas residuales durante el proceso de oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura. Como ya se ha comentado anteriormente (Esquema 3.1), este modelo clasifica el COT en tres bloques en función de su degradabilidad, COT_A , COT_B y COT_C . El modelo asume una cinética de segundo orden con respecto al COT y de primer orden con respecto al H_2O_2 , cuya evolución está directamente relacionada con la generación de radicales.

Esquema 3.1. Esquema de reacción propuesto y ruta de oxidación del COT mediante reactivo Fenton.

$$\text{COT} = \text{COT}_A + \text{COT}_B + \text{COT}_C$$



La Tabla 4.14 recoge los valores de las constantes cinéticas así como los coeficientes de correlación obtenidos al resolver el modelo empleando el programa Scientist 3.0.

Tabla 4.14. Valores de las constantes cinéticas obtenidas (k_1 : min^{-1} ; k_2 - k_5 : $\text{L}^2 \cdot \text{mg}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$).

($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100 \text{ \% estequiométrica}$)

Efluente	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	r^2
Pesticidas	0,089	$1,29 \cdot 10^{-8}$	≈ 0	≈ 0	$1,88 \cdot 10^{-8}$	0,99
Tintas	0,18	$6,12 \cdot 10^{-8}$	≈ 0	≈ 0	$7,16 \cdot 10^{-8}$	0,99
Cosmética	0,70	$2,95 \cdot 10^{-7}$	≈ 0	≈ 0	$3,28 \cdot 10^{-7}$	0,99

Como se puede observar los valores de k_3 y k_4 son aproximadamente cero en todos los casos, lo que implica que eliminación de la materia orgánica ocurre a través de una oxidación parcial de los compuestos de partida hacia otros intermedios que son posteriormente oxidados a CO_2 . Por lo tanto, para aguas residuales industriales el modelo se simplifica de la siguiente forma (Esquema 4.1):

Esquema 4.1. Ruta simplificada de oxidación del COT mediante reactivo Fenton.



En la Figura 4.16 se representan los datos experimentales para la evolución del COT y H_2O_2 con los propuestos por el modelo para los distintos tipos de efluentes tratados. Como se puede observar, los valores predichos por el modelo, representados por líneas, se ajustan muy bien a los datos experimentales, representados por símbolos, validando así el modelo propuesto para predecir la evolución del COT.

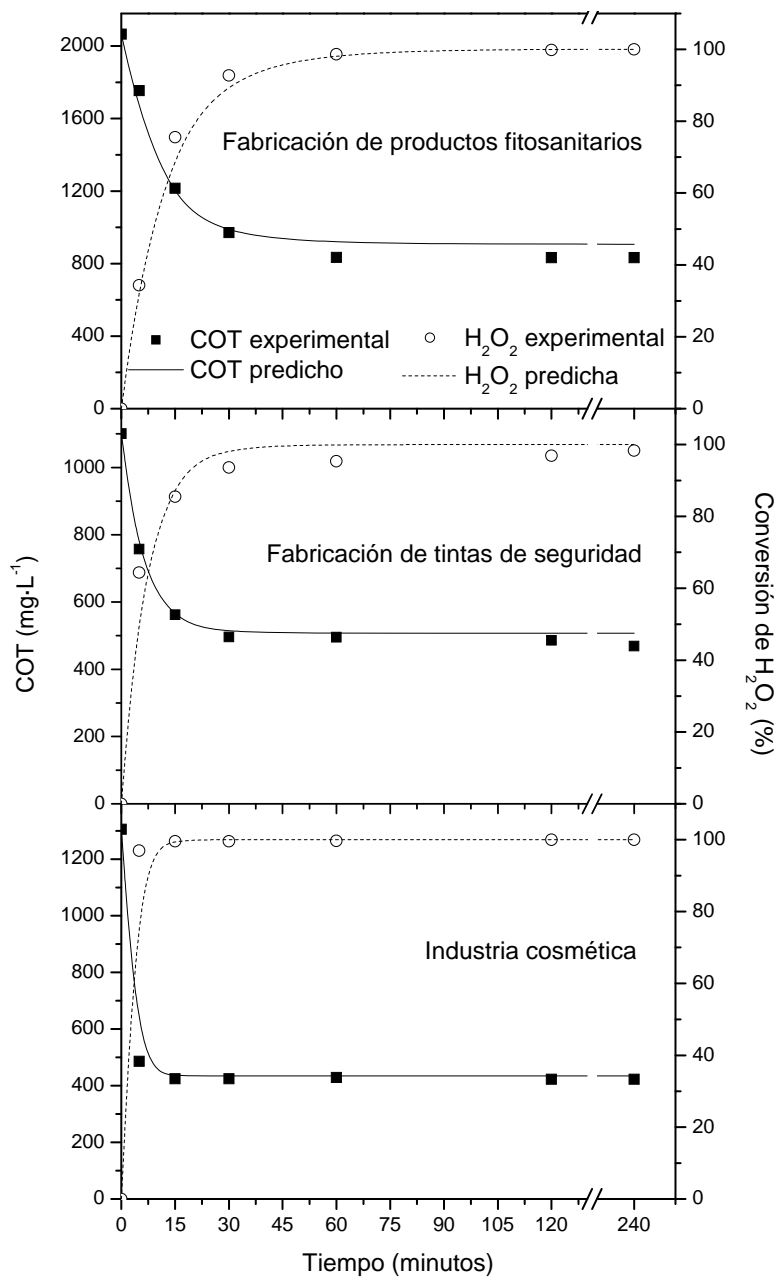


Figura 4.16. Evolución del COT y de la conversión H₂O₂ para los diferentes efluentes estudiados. Datos experimentales (símbolos) y valores predichos por el modelo (líneas).

$$([Fe^{2+}]_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}, [H_2O_2]_0 = 100\% \text{ estequiométrica}, T = 120 \text{ }^\circ\text{C}, pH_0 = 3)$$

CAPÍTULO 5

APLICACIÓN A AGUAS REALES
DE PROCESO II.
TRATAMIENTO EN SEMICONTINUO



CAPÍTULO 5

APLICACIÓN A AGUAS REALES DE PROCESO II. TRATAMIENTO EN SEMICONTINUO

Uno de los principales problemas de funcionamiento en las centrales térmicas es la rotura de tubos, tanto en caldera como en el condensador. El origen de estos problemas está íntimamente relacionado con fenómenos como la corrosión, la formación de incrustaciones y el ensuciamiento por contaminación química (fouling) y biológica (biofouling). La corrosión suele estar asociada a la presencia de oxígeno disuelto, dióxido de carbono libre o ácidos que provoca la disolución e incorporación de metales al agua y, por tanto, la pérdida de espesor y resistencia mecánica de la tubería, así como la formación de depósitos. Las incrustaciones se deben principalmente a las sales de calcio y magnesio que, como consecuencia del calentamiento, se concentran y precipitan formando depósitos térmicamente estables. Dadas las elevadas cantidades de sólidos disueltos o en suspensión, la alta alcalinidad y la presencia de materia orgánica, en especial aceite, se pueden producir arrastres y formación de espumas provocando, entre otros fenómenos, un ensuciamiento del sistema. Finalmente, la contaminación biológica está causada por el crecimiento de microorganismos que encuentran en el sistema agua/aceite un entorno ideal para su crecimiento.

Para tratar de evitar estos problemas, el agua que circula por los diferentes circuitos de una central térmica se somete a tratamientos físico-químicos, entre ellos, la adición de anti-incrustantes y anticorrosivos, biocidas, biodispersantes y limpiadores y antiespumantes. El agua de los circuitos de refrigeración de una central térmica se caracteriza por presentar una elevada DQO y una considerable toxicidad como consecuencia de los aditivos y productos de corrosión.

5.1. CARACTERIZACIÓN

En la Tabla 5.1 se recogen los valores de carga orgánica y toxicidad para el efluente objeto de estudio.

Tabla 5.1. Caracterización inicial del agua residual procedente de los circuitos de refrigeración de una central térmica.

Parámetro analizado	Valor del efluente	Valor del límite de vertido
pH	8,4	6-10
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	41.200	1.750
COT ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	14.220	-
Ecotoxicidad (U.T.)	22	25

Para obtener una caracterización más completa del efluente, éste se ha analizado empleando diversas técnicas analíticas. Mediante cromatografía de gases (GC/MS) se han detectado 11 componentes, de los cuales solo ha sido posible identificar 6 (Figura 5.1.). Entre estos compuestos identificados destaca la morfolina (1), una amina secundaria fuertemente alcalina empleada como inhibidor de la corrosión en los circuitos de refrigeración. También se encontraron disolventes orgánicos y antioxidantes (2, 4, 6), así como desinfectantes e insecticidas (3, 5).

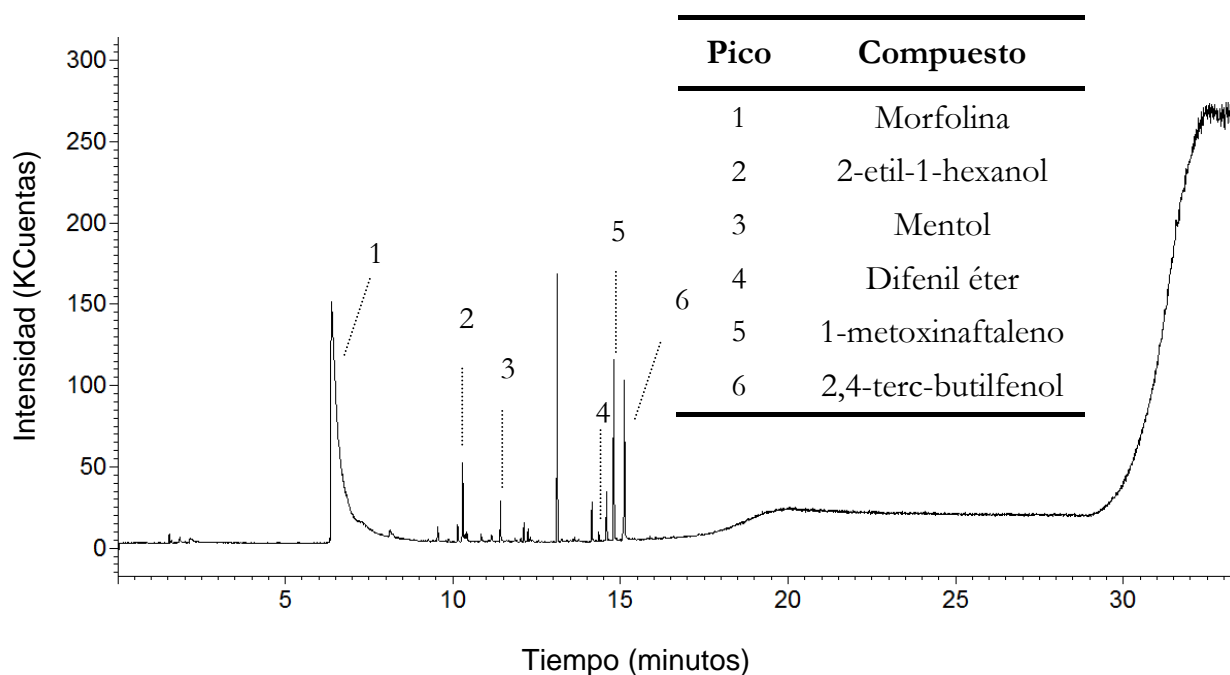


Figura 5.1. Cromatograma GC/MS y compuestos identificados en la muestra inicial.

La cromatografía iónica (Figura 5.2) permite la identificación de, entre otros compuestos, ácidos de cadena corta que pueden aparecer en este tipo de efluentes como consecuencia de la ruptura de moléculas de gran tamaño debido a las condiciones de presión y temperatura que se alcanzan en este tipo de circuitos (Clapp, 1991).

Mediante esta técnica se han detectado seis compuestos, cloruros, sulfatos, ácido acético ($1.100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y ácido oxálico ($34 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Otros dos picos (Compuesto I y Compuesto II) no han podido ser identificados.

Por último, el contenido en metales, procedentes de la corrosión que sufren los sistemas de intercambio de calor, se han determinado mediante TXRF (Tabla 5.2). Destaca la alta concentración de hierro presente en el agua, en torno a los $2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

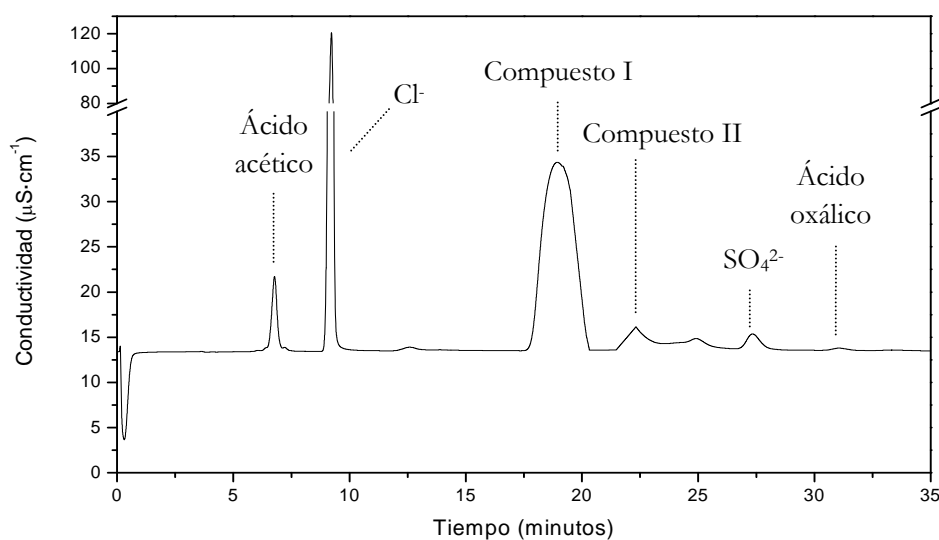


Figura 5.2. Cromatograma iónico de la muestra inicial

Tabla 5.2. Elementos detectados mediante TXRF en el efluente inicial.

Elemento	Concentración (mg·L ⁻¹)
Al	180,5
S	22,7
Cl	667,2
K	23,1
Ca	94,7
Mn	30,1
Fe	2.657
Ni	23,8
Cu	1,4
Zn	22,0

La secuencia de tratamiento propuesta para este efluente es, en principio, similar a la planteada en los casos anteriores.

5.2. PRE-TRATAMIENTO

La alta DQO del efluente hace aconsejable la aplicación de algún tipo de pre-tratamiento dirigido a reducir su carga orgánica, de modo que se reduzca el consumo de reactivos en un posterior proceso de oxidación. En un primer momento se ha optado por la combinación coagulación-adsorción empleando bentonita como adsorbente. Previamente se acidificó el agua residual con HCl hasta obtener un pH alrededor de 5-7, puesto que este es el intervalo óptimo para el proceso. No obstante, mediante este procedimiento no se reduce de manera significativa la cantidad de materia orgánica. Un incremento en la dosis de adsorbente, hasta $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ no supuso una mejora significativa de los resultados (Figura 5.3). En estas condiciones se alcanza una reducción del 16,25% de la carga orgánica, muy inferior al intervalo 60-90% que se obtenía en los casos anteriores. Además, la ingente cantidad de bentonita empleada trae consigo la generación de un volumen de lodos cuya gestión es inasumible desde un punto de vista económico.

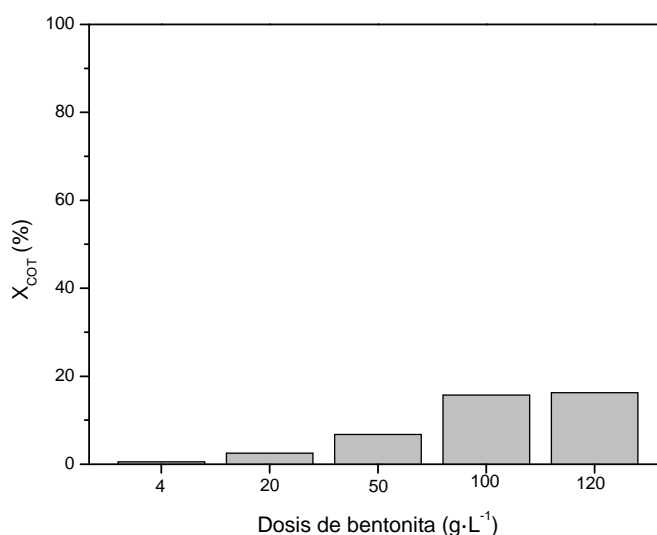


Figura 5.3. Reducción de COT obtenida con la dosis de adsorbente empleada.

Otras alternativas estudiadas, entre ellos un tratamiento convencional de coagulación-floculación y un tratamiento de adsorción con carbón activo, no permitieron alcanzar mayores reducciones de materia orgánica.

En la etapa previa de acidificación con HCl, se observó un cambio progresivo de color conforme el pH del efluente descendía. Dado que el proceso de coagulación-adsorción no consiguió reducir la carga orgánica inicial, se continuó acidificando el medio con el objeto de comprobar si este cambio de color llevaba consigo la reducción de COT al precipitar algún compuesto. Inicialmente, para un valor de pH igual a 8,4 el efluente era de color rojizo-marrón (Figura 5.4). A pH 5,3 se observó cómo se reducía levemente la intensidad del color inicial, sin embargo el COT de la muestra no varió. Cuando el pH alcanzó un valor igual a 3,0 el agua residual adquirió una tonalidad verdosa.

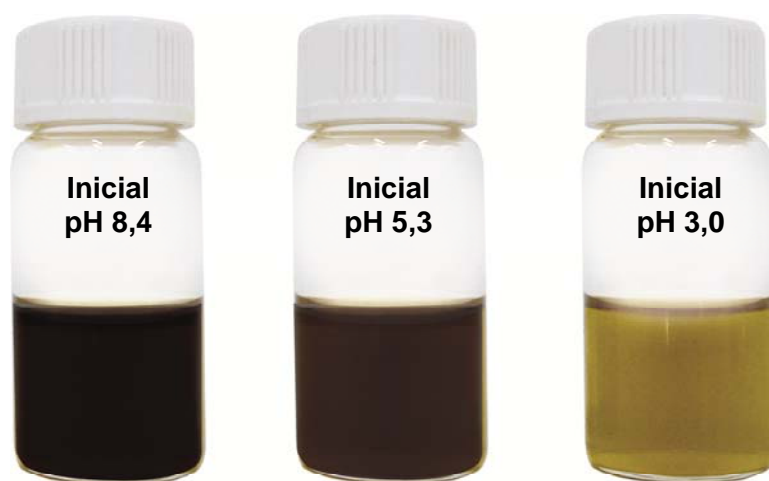


Figura 5.4. Fotografía del efluente inicial a diferentes pHs.

La acidificación del efluente hasta pH 3 tampoco afectó significativamente al contenido inicial de materia orgánica, puesto que el valor de DQO y COT fue $40.582 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $14.110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, frente a $41.200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $14.220 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ medidos a pH 8,4. Asimismo, se analizó por GC/MS el efluente a pH 3 y se superpuso el cromatograma obtenido a este pH con el obtenido inicialmente (pH 8,4). Tal y como se muestra en la Figura 5.5, al variar el pH no se aprecian diferencias en los compuestos detectados, a excepción de la morfolina, cuyo área se redujo debido a la formación de la sal cloruro de morfolinio como consecuencia de la reacción entre la morfolina y el ácido clorhídrico (Ecuación 5.1).

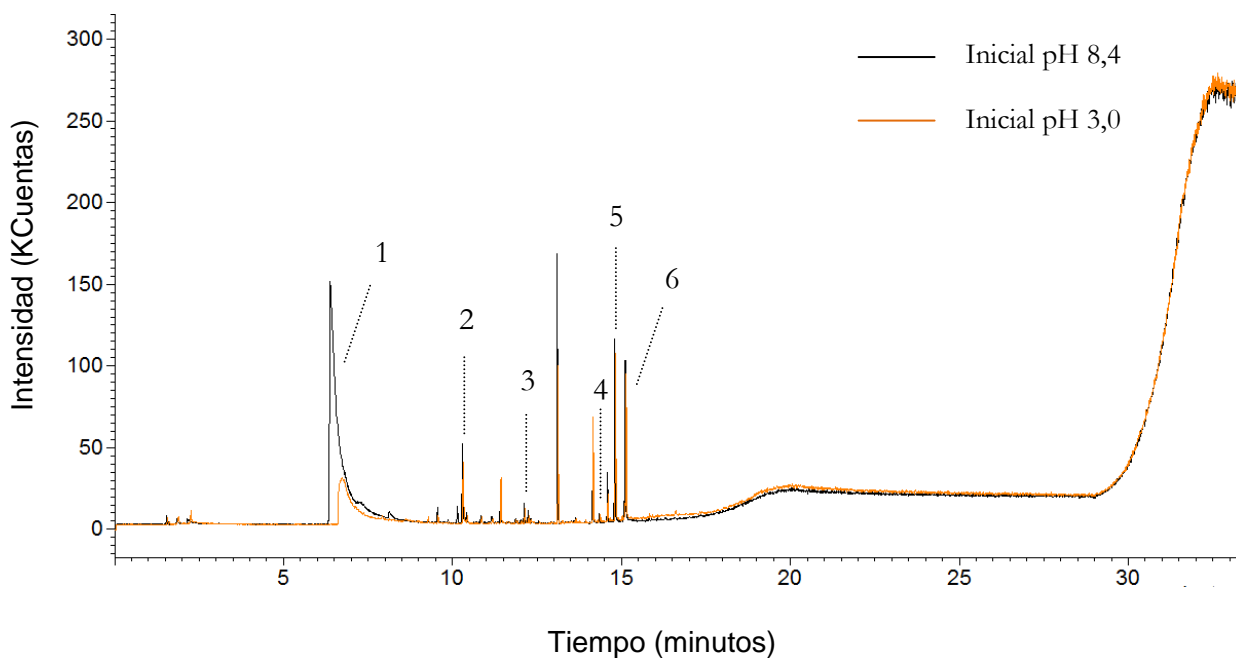


Figura 5.5. Comparación de los cromatogramas obtenidos en la muestra inicial para diferentes pH mediante GC/MS.

Dado que la carga orgánica del efluente no se ve afectada por el pH, cabe esperar entonces que el cambio de color que experimenta el agua residual al modificar el pH se deba a la menor formación de hidroxilos responsables de la coloración rojiza del efluente. Por otra parte, cabe destacar que el hierro presente en el medio probablemente se encuentre acomplexado, puesto que si no al pH inicial del agua debería haber precipitado.

Por lo tanto, ninguno de los pre-tratamientos ensayados reduce la cantidad de materia orgánica presente en el efluente, por lo que se ha optado por tratar directamente el efluente mediante procesos de oxidación.

5.3. OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON

Si bien el contenido en materia orgánica es muy elevado ($40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO), numerosos autores (San Sebastián et al., 2003; Chen et al., 2007; Tekin et al., 2006; de Oliveira et al., 2007; Kallel et al., 2009; Padoley et al., 2011; Sievers, 2011) han puesto de manifiesto la viabilidad de emplear esta tecnología en el tratamiento de aguas residuales con elevados valores iniciales de DQO. Además, de esta manera se pretende aprovechar la concentración de Fe en el efluente, que puede utilizarse como catalizador, lo que se traduce en un ahorro en términos económicos. Sin embargo, las altas concentraciones de hierro en el efluente ($2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) pueden favorecer el consumo ineficiente de radicales hidroxilo a través de reacciones competitivas entre el catalizador, el oxidante y los propios radicales (Ecuaciones 1.4, 1.9, 1.10 y 1.11). Una alternativa para intentar evitar o minimizar estas reacciones es adicionar el H_2O_2 de forma continua, en vez de trabajar con una única adición, consiguiendo así un uso más eficiente del oxidante (Zazo et al., 2009).

En la Figura 5.7 se comparan los resultados obtenidos adicionando la totalidad de la cantidad H_2O_2 al inicio de la reacción, frente a los obtenidos adicionándola en continuo, con un caudal de $3,33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, permitiendo aportar una dosis equivalente a la estequiométrica tras 30 minutos. En ambos casos los experimentos se realizaron a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 3 y empleando la concentración estequiométrica de H_2O_2 con respecto a la DQO inicial.

En el experimento realizado con la adición de H_2O_2 en una única inyección, el oxidante se consume completamente tras cinco minutos de reacción y la máxima conversión de COT alcanzada fue del 33,75%. Sin embargo, cuando el oxidante se adicionó en continuo, el porcentaje de eliminación de COT ascendió hasta el 63,84%, poniendo de manifiesto la mejora en la eficacia en la eliminación de materia orgánica que supone trabajar en semicontinuo frente a trabajar en discontinuo en estas condiciones.

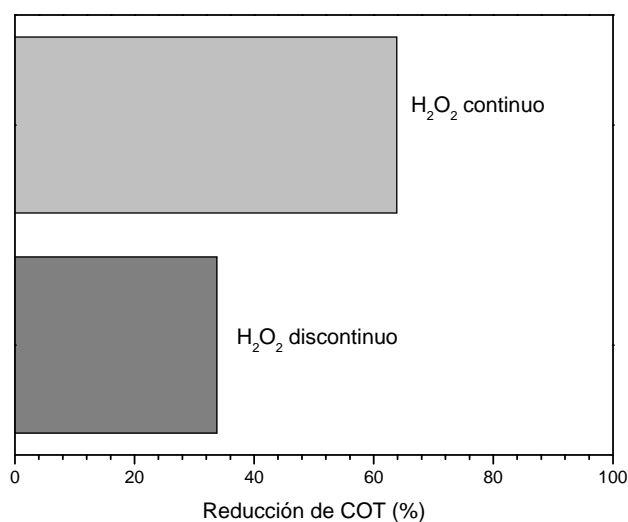


Figura 5.7. Influencia del modo de adición de H₂O₂ en la conversión de COT.

($T_0 = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $pH_0 = 3$, $[H_2O_2]_0 = 100\%$ estequiométrica)

Una vez determinado el procedimiento de operación, se analizarán las condiciones de operación (concentración del H₂O₂, entre el 25% y el 120% de la cantidad estequiométrica y temperatura (entre 50 °C y 90 °C) en la eficacia del proceso Fenton para el tratamiento de este efluente. Como se ha indicado anteriormente, se pretende utilizar como catalizador la concentración de hierro del propio efluente. Asimismo, se analizará la evolución de la ecotoxicidad del efluente con las condiciones de operación de cara a un posible acoplamiento con un proceso biológico, si la toxicidad del agua tratada mediante el proceso Fenton lo permite.

5.3.1. CONDICIONES DE OPERACION EN LA OXIDACIÓN MEDIANTE REACTIVO FENTON

El alto contenido en materia orgánica del efluente permite asumir que la reacción puede autosostenerse desde un punto de vista térmico. No obstante, para corroborar esta hipótesis, una vez alcanzada la temperatura de operación deseada y a la vez que inicia la adición de H₂O₂ se desconecta la fuente de calor. La Figura 5.8 muestra los perfiles de temperatura y presión obtenidos para

diferentes cantidades de H_2O_2 añadida. Como se puede observar, el desprendimiento de energía debido a la oxidación de la materia orgánica del efluente permite no solo mantener la temperatura, sino que ésta se incrementa de forma considerable, hasta un máximo alrededor de $50\text{ }^\circ\text{C}$ por encima de la temperatura inicial. En los ensayos a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y $90\text{ }^\circ\text{C}$ este máximo se alcanza con el 75% de la dosis de oxidante añadida, mientras que a $50\text{ }^\circ\text{C}$ la máxima temperatura de operación se obtiene al añadir el 86% de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 .

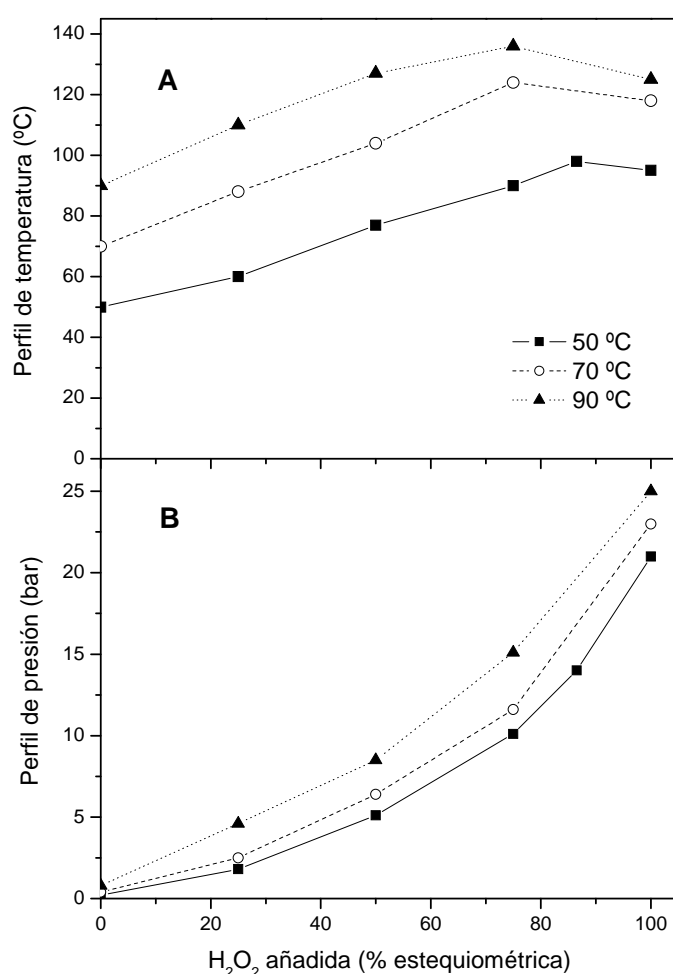


Figura 5.8. Evolución del perfil de temperatura (A) y presión (B) con la dosis de H_2O_2 añadida para cada una de las temperaturas iniciales de estudio.

La Figura 5.9 muestra la evolución de la conversión de COT y DQO frente a la dosis de H_2O_2 descompuesta, para cada una de las temperaturas ensayadas. Se observa que para una misma cantidad de H_2O_2 descompuesta, la

conversión de materia orgánica aumenta con la temperatura. Por lo tanto, el aumento de la temperatura de operación supone no solo una mayor velocidad de descomposición de H_2O_2 sino un incremento en la conversión de COT y DQO y, por tanto, una mayor eficiencia en el consumo de oxidante. Este hecho también se refleja en la concentración residual de H_2O_2 en el medio de reacción tras 30 minutos de reacción, que se reduce sensiblemente al aumentar la temperatura; $11,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $7,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 permanecen en el medio de reacción a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

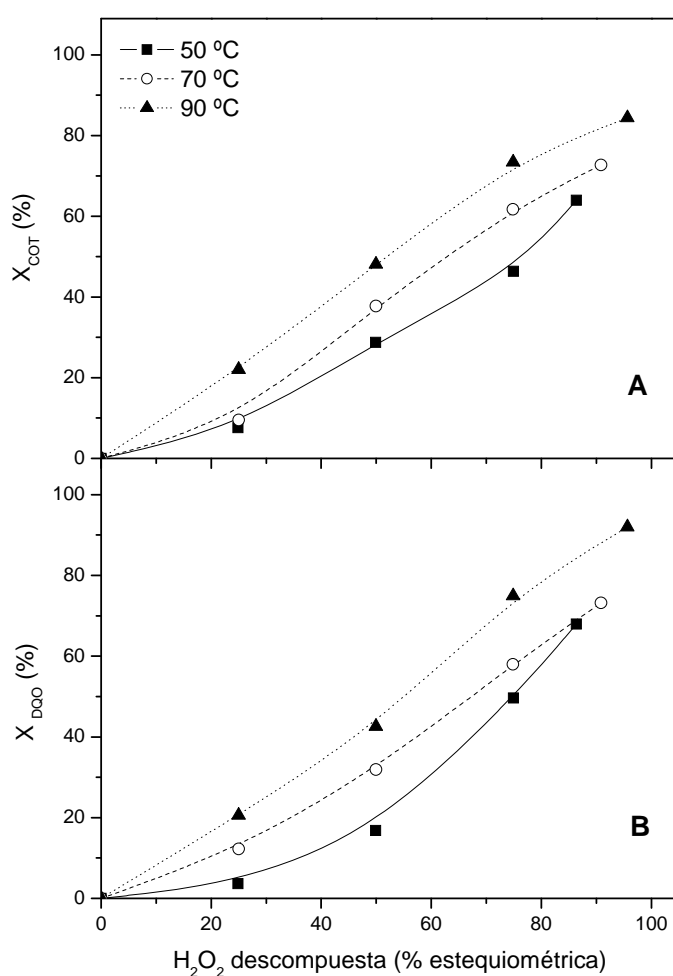


Figura 5.9. Evolución de la conversión de COT (A) y DQO (B) con la temperatura inicial y la dosis de oxidante.

La mayor eficiencia en el consumo de oxidante a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ permite alcanzar reducciones de COT del 84% frente al 73% obtenido a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y el 64% a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ se consigue eliminar el 92% de la DQO inicial del efluente,

mientras que a 70 °C y 50 °C este porcentaje disminuye al 73% y 68%, respectivamente. Sin embargo, incluso trabajando a 90 °C, el valor de la DQO del efluente ($4.962 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), estaría por encima del límite de vertido al sistema integral de saneamiento ($1.750 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Una alternativa para alcanzar el límite de vertido, en lo que se refiere a la DQO, sería continuar adicionando H_2O_2 . Sin embargo, posteriores adiciones no reducen significativamente la DQO del efluente, que alcanza un valor asintótico alrededor de $3.925 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para dosis de H_2O_2 por encima de 1,2 veces la cantidad estequiométrica. Esta tendencia asintótica se debe, por un lado, al progresivo descenso en la concentración de catalizador en disolución, tal y como se aprecia en la Figura 5.10, y por el otro a la variación del pH (Figura 5.11)

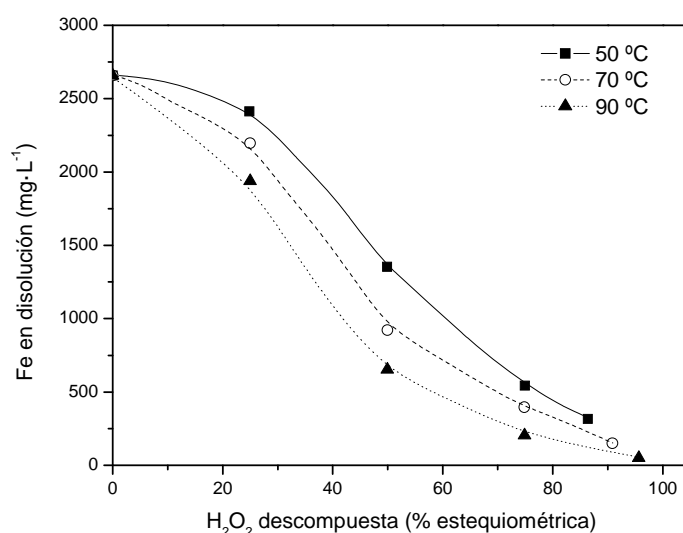


Figura 5.10. Evolución de la concentración de Fe en disolución con la temperatura inicial y la dosis de H_2O_2 descompuesta.

Al analizar la evolución de la concentración de hierro en el medio de reacción para cada una de las temperaturas de reacción estudiadas se observa una progresiva reducción de su concentración con la dosis de H_2O_2 descompuesta, permaneciendo en disolución tan solo $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $316 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 90 °C, 70 °C y 50 °C, respectivamente, al final de cada experimento frente a los $2.657 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ del efluente sin tratar.

Junto a la variación en la concentración de hierro en disolución, el valor del pH también varió significativamente a lo largo de la reacción (Figura 5.11), pudiéndose observar un ligero aumento de pH del medio de reacción con la cantidad de H_2O_2 añadida, que se acentúa considerablemente a partir del 80% de la cantidad estequiométrica, llegando a valores por encima de 4, fuera del intervalo óptimo para este tratamiento. Este aumento de pH es tanto mayor, cuanto mayor es la temperatura de operación.

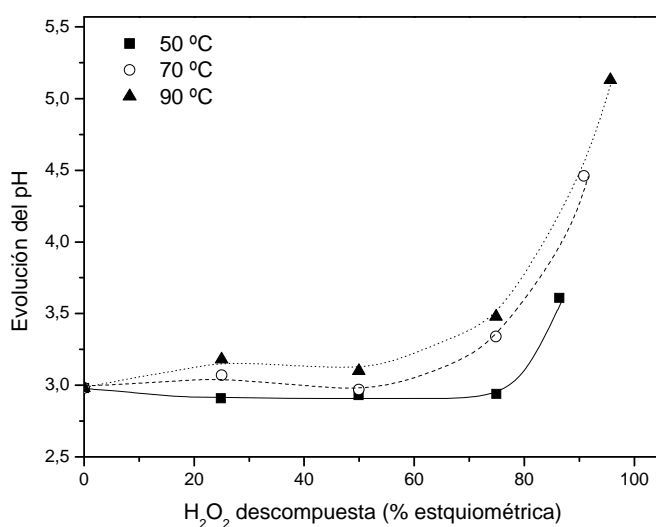


Figura 5.11. Evolución del pH durante la reacción de oxidación con la temperatura inicial y la dosis de H_2O_2 añadida.

La disminución de la concentración de catalizador en disolución lleva asociada la formación de un precipitado cuyo color varió con la temperatura de operación (Figura 5.12). A 50 °C el precipitado obtenido era de color naranja, a 70 °C adquirió una tonalidad ligeramente más oscura y a 90 °C el color del sólido era marrón.



Figura 5.12. Sólidos formados al final de la reacción de oxidación para las distintas temperaturas iniciales de operación ensayadas.

($pH_0 = 3$, $[H_2O_2]_0 = 100\%$ estequiométrica)

La cantidad de sólido recogido también se ve afectada por la temperatura de reacción. Al contrario de lo que cabría esperar, la cantidad de sólidos recogida disminuye con la temperatura. Así, a 50 °C se recogieron 3,88 gramos de sólido por litro de agua tratada, mientras que a 70 °C y 90 °C se obtuvieron 3,75 g·L⁻¹ y 3,55 g·L⁻¹ de sólido, respectivamente.

Para poder explicar este comportamiento, los sólidos formados fueron analizados por DRXP, análisis químico elemental y TXRF con el objetivo de estudiar su composición y tratar así de explicar las diferencias obtenidas con la temperatura de operación empleada.

El análisis por DRXP permitió determinar las principales especies cristalinas presentes en los sólidos. Al comparar los difractogramas obtenidos (Figura 5.13) con los patrones de difracción registrados en las diferentes bases de datos existentes, se observó que la fase cristalina mayoritaria presente en las tres muestras se correspondía con Fe₂O₃. Sin embargo, la principal diferencia entre los tres difractogramas se encuentra en la cristalización de dicha fase. Como se puede observar, cuanto más severas son las condiciones de operación alcanzadas dentro del reactor, mejor es la intensidad de la señal, lo que supone una mayor

ordenación y cristalización de las especies de Fe_2O_3 (Acevedo et al., 2004). Asimismo, en el sólido recogido del efluente tratado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ se detectó oxalato de calcio, el cual precipita al alcalinizar, por encima de 4, una solución ácida que contenga ácido oxálico y calcio. La concentración de calcio en el agua residual de partida era cercana a $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y el ácido oxálico es uno de los intermedios más comunes en la oxidación de materia orgánica mediante reactivo Fenton. La detección de este compuesto en el sólido obtenido del efluente tratado a $90\text{ }^\circ\text{C}$ es debida, por tanto, al pH final del efluente, por encima de 5.

Finalmente, la diferencia de color entre los tres sólidos (Figura 5.12) podría atribuirse a las proporciones de las distintas fases cristalinas de Fe_2O_3 . Así, la tonalidad marrón-rojiza del sólido recogido a $90\text{ }^\circ\text{C}$ es debida a la mayor presencia de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con agrupamiento hexagonal de átomos de oxígeno) frente a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con agrupamiento cúbico de átomos de oxígeno). La formación de hematita está favorecida por las altas temperaturas y por la mayor disponibilidad de iones férricos frente a iones ferrosos (Acevedo et al., 2004).

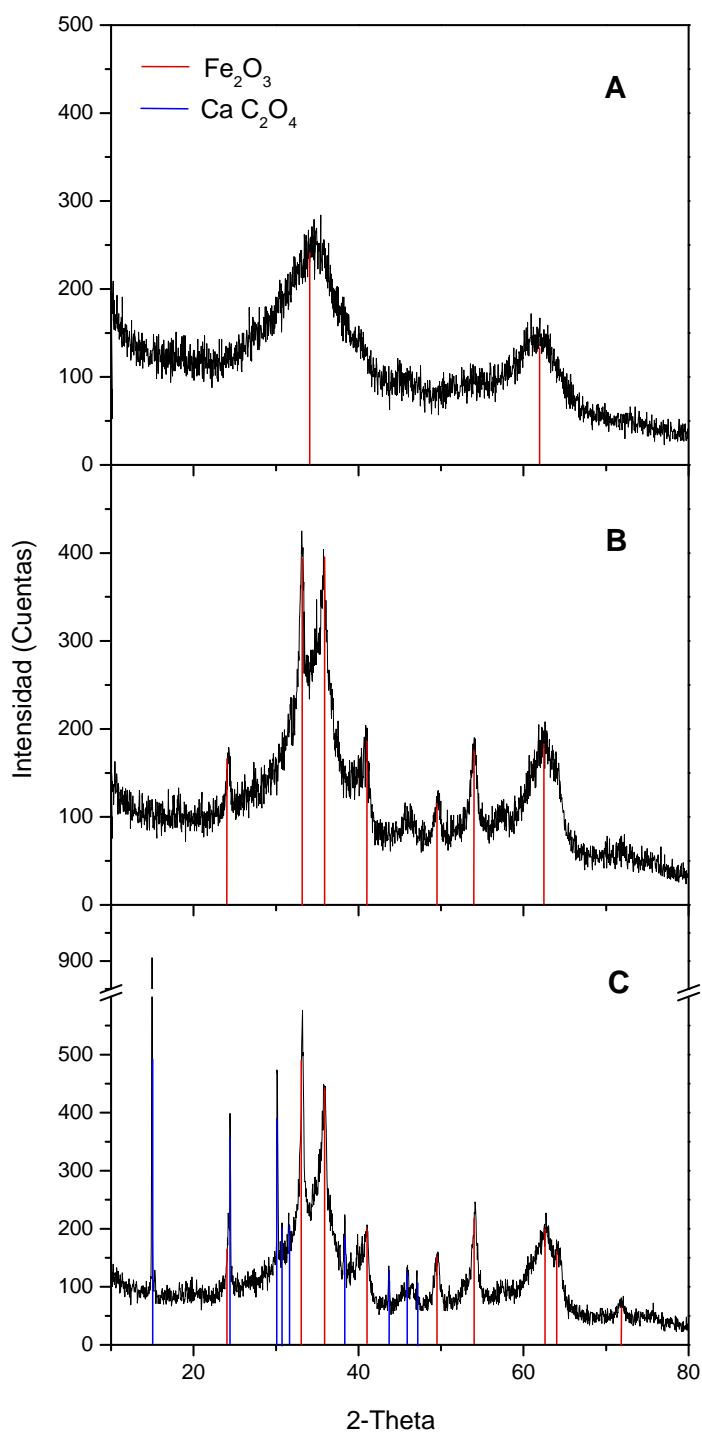


Figura 5.13. Difractogramas obtenidos del análisis de los sólidos formados al final de la reacción mediante DRXP para las diferentes temperaturas iniciales: 50 °C (A), 70 °C (B) y 90 °C (C).

($\text{pH}_0 = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 100\%$ estequiométrica)

La cantidad de Fe y otros metales se determinó mediante TXRF (Tabla 5.3). Como era de esperar, en el sólido recogido a 90 °C, presenta una mayor cantidad de Fe. También destaca la mayor presencia de Mn y Zn, debido a la co-precipitación de cationes con el aumento de pH, así como Ca, cuya presencia en el sólido está relacionada con la formación de oxalato de calcio, descrita anteriormente.

Tabla 5.3. Elementos detectados (%) mediante TXRF en los sólidos formados en la reacción.

($pH_0 = 3$, $[H_2O_2]_0 = 100\%$ estequiométrica)

Elemento	50 °C	70 °C	90 °C
Al	5,90	5,26	4,92
S	0,07	0,10	-
Cl	0,22	0,25	0,10
K	0,01	0,020	0,012
Ca	0,10	0,17	1,24
Mn	-	0,17	0,37
Fe	40,26	43,62	49,33
Ni	0,04	0,11	0,097
Cu	-	-	-
Zn	0,046	0,11	0,23

Finalmente, los resultados obtenidos del análisis químico elemental de las tres muestras (Tabla 5.4) permitieron determinar la presencia de compuestos orgánicos en el sólido formado. La detección de C, H y N indicaría que, además del hierro, hay compuestos orgánicos y nitrogenados que forman parte del sólido recogido. En el efluente objeto de estudio, se observa que con el incremento de la temperatura se reduce la presencia de estos compuestos en el sólido, lo que podría explicar la menor cantidad de sólidos recogidos a 90 °C, pese al mayor contenido en hierro.

Tabla 5.4. Resultados obtenidos del análisis químico elemental de los sólidos formados en la reacción.

($pH_0 = 3$, $[H_2O_2]_0 = 100\%$ estequiométrica)

Temperatura	% C	% H	% N	% S
50 °C	5,3	2,1	1,2	0,03
70 °C	3,1	1,6	0,7	0,02
90 °C	3,0	1,3	0,4	0,06

En lo que respecta a la evolución de la toxicidad, la Figura 5.14 recoge la evolución de este parámetro con las condiciones de operación. Como se puede observar, el agua residual de partida presenta un valor de toxicidad por debajo del límite de vertido establecido por la legislación en 25 U.T. Sin embargo, la ecotoxicidad del efluente se incrementa significativamente con el 25% de la dosis de H_2O_2 estequiométrica en todos los casos, llegando incluso a valores cercanos a 80 U.T, para el efluente tratado a 50 °C, lo que es considerado como un efluente muy tóxico (Perdigón-Melón et al., 2010). Este hecho pone de manifiesto la formación de productos intermedios de oxidación mucho más tóxicos que los presentes en el agua de partida. No obstante, el incremento en la toxicidad del efluente, para la dosis más baja de oxidante, es cada vez menor con el aumento de la temperatura, lo que indicaría que aquellos compuestos cuya oxidación está dando lugar a productos de elevada toxicidad se están degradando, bien hacia otros intermedios de menor toxicidad, o bien directamente hacia CO_2 . Dosis mayores de H_2O_2 condujeron a la oxidación de dichos intermedios y, por tanto, a la obtención de un efluente apenas tóxico, en todos los casos.

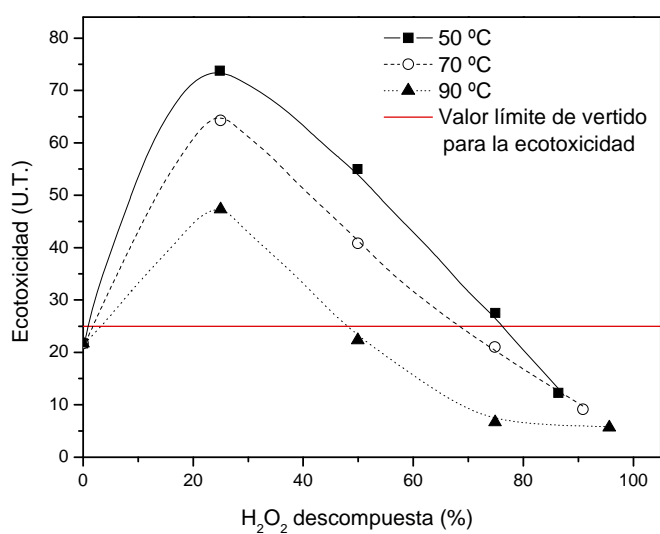
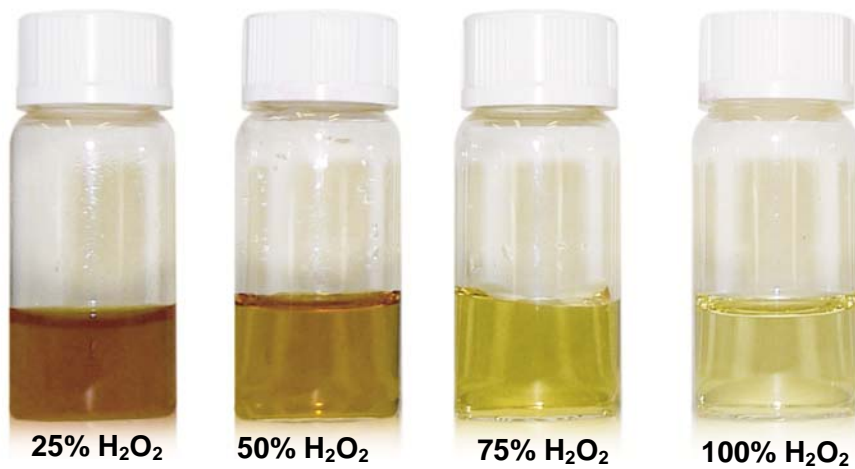


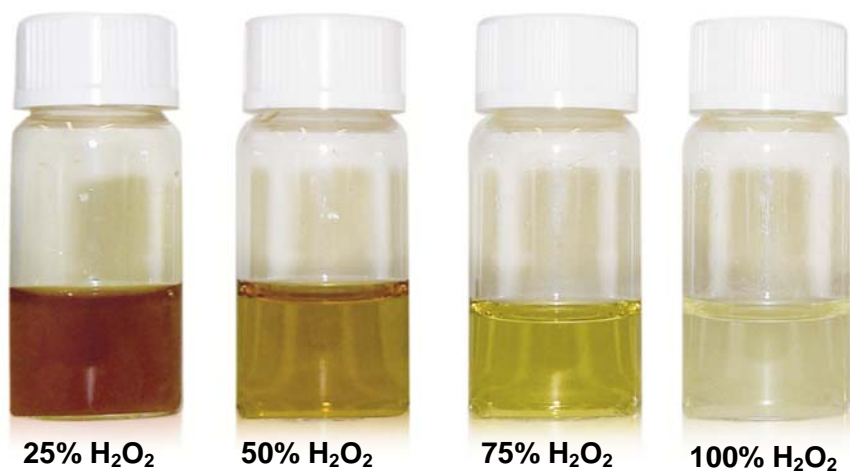
Figura 5.14. Evolución de la ecotoxicidad con la temperatura inicial y la dosis de oxidante.

El incremento de la toxicidad a bajas dosis de H_2O_2 empleadas está relacionado, como ya se ha comentado en los capítulos 3 y 4, con la naturaleza y la distribución de los productos intermedios de oxidación, que a su vez repercuten en la coloración del efluente. La Figura 5.15 muestra la evolución del color del agua residual con la cantidad de H_2O_2 añadida para cada una de las temperaturas estudiadas. El aumento de la dosis de oxidante influye en la clarificación del efluente, que se explica por la progresiva oxidación de los productos causantes de la coloración, bien hacia otros intermedios de oxidación incoloros, o bien directamente hacia CO_2 . Por otro lado, el incremento en la temperatura de operación determina la velocidad de clarificación para cada porcentaje de H_2O_2 añadida. De esta forma, al añadir el 100% de la cantidad de H_2O_2 , en el ensayo realizado a 50 °C se obtuvo un efluente final de color amarillo. Con el incremento de la temperatura hasta 70 °C, se redujo significativamente la intensidad de esta tonalidad amarilla. Finalmente, a 90 °C destaca la ausencia de color en el efluente final.

T = 50 °C



T = 70 °C



T = 90 °C

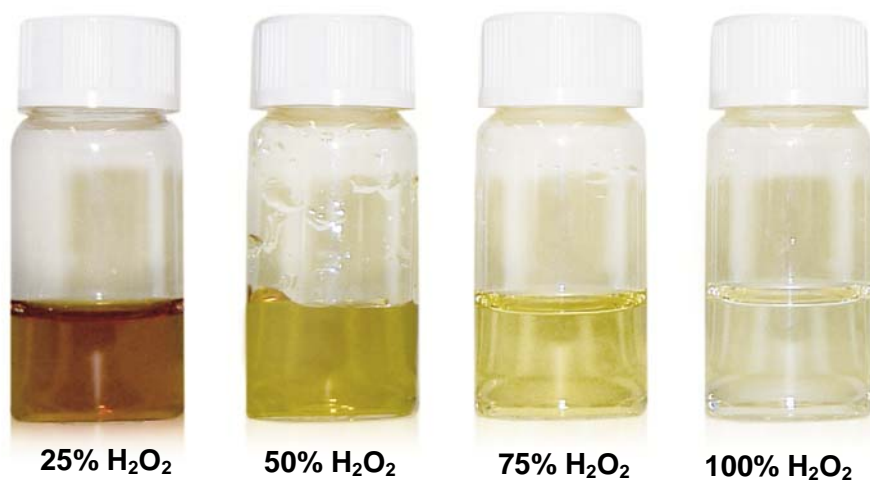


Figura 5.15. Fotografías de los efluentes finales de reacción obtenidos.

En relación a la evolución con las condiciones de operación de los 11 compuestos inicialmente detectados/identificados en el efluente, el análisis mediante GC/MS de las muestras de reacción confirma que ninguno de estos compuestos permanece en los efluentes finales (100% de H₂O₂ añadida) para todas las temperaturas estudiadas.

Por último, los principales ácidos orgánicos de cadena corta detectados para las tres temperaturas de estudio fueron ácido acético, ácido fórmico y ácido oxálico (Figura 5.16). Como se puede observar, al incrementar la temperatura de operación se produce un descenso en la formación de ácido acético y fórmico, así como una mayor velocidad de oxidación de ambos ácidos hacia CO₂ y H₂O. Con la menor dosis de H₂O₂ empleada se aprecia un incremento en la formación de dichos ácidos con la temperatura. Este hecho podría deberse a la mayor reducción del área del pico identificado como morfolina mediante GC/MS al aumentar la temperatura, puesto que el ácido acético y el ácido fórmico son los principales ácidos de cadena corta formados en la oxidación de morfolina mediante fotocatalisis (Doherty et al., 1995). Por su parte, el ácido oxálico presenta un comportamiento similar. Cuanto mayor es la temperatura de operación, menor formación de este ácido orgánico, siendo en este caso la velocidad de degradación con la dosis de H₂O₂ significativamente menor. En la Figura 5.16 también se incluye la evolución del área para dos productos de oxidación detectados durante la reacción: producto 1 y producto 2. Como se puede observar, el incremento de la temperatura hasta 90 °C (Figura 5.16 C) implica igualmente la menor formación de dichos productos, especialmente en el caso del producto 2. Por tanto, con el aumento de la temperatura hasta 90 °C se obtiene tanto una mayor mineralización de los compuestos de partida hacia CO₂ en vez de su oxidación hacia ácidos y/o productos intermedios, como una mayor velocidad de degradación de dichos ácidos. Los compuestos 1 y 2 detectados mediante cromatografía iónica en el efluente de partida fueron eliminados completamente al emplear la dosis más baja de H₂O₂ en todos los casos.

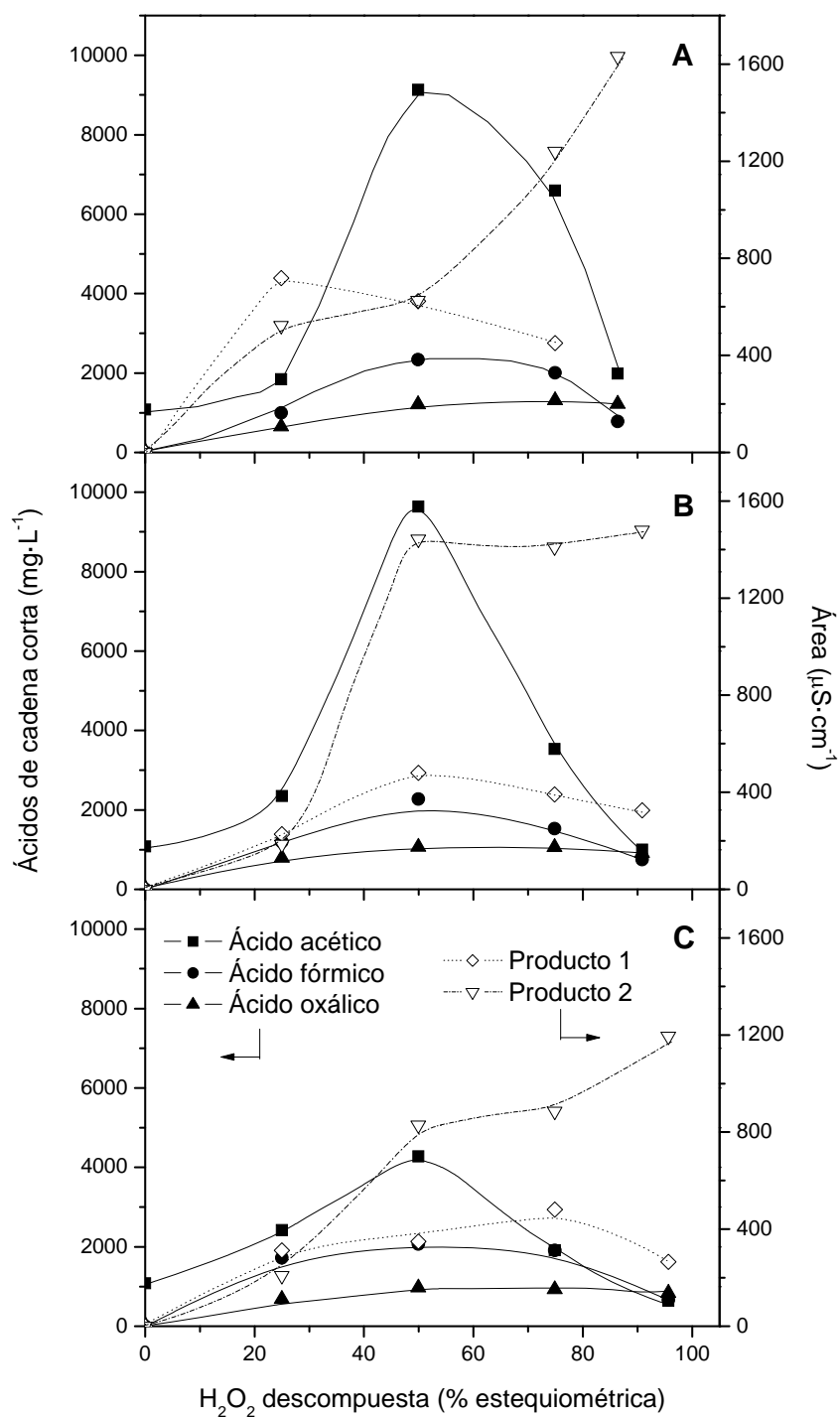


Figura 5.16. Evolución de los ácidos orgánicos de cadena corta y los productos de oxidación detectados con la dosis de H_2O_2 a 50 °C (A), 70 °C (B) y 90 °C (C).

5.3.2. ENSAYOS DE BIODEGRADABILIDAD RÁPIDA

Las condiciones de operación más severas (90 °C, 100% H₂O₂ estequiométrica) no permiten alcanzar el límite de vertido en lo referente a la DQO, debido, como se ha comentado anteriormente, a la escasa concentración de hierro que permanece en disolución y al incremento del pH por encima del intervalo óptimo. Una posibilidad para poder cumplir con los requerimientos que exige la legislación es combinar el tratamiento de oxidación mediante reactivo Fenton con una posterior etapa biológica. Para ello es imprescindible establecer el comportamiento del efluente del proceso Fenton en un tratamiento biológico.

La determinación de la biodegradabilidad rápida es el paso previo al tratamiento en un reactor biológico y tiene por objetivo evaluar la capacidad de un fango activo no aclimatado para degradar un compuesto o un efluente complejo. La respirometría es una técnica basada en la medición del consumo de oxígeno por parte de microorganismos que consumen un sustrato orgánico. Existe una relación directa entre el crecimiento de la biomasa, la degradación del sustrato y el consumo de oxígeno. Por lo tanto, la respirometría puede usarse para evaluar la toxicidad (Ren, 2004; Ricco et al., 2004; Batista et al., 2005) y biodegradabilidad (Yoong et al., 1999; Tomei et al., 2003) de los efluentes introducidos a un reactor biológico

La velocidad de consumo de oxígeno (VCO) se obtiene calculando la variación de la concentración de oxígeno con el tiempo. A partir de los datos de velocidad de consumo de oxígeno y biomasa se obtiene la velocidad específica de consumo de oxígeno (VECO). Los perfiles respirométricos (Figura 5.17) muestran la evolución de la VECO durante las 48 horas que duraron los ensayos.

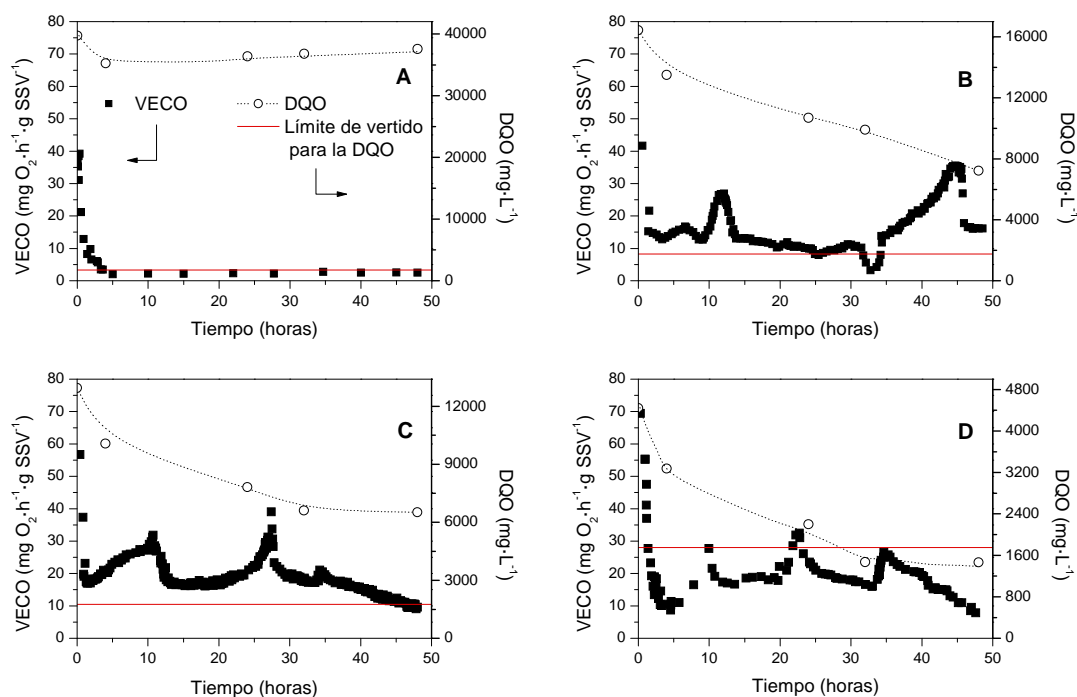


Figura 5.17. Evolución de la VECO y la DQO del agua residual de partida (A) y de los efluentes obtenidos tras el proceso de oxidación con el 100% de H₂O₂ estequiométrica a 50 °C (B), 70 °C (C) y 90 °C (D).

Como se puede observar en el perfil correspondiente al efluente inicial sin tratar (Figura 5.17 A), durante las dos primeras horas la actividad microbiana es elevada, debido al consumo de sustratos biodegradables, presumiblemente ácidos de cadena corta, como el ácido acético identificado en el agua residual de partida. Posteriormente, se produce una disminución de la VECO hasta valores por debajo del consumo endógeno de oxígeno (5 mg O₂·h⁻¹·gSSV⁻¹), reflejando toxicidad. Al cabo de unas pocas horas el fango no presenta actividad, reflejando la elevada toxicidad del efluente.

A partir del respirograma del efluente obtenido a 50 °C (Figura 5.17 B) puede advertirse igualmente una elevada actividad inicial, en torno a 1 hora, debida al consumo de sustancias fácilmente biodegradables, principalmente ácidos de cadena corta identificados en el medio de reacción (Figura 5.17). Una vez consumidos los sustratos más biodegradables, pueden comenzar metabolismos secundarios que se identifican con los compuestos refractarios,

caracterizándose por curvas de consumo de oxígeno muy anchas o por máximos relativos a horas tardías, 10 horas para este caso concreto. A partir de las 30 horas se aprecia la degradación de un compuesto menos biodegradable, ya que presenta una fase de aclimatación de 30 horas, y que además presenta una cinética de inhibición por sustrato, detectada por el aumento progresivo de la VECO.

Los perfiles respirométricos de los efluentes a 70 °C y 90 °C presentan una tendencia similar. Al igual que en los anteriores respirogramas, se observa una gran actividad microbiana en torno a 1 hora, pero en estos dos casos es mucho mayor, sobre todo en el perfil del efluente a 90 °C. Este hecho refleja el consumo de sustancias más biodegradables, como ya se ha comentado, y el hecho de que el efluente obtenido a 90 °C presente una mayor actividad biológica inicial está relacionado con la mayor concentración de ácidos de cadena corta presentes en este efluente en comparación con los detectados en los efluentes tratados a menores temperaturas. Al igual que ocurría anteriormente, los máximos relativos que aparecen con el paso del tiempo revelan la presencia de compuestos menos biodegradables.

Los elevados valores de VECO deben ir acompañados de la eliminación de DQO. En la Figura 5.17 también se muestra la evolución de la DQO con el tiempo en el ensayo respirométrico. Como se puede observar, los resultados de baja biodegradabilidad y elevada toxicidad obtenidos en el respirograma del agua de partida, se confirman con la escasa eliminación de DQO (Figura 5.17 A) obtenida a lo largo del ensayo. Asimismo, durante el tiempo que duró el ensayo, la degradación biológica del efluente tratado previamente a 90 °C (Figura 5.17 D) consiguió reducir la DQO del por debajo del límite de vertido establecido por la Comunidad de Madrid.

De esta forma, el tratamiento con reactivo Fenton del agua residual de partida resulta esencial puesto que dicho efluente presenta una elevada toxicidad y no es biodegradable. En cuanto a los efluentes obtenidos tras la oxidación a

diferente temperatura, se trata de efluentes que podrían ser sometidos a un tratamiento biológico posterior, especialmente el efluente tratado a 90 °C.

5.4. ESTIMACIÓN DE COSTES

La Figura 5.18 muestra un esquema simplificado de la instalación propuesta, similar a la ya propuesta en el capítulo anterior. En una primera etapa, el influente se homogeniza mediante agitación mecánica y se ajusta el pH hasta un valor próximo a 3. A continuación se alimenta al reactor y se adiciona el H_2O_2 de forma continua con una bomba. El influente se calienta previamente hasta alcanzar la temperatura óptima de operación (90 °C). Para dicha operación se utilizaría parte del calor residual del efluente final. El efluente, una vez tratado y enfriado, se alimenta a un tanque de neutralización donde se ajusta el pH a un valor en torno a 7, consiguiendo así la precipitación del hierro que queda en disolución en forma de $Fe(OH)_3$. Los lodos formados se separan del agua clarificada mediante un filtro.

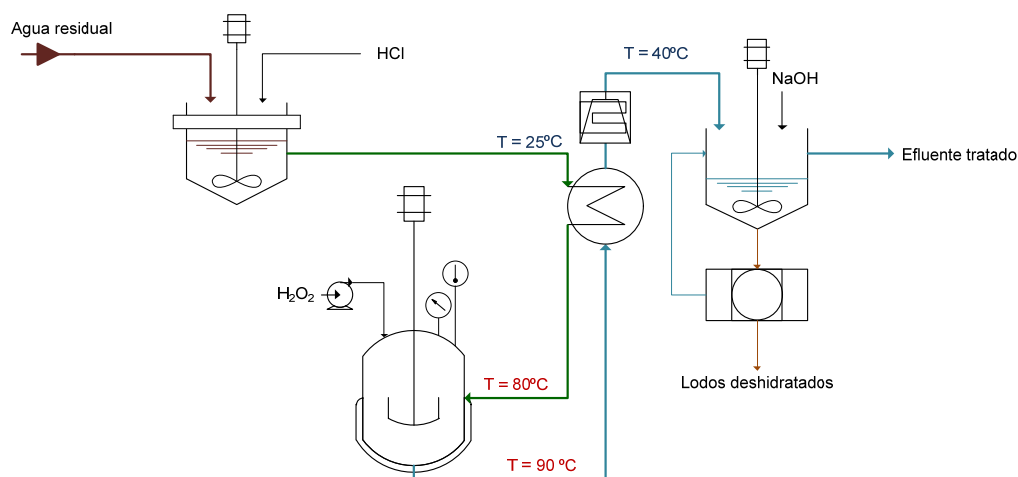


Figura 5.18. Diagrama de flujo del proceso de oxidación mediante reactivo Fenton.

La Tabla 5.5 resume los costes de operación asociados a este tratamiento tanto en euros por metro cúbico de agua tratada como en euros por kilogramo de DQO eliminada. También se incluye el coste la gestión de los lodos generados. La cantidad de lodos generados se determinó experimentalmente mediante filtración por gravedad, obteniéndose 3,55 kg por por m³ de agua tratada. En este caso no se tienen en cuenta los costes de calentar el agua residual, ya que este paso solo sería necesario en la primera carga del sistema ya que, en cargas posteriores el influente se calienta empleando el efluente de la carga anterior.

Tabla 5.5. Estimación de los principales costes de operación de tratamiento del agua residual de los circuitos de refrigeración mediante reactivo Fenton.

	Precio	€·m ⁻³	€·kgDQO ⁻¹
H ₂ O ₂	0.23 €·kg ⁻¹	39,10	
Heat	0.028 €·kW ⁻¹ ·h ⁻¹	-	
HTF Sludge	90 €·t ⁻¹	0,32	
Total		39.42	1.05

Como se puede apreciar, el coste del tratamiento, referido a €·kgDQO⁻¹, no difiere significativamente del obtenido en el caso anterior para el proceso Fenton a alta temperatura.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS



CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

La investigación realizada ha dado lugar a las siguientes conclusiones:

1. El aumento de la temperatura supone una intensificación del proceso Fenton. Se mejora tanto la cinética como la eficacia del proceso, debido a un mejor aprovechamiento del H_2O_2 , muy superior al que se alcanza con el incremento de la dosis de H_2O_2 o de Fe^{2+} . En estas condiciones, la descomposición térmica del H_2O_2 no afecta a la eficacia del proceso Fenton puesto que la generación de radicales y su reacción con la materia orgánica evita las reacciones parásitas indeseables.
2. En la oxidación de fenol, al aumentar la temperatura, se reduce la formación de productos de condensación de tipo poliaromático. Aquellos que se producen son rápidamente oxidados si existe suficiente cantidad de H_2O_2 en el medio, dando lugar a los productos finales de oxidación, ácidos. El ácido oxálico es un intermedio de oxidación refractario al tratamiento cuando se trabaja a temperaturas moderadas (inferiores a 90°C). Sin embargo, a altas temperaturas es fácilmente oxidable. Su eliminación en ausencia de $\text{HO}_x\cdot$ se debe a una reacción de oxireducción con la especie Fe^{3+} .

3. La evolución del COT en estos procesos se puede ajustar a un modelo que estructura la materia orgánica en tres tipos, en función de su degradabilidad, COT_A , COT_B , COT_C . Dicha evolución se puede expresar según una cinética de segundo orden con respecto al COT y de primer orden para la descomposición de H_2O_2 , la cual está directamente relacionada con la generación de $HO_x\cdot$. Los valores de las constantes cinéticas muestran como el fenol y los intermedios aromáticos se transforman a ácidos orgánicos de cadena corta cuando el proceso se desarrolla a bajas temperaturas, mientras que por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$ se favorecen las reacciones de oxidación directa a CO_2 .
4. El aumento de la temperatura ($120\text{ }^\circ\text{C}$) en la oxidación mediante reactivo Fenton supone una alternativa eficaz para el tratamiento de efluentes de diversa naturaleza. No obstante, la elevada DQO inicial aconseja el empleo de métodos físico-químicos que permitan reducir la carga orgánica inicial del agua residual como paso previo a la oxidación Fenton. Entre los procesos estudiados, la coagulación ($FeCl_3$)-adsorción (bentonita) es el que mejor resultados presenta. Sin embargo, el empleo de bentonita como adsorbente da lugar a la generación de una gran cantidad de lodo que deberá ser gestionado correctamente. La combinación del proceso de coagulación-adsorción con la posterior oxidación mediante reactivo Fenton a alta temperatura permite reducir la DQO y la ecotoxicidad por debajo del límite de vertido fijado por la legislación.

5. El modelo cinético desarrollado en este trabajo y aplicado a la evolución del COT de los efluentes industriales se simplifica de modo que la eliminación de la materia orgánica (COT_A) en los efluentes industriales ocurre a través de una oxidación parcial de los compuestos de partida hacia otros intermedios (COT_B) que son posteriormente oxidados a CO_2 .
6. El coste del proceso Fenton está directamente relacionado con la concentración de H_2O_2 y con la gestión de lodos, siendo función de la carga orgánica inicial del efluente pero no de la naturaleza de los mismos. El coste por kg de DQO eliminada en todos los casos se sitúa entre 1 y 1,8 €.
7. La oxidación mediante reactivo Fenton permite reducir significativamente la DQO inicial e incrementar la biodegradabilidad de efluentes con elevado contenido en materia orgánica ($>10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), en los que los métodos de pre-tratamiento no han sido efectivos para reducir la DQO. En estos casos, la alta exotermicidad de la reacción de oxidación y la gran cantidad de hierro necesaria, desaconsejan operar en discontinuo, siendo más efectiva la adición del H_2O_2 en continuo.

CHAPTER 6

CONCLUSIONS

The results presented in this work support the following conclusions:

1. The increasing of temperature is a way of intensification Fenton oxidation. The kinetic and the efficiency of Fenton process are highly improved due to the more efficient use of H_2O_2 , much higher than the one achieved by increasing H_2O_2 and Fe^{2+} dosage, and leads to a lower sludge generation. Under these operating conditions, thermal H_2O_2 decomposition do not show influence in the efficiency of the Fenton process.
2. The amount of condensation byproducts formed during phenol oxidation by Fenton's reagent decreases as the temperature increases, which are finally oxidized depending on operating conditions. Oxalic is quite refractory to this treatment employing soft temperatures (less than $90\text{ }^\circ\text{C}$). Nevertheless, working at high temperature ($120\text{ }^\circ\text{C}$), oxalic acid is easily oxidized by Fenton's reagent and its degradation in absence of HO_x is due to the oxidation by means of iron.

3. The TOC evolution upon reaction time was adjusted to a kinetic model where TOC was lumped into three blocks depending on the degradability (TOC_A , TOC_B , TOC_C). The model assumes second-order kinetics with respect to TOC and first-order kinetics with respect to H_2O_2 , which is directly related to the generation of $\cdot\text{OH}$. The values of kinetic constants indicate that at low temperature phenol and aromatic intermediates are oxidized up to short-chain organic acids, while above 100 °C they are directly oxidized to CO_2 .

4. High temperature (120 °C) Fenton oxidation has proved to be a potential solution for treating wastewater from different industrial activities. However, due to the high initial COD, the use of physicochemical methods prior to the Fenton oxidation is recommended to reduce initial organic load of the wastewater. Among the processes studied, coagulation (FeCl_3)-adsorption (bentonite) treatment shows the best results. However, large amounts of sludge, which should be managed properly, are generated when bentonite is used as adsorbent. The combined treatment based on coagulation and adsorption followed by high temperature Fenton oxidation allows achieving the regionally established discharge limits for COD and ecotoxicity.

5. The kinetic modeling applied to the TOC evolution of industrial effluents is simplified so that the organic matter removal occurs throughout a partial oxidation of the starting compounds (TOC_A) to others intermediates (TOC_B) which were subsequently oxidized up to CO_2 .

6. The cost of the Fenton process is directly related to H_2O_2 requirements and sludge management. This is function of the initial organic load but it does not depend on the nature of the wastewater. The cost per kg of COD removed is between 1 and 1.8 € in all cases.

7. The treatment of industrial wastewater containing high initial COD ($>10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) by Fenton's reagent allows to reduce dramatically the organic load as well as to increase the biodegradability when pre-treatments are not effective. In these cases, the high amount of both, heat released during the oxidation and iron needed, recommends the distribution of the overall dose of H_2O_2 as a continuous feed to increase the efficiency of the process.

NOMENCLATURA



NOMENCLATURA

Abs	Absorbancia
AOX	Compuestos orgánicos halogenados
B	Compuestos fenólicos
B_{ox}	Compuestos fenólicos oxidados
CDEO	Electro-oxidación con un conductor de diamante
COD	Chemical Oxygen Demand
COT	Carbono Orgánico Total
COT_A	Carbono Orgánico Total A
COT_B	Carbono Orgánico Total B
COT_C	Carbono Orgánico Total C
DBO₅	Demanda Biológica de Oxígeno (5 días)
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DRXP	Difracción de Rayos X Policristal
EPA	Agencia para la protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos

FAS	Sulfato de amonio ferroso (sal de Mohr)
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
HRT	Tiempo de retención hidráulico
HTF	Fenton a alta temperatura
k	Constante de velocidad
IBR	Reactor biológico de biomasa inmovilizada
IR	Infrarrojo
LAS	Sulfonato de alquilbenceno lineal
MBBR	Reactor biológico de biomasa fija sobre lecho móvil
OMS	Organización Mundial de la Salud
PC	Polielectrolito catiónico
POAs	Procesos de oxidación avanzada
PFS	Sulfato férrico polimérico
PRTR	Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes
PT	Pre-tratamiento (coagulación-adsorción)
rpm	Revoluciones por minuto
SBR	Reactor biológico secuencial
SSVLM	Sólidos en suspensión volátiles del licor mezcla
SSVTM	Sólidos en suspensión totales del licor mezcla
T	Temperatura (°C, K)
TOC	Total Organic Carbon
t_R	Tiempo de reacción
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total
U.T.	Unidades de toxicidad

X	Conversión
VCO	Velocidad de consumo de oxígeno
VECO	Velocidad específica de consumo de oxígeno
ε	Eficiencia en el consumo de H ₂ O ₂
η	Eficacia en el consumo de H ₂ O ₂

BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

Acevedo-Sandoval, O., Ortiz-Hernández, E., Cruz-Sánchez, M., Cruz Chávez, E. (2004) El papel de óxidos de hierro en suelos. *TERRA Latinoamericana* 22(4), 485-497.

Aguilar, M. I., Sáez, J., Lloréns, M., Soler, A., Ortuño, J.F. (2002) Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación/floculación. Universidad de Murcia, Servicio de publicaciones, Murcia.

Ahmad, A. L., Sumathi, S., Hameed, B. H. (2005) Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. *Chem. Eng. J.* 108(1-2), 179-185.

Al-Hayek, N., Eymery, J. P., Dore, M. (1985) Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide. Structural study of iron/alumina and iron-copper/alumina catalysts by Moessbauer spectroscopy. *Water Res.* 19(5), 657-666.

APHA, AWWA, WPCF, (1992). *Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*. 19ª Edición. E.U.A.

Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53(1), 51-59.

Azbar, N., Yonar, T., Kestioglu, K. (2004) Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55(1), 35-43.

Babel, S. and Kurniawan, T. A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 97(1-3), 219-243.

Babuponnusami, A. and Muthukumar, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem. Eng. J.* (doi:10.1016/j.cej.2011.12.010).

Badawy, M. I. and Ali, M. E. M. (2006a) Fenton's peroxidation and coagulation processes for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. *J. Hazard. Mater.* 136(3), 961-966.

Badawy, M. I., Ghaly, M. Y., Gad-Allah, T. A. (2006b) Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *Desalination* 194(1-3), 166-175.

Barbusinski, K. and Filipek, K. (2001) Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater. *Pol. J. Environ. Stud.* 10(4), 207-212.

Barrault, J., Bouchoule, C., Tatibouët, J., Abdellaoui, M., Majesté, A., Louloudi, I., Papayannakos, N., Gangas, N. H. (2000) Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. In: Avelino Corma, Francisco V. Melo, Sagrario Mendioroz and José Luis G. Fierro (Ed.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 749-754.

Batista, J.A., Santos, F.N., Barros Jr., L.M., Schmidell, W., Macedo, G.R. (2005) Uso de la respirometría en la evaluación de la toxicidad del fenol en un lodo doméstico. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.

Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Rodriguez, J. J. (2007) Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *J. Hazard. Mater.* 143(1-2), 128-134.

Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodriguez, J. J. (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83(10), 1323-1338.

Bautista, P., Mohedano, A. F., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodriguez, J. J. (2010) Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Water Sci. Technol.* 61(6), 1631-1636.

Beltran De Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A. (2001) Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 45(1), 85-90.

Beltran De Heredia, J., Dominguez, J. R., Lopez, R. (2004) Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79(4), 407-412.

Benitez, F. J., Beltran-Heredia, J., Acero, J. L., Rubio, F. J. (2000) Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere* 41(8), 1271-1277.

Bernard, C., Colin, J. R., Anne, L. D. (1997) Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates : 2. Comparison of physico-chemical characteristics of landfill leachates with their toxicity determined with a battery of tests. *Chemosphere* 35(11), 2783-2796.

Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. L., Ross, A. B. (1985) Reactivity of perhydroxyl/superoxide radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14(4), 1041-1100.

BOCAM 269, 12 de noviembre de 1993. Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al Sistema Integral de Saneamiento.

BOE 157 de 2 de julio. Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control integrados de la contaminación.

BOE 176, de 24 de julio. Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.

BOE 162, de 7 de julio. Real Decreto 907/2007, de 6 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Planificación Hidrológica.

BOE 255, de 24 de octubre. Ley 26/2007, de 23 de octubre, de Responsabilidad Medioambiental.

Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. S., Peres, J. A. (2010) Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination* 263(1-3), 226-232.

Busca, G., Berardinelli, S., Resini, C., Arrighi, L. (2008) Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* 160(2-3), 265-288.

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B. (1988) Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17(2), 513-886.

Cañizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M. A., Sáez, C. (2007) Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere* 67(4), 832-838.

Cañizares, P., Paz, R., Sáez, C., Rodrigo, M. A. (2009) Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *J. Environ. Manage.* 90(1), 410-420.

Carrera J. (2008) Aguas continentales, Gestión de recursos hídricos, tratamiento y calidad del agua. Informes CSIC, D. Barceló (coord.), CSIC, Cap. 1.

Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J. M., Molina, R., Moreno, S. (2005) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. *Water Res.* 39(16), 3891-3899.

Catalkaya, E. C. and Kargi, F. (2007) Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 139(2), 244-253.

Cedergreen, N., Kamper, A., Streibig, J. C. (2006) Is prochloraz a potent synergist across aquatic species? A study on bacteria, daphnia, algae and higher plants. *Aquat. Toxicol.* 78(3), 243-252.

Chen, C., Huang, J., Chen, S. (1997) Assessment of the microbial toxicity test and its application for industrial wastewaters. *Water Sci. Technol.* 36(12, Water Quality Conservation in Asia), 375-382.

Chen, S., Sun, D., Chung, J. (2007) Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment. *J. Hazard. Mater.* 144(1-2), 577-584.

Chen, F., Li, Y., Guo, L., Zhang, J. (2009) Strategies comparison of eliminating the passivation of non-aromatic intermediates in degradation of Orange II by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. *J. Hazard. Mater.* 169(1-3), 711-718.

Christensen, H., Sehested, K., Corfitzen, H. (1982) Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *J. Phys. Chem.* 86(9), 1588-1590.

Clapp, R. M. (1991) Boilers and Ancillary Plant. British Electricity International Vol. 2.

Coelho, A., Castro, A. V., Dezotti, M., Sant'Anna, J., G.L. (2006) Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* 137(1), 178-184.

Cooman, K., Gajardo, M., Nieto, J., Bornhardt, C., Vidal, G. (2003) Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia* spp. *Environ. Toxicol.* 18(1), 45-51.

De Laat, J., Gallard, H., Ancelin, S., Legube, B. (1999) Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2/UV , $Fe(III)/UV$, $Fe(III)/H_2O_2/UV$ and $Fe(II)$ or $Fe(III)/H_2O_2$. *Chemosphere* 39(15), 2693-2706.

de Oliveira, I. S., Viana, L., Verona, C., Fallavena, V. L. V., Azevedo, C. M. N., Pires, M. (2007) Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.* 146(3), 564-568.

Demirci, Ş., ErdoĖan, B., Özcimder, R. (1998) Wastewater treatment at the petroleum refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and Turkish clays as coagulant aids. *Water Res.* 32(11), 3495-3499.

Deng, Y. (2007) Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 146(1-2), 334-340.

Dias-Machado, M., Madeira, L. M., Nogales, B., Nunes, O. C., Manaia, C. M. (2006) Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere* 64(3), 455-461.

DOCE L 135, de 30 de junio de 1991. Directiva del consejo 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.

DOCE L 327, de 22 de diciembre de 2000. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

Dogruel, S., Olmez-Hanci, T., Kartal, Z., Arslan-Alaton, I., Orhon, D. (2009) Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Res.* 43(16), 3974-3983.

Doherty, S., Guillard, C., Pichat, P. (1995) Kinetics and products of the photocatalytic degradation of morpholine (tetrahydro-2H-1,4-oxazine) in TiO₂ aqueous suspensions. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* 91(12), 1853-1859.

Domenech, X., Jardim, W. F., Litter M. I. (2001) Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. M. A. Blesa (ed.), Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Digital Graphic, La Plata, Argentina. Capítulo 1, 1-24.

Dudeney, A. W. L. and Tarasova, I. I. (1998) Photochemical decomposition of trisoxalatoiron (III): A hydrometallurgical application of daylight. *Hydrometallurgy* 47(2-3), 243-257.

Duesterberg, C. K. and Waite, T. D. (2007) Kinetic Modeling of the Oxidation of p-Hydroxybenzoic Acid by Fenton's Reagent: Implications of the Role of Quinones in the Redox Cycling of Iron. *Environ. Sci. Technol.* 41(11), 4103-4110.

Durán-Moreno, A., García-González, S. A., Gutiérrez-Lara, M. R., Rigas, F., Ramírez-Zamora, R. M. (2011) Assessment of Fenton's reagent and ozonation as pre-treatments for increasing the biodegradability of aqueous diethanolamine solutions from an oil refinery gas sweetening process. *J. Hazard. Mater.* 186(2-3), 1652-1659.

Eisenberg, G. M. (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 15, 327-328.

El-Gohary, F. A., Badawy, M. I., El-Khateeb, M. A., El-Kalliny, A. S. (2009) Integrated treatment of olive mill wastewater (OMW) by the combination of Fenton's reaction and anaerobic treatment. *J. Hazard. Mater.* 162(2-3), 1536-1541.

EPA Priority pollutants and toxic pollutants. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), www.epa.gov.

Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 36(4), 1034-1042.

Fenton, H. J. H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* 65, 899-910.

Fernández-Alba, A. R., Hernando Guil, M. D., López, G. D., Chisti, Y. (2002) Comparative evaluation of the effects of pesticides in acute toxicity luminescence bioassays. *Anal. Chim. Acta* 451(2), 195-202.

Fiege, H., Voges, H.-W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., Fujita, Y., Buysch, H.-J., Garbe, D. and Paulus, W. (2000) Phenol Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Flaherty, K. A. J. and Huang, C. P. (1994) Batch and continuous flow applications of Fenton's reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters. *Chem. Oxid.* 3, 112-133.

Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., Yamasmit, N. (2004) Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochem. Eng. J.* 21(3), 213-220.

Gecol, H., Scamehorn, J. F., Christian, S. D., Grady, B. P., Riddell, F. (2001) Use of surfactants to remove water based inks from plastic films. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* 189(1-3), 55-64.

Georgaki, I., Dudeney, A. W. L., Monhemius, A. J. (2004) Characterization of iron-rich sludge: correlations between reactivity, density and structure. *Miner. Eng.* 17(2), 305-316.

Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D. (2006) Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *J. Hazard. Mater.* 133(1-3), 135-142.

Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Sci. Eng.* 9(4), 335-352.

Gomec, C. Y., Erdim, E., Turan, I., Aydin, A. F., Ozturk, I. (2007) Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent. *J. Environ. Sci. Health, Part B* 42(6), 741-747.

González-Muñoz, M. J., Luque, S., Álvarez, J. R., Coca, J. (2003) Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *J. Membr. Sci.* 213(1-2), 181-193.

Guedes, A. M. F. M., Madeira, L. M. P., Boaventura, R. A. R., Costa, C. A. V. (2003) Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Res.* 37(13), 3061-3069.

Hancock, F. E. (1999) Catalytic strategies for industrial water re-use. *Catal. Today* 53(1), 3-9.

Höfl, C., Sigl, G., Specht, O., Wurdack, I., Wabner, D. (1997) Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: A

comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Water Sci. Technol.* 35(4), 257-264.

Jayson, G. G., Keene, J. P., Stirling, D. A., Swallow, A. J. (1969) Pulse radiolysis study of some unstable complexes of iron. *Trans. Faraday Soc.* 65(9), 2453-2464.

Jones, C. W. (1999) Applications of hydrogen peroxide and derivatives. Royal Society of Chemistry.

Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B. (2009) Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.* 163(2-3), 550-554.

Kang, Y. W., Cho, M., Hwang, K. (1999) Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Res.* 33(5), 1247-1251.

Kang, Y. W. and Hwang, K. (2000) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.* 34(10), 2786-2790.

Karimi, S., Abdulkhani, A., Ghazali, A. H. B., Ahmadun, F., Karimi, A. (2009) Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction. *Desalination* 249(2), 870-877.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D. (2009) Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35(2), 402-417.

Kochany, J. and Lipczynska-Kochany, E. (2009) Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 166(1), 248-254.

Köck, M., Farré, M., Martínez, E., Gajda-Schranz, K., Ginebreda, A., Navarro, A., Alda, M. L. d., Barceló, D. (2010) Integrated ecotoxicological and chemical

approach for the assessment of pesticide pollution in the Ebro River delta (Spain). *J. Hydrol.* 383(1-2), 73-82.

Kulik, N., Trapido, M., Goi, A., Veressinina, Y., Munter, R. (2008) Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere* 70(8), 1525-1531.

Kwan, C. Y. and Chu, W. (2007) The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere* 67(8), 1601-1611.

Li, W., Zhou, Q., Hua, T. (2010) Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. *Int. J. Chem. Eng.*

Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Claudio Di Pinto, A. (2004) Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere* 54(7), 1005-1010.

Lucas, M. S. and Peres, J. A. (2009) Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 168(2-3), 1253-1259.

Ma, J., Ma, W., Song, W., Chen, C., Tang, Y., Zhao, J., Huang, Y., Xu, Y., Ling, Z. (2006) Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. *Environ. Sci. Technol.* 40(2), 618-624.

Ma, X. and Xia, H. (2009) Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *J. Hazard. Mater.* 162(1), 386-390.

Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., Datta, S. (2010) Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 180(1-3), 204-211.

Mantzavinos, D. and Kalogerakis, N. (2005) Treatment of olive mill effluents: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview. *Environ. Int.* 31(2), 289-295.

Mantzavinos, D. and Psillakis, E. (2004) Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79(5), 431-454.

Martínez, E. and López, G. (2004) Proceso Fenton intensificado para la destrucción de contaminantes orgánicos. Congreso Argentino de Saneamiento y Medio Ambiente.

Melero, J. A., Martínez, F., Botas, J. A., Molina, R., Pariente, M. I. (2009) Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.* 43(16), 4010-4018.

Mendonça, E., Picado, A., Silva, L., Anselmo, A. M. (2007) Ecotoxicological evaluation of cork-boiling wastewaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66(3), 384-390.

Meriç, S., Selçuk, H., Belgiorno, V. (2005) Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. *Water Res.* 39(6), 1147-1153.

Mert, B., Yonar, T., Yalili Kiliç, M., Kestioğlu, K. (2010) Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *J. Hazard. Mater.* 174(1-3), 122-128.

Metcalf & Eddy (1985) inc. Ingeniería de aguas residuales, McGraw-Hill, Madrid.

Mijangos, F., Varona, F., Villota, N. (2006) Changes in solution color during phenol oxidation by Fenton reagent. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), 5538-5543.

Mohanty, N. R. and Wei, I. W. (1993) Oxidation of 2,4-dinitrotoluene using Fenton's reagent: reaction mechanisms and their practical applications. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10(2), 171-183.

Molina, C. B., Casas, J. A., Zazo, J. A., Rodríguez, J. J. (2006) A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chem. Eng. J.* 118(1-2), 29-35.

Muñoz, M., de Pedro, Z. M., Casas, J. A., Rodríguez, J. J. (2011) Assessment of generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *J. Hazard. Mater.* 190(1-3), 993-1000.

Neyens, E. and Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98(1-3), 33-50.

Oliver, J. M. (1999) Oxidación química para depurar aguas residuales industriales. *Ing. Qca.* 301, 373.

Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Perez-Estrada, L. A. (2007) Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant. *Water Sci. Technol.* 55(12, Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment IV), 229-235.

Orupold, K., Masirin, A., Tenno, T. (2001) Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by respirometry. *Chemosphere* 44(5), 1273-1280.

Osano, O., Admiraal, W., Klamer, H. J. C., Pastor, D., Bleeker, E. A. J. (2002) Comparative toxic and genotoxic effects of chloroacetanilides, formamidines and their degradation products on *Vibrio fischeri* and *Chironomus riparius*. *Environ. Pollut.* 119(2), 195-202.

Padoley, K. V., Mudliar, S. N., Banerjee, S. K., Deshmukh, S. C., Pandey, R. A. (2011) Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological

treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. *Chem. Eng. J.* 166(1), 1-9.

Paixao, S. M., Mendonca, E., Picado, A., Anselmo, A. M. (1999) Acute toxicity evaluation of olive oil mill wastewaters: a comparative study of three aquatic organisms. *Environ. Toxicol.* 14(2), 263-269.

Pala, A. and Tokat, E. (2002) Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Res.* 36(11), 2920-2925.

Papadopoulos, A. E., Fatta, D., Loizidou, M. (2007) Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. *J. Hazard. Mater.* 146(3), 558-563.

Paraskeva, P. and Diamadopoulos, E. (2006) Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81(9), 1475-1485.

Perdigon-Melon, J. A., Carbajo, J. B., Petre, A. L., Rosal, R., Garcia-Calvo, E. (2010) Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.* 181(1-3), 127-132.

Peres, J. A., Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J. R. (2004) Integrated Fenton's reagent—coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 107(3), 115-121.

Pérez, M., Torrades, F., Domènech, X., Peral, J. (2002a) Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Res.* 36(11), 2703-2710.

Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J. A., Domènech, X., Peral, J. (2002b) Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Appl. Catal., B* 36(1), 63-74.

Pérez, M., Torrades, F., Domenech, X., Peral, J. (2002c) Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: an economic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77(5), 525-532.

Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36(1), 1-84.

Pignatello, J. J. (1992) Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26(5), 944-951.

Poerschmann, J. and Trommler, U. (2009) Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent—Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation. *J. Chromatogr. A* 1216(29), 5570-5579.

Primo, O., Rueda, A., Rivero, M. J., Ortiz, I. (2008) An integrated process, fenton reaction-ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: pilot plant operation and analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(3), 946-952.

Quintanilla, M. A. Oxidación húmeda de fenol con catalizadores de cobre, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (2004).

Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, PRTR-España, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. www.prtr-es.es/informes.

Ren, S. (2004) Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments. *Environ. Int.* 30, 1151-1164.

Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J. Hazard. Mater.* 150(3), 468-493.

Rey, A. Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2010).

Ricco, G., Tomei, M.C., Ramadori, R., Laera, G. (2004) Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox ®. *Water Res.* 38, 2103-2110

Rivas, F. J., Beltrán, F., Carvalho, F., Acedo, B., Gimeno, O. (2004) Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 116(1-2), 95-102.

Rivas, F. J., Beltran, F. J., Gimeno, O., Frades, J. (2001) Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent. *J. Agric. Food Chem.* 49(4), 1873-1880.

Rivela, B., Mendez, R., Bornhardt, C., Vidal, G. (2004) Towards a cleaner production in developing countries: A case study in a Chilean tannery. *Waste Manage. Res.* 22(3), 131-141.

Rizzo, L., Lofrano, G., Grassi, M., Belgiorno, V. (2008) Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.* 63(3), 648-653.

Rodrigues, C. S. D., Madeira, L. M., Boaventura, R. A. R. (2009) Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *J. Hazard. Mater.* 172(2-3), 1551-1559.

Rothschild, W. G. and Allen, A. O. (1958) The radiolysis of ferrous sulfate solutions. III. Air-free solutions at higher pH. *Radiat. Res.* 8, 101-110.

Rush, J. D. and Bielski, B. H. J. (1985) Pulse radiolytic studies of the reaction of perhydroxyl/superoxide O_2^- with iron(II)/iron(III) ions. The reactivity of HO_2/O_2^- with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.* 89(23), 5062-5066.

San Sebastián Martínez, N., Fernández, J. F., Segura, X. F., Ferrer, A. S. (2003) Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 101(3), 315-322.

Santos, A., Yustos, P., Durbán, B., García-Ochoa, F. (2001) Oxidation of phenol in aqueous solution with copper catalyts. *Catal. Today* 66(2-4), 511-517.

Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F. (2007) Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *J. Hazard. Mater.* 146(3), 595-601.

Schrank, S. G., José, H. J., Moreira, R. F., Schröder, H. F. (2005) Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* 60(5), 644-655.

Sedlak, D. L. and Hoigné, J. (1993) The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmos. Environ. A-Gen.* 27(14), 2173-2185.

Sehested, K., Bjergbakke, E., Rasmussen, O. L., Fricke, H. (1969) Reactions of hydrogen sesquioxide H₂O₃ in the pulse-irradiated Fe(II)-O₂ system. *J. Chem. Phys.* 51(8), 3159-3166.

Shang, N., Yu, Y., Ma, H. (2002) Variation of toxicity during the ozonation of monochlorophenolic solutions. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* A37(2), 261-271.

Sievers, M. (2011) 4.13-Advanced Oxidation Processes. In: Editor-in-Chief: Peter Wilderer (Ed.), *Treatise on Water Science*, Elsevier, Oxford, 377-408.

Simunovic, M., Kusic, H., Koprivanac, N., Bozic, A. L. (2011) Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process: Part II. The development of mechanistic model. *Chem. Eng. J.* 173(2), 280-289.

Smith, R. M.; Martell, A. E. (1976) *Critical Stability Constants*; Plenum Press: New York Vol. 2-3 *Inorganic Complexes/Other Organic Ligands*.

Söylemez, T. and von Sonntag, C. (1980) Hydroxyl radical-induced oligomerization of ethylene in deoxygenated aqueous solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 391-394.

Stuglik, Z. and Zagorski, Z. P. (1981) Pulse radiolysis of neutral iron (II) solutions: oxidation of ferrous ions by hydroxyl radicals. *Radiat. Phys. Chem.* 17(4), 229-233.

Sun, Y. and Pignatello, J. J. (1993) Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron(3+)/hydrogen peroxide and iron(3+)/hydrogen peroxide/UV. *J. Agric. Food Chem.* 41(7), 1139-1142.

Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S. N. (2001) A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton's reagent. *Water Res.* 35(9), 2129-2136.

Talinli, I. and Anderson, G. K. (1992) Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Res.* 26(1), 107-110.

Tambosi, J. L., Di Domenico, M., Schirmer, W. N., Jose, H. J., Moreira, R. d. F. P. M. (2006) Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81(8), 1426-1432.

Tantak, N. P. and Chaudhari, S. (2006) Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *J. Hazard. Mater.* 136(3), 698-705.

Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S. S., Balta, T. H., Ceribasi, I. H., Sanin, F. D., Dilek, F. B., Yetis, U. (2006) Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mater.* 136(2), 258-265.

Tomei, M. C., Annesini, M. C., Luberti, R., Cento, G., Senia, A. (2003) Kinetics of 4-nitrophenol biodegradation in a sequencing batch reactor. *Water Res.* 37, 3803–3814.

Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H. D., Peral, J. (2003) Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere* 53(10), 1211-1220.

Vidal, G., Nieto, J., Mansilla, H. D., Bornhardt, C. (2004) Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Sci. Technol.* 49(4), (Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment III), 287-292.

Vilar, V. J. P., Maldonado, M. I., Oller, I., Malato, S., Boaventura, R. A. R. (2009) Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Res.* 43(16), 4050-4062.

von Sonntag, C. (2006) *Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer.

Walling, C. (1975) Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.* 8(4), 125-131.

Wang, X., Song, Y., Mai, J. (2008a) Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *J. Hazard. Mater.* 160(2-3), 344-348.

Wang, X., Zeng, G., Zhu, J. (2008b) Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.* 153(1-2), 810-816.

Xing, Z. and Sun, D. (2009) Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *J. Hazard. Mater.* 168(2-3), 1264-1268.

Yoong, E.T., Lant, P.A., Greenfield, P.F. (1999) In situ respirometry in an SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Water Res.* 34, 239-245

Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J. A., Mantzavinos, D., Maldonado, M. I., Malato, S. (2009) Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Appl. Catal., B* 88(3-4), 448-454.

Zazo, J. A., Oxidación de Fenol de Aguas Residuales mediante $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Carbón Activo}$, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2004).

Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Rodríguez, J. J. (2005) Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environ. Sci. Technol.* 39(23), 9295-9302.

Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Rodríguez, J. J. (2006) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Appl. Catal., B* 65(3-4), 261-268.

Zazo, J. A., Casas, J. A., Molina, C. B., Quintanilla, A., Rodríguez, J. J. (2007) Evolution of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water. *Environ. Sci. Technol.* 41(20), 7164-7170.

Zazo, J. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F., Rodríguez, J. J. (2009) Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. *Water Res.* 43(16), 4063-4069.

Zazo, J. A.; Pliego, G.; Blasco, S.; Casas, J. A.; Rodriguez, J. J. (2011) Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2, 866-870.

Zhang, H., Choi, H. J., Huang, C. (2005) Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 125(1-3), 166-174.

ANEXO



Tabla A.1. Resumen de la aplicación del proceso Fenton al tratamiento de aguas residuales industriales. Se incluyen los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral.

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 2.395 y 4.255 mg/L	T = 25-50 °C	\bar{X}_{DQO} = 69%	Bautista et al.
Cosmética	COT = 705 y 1.090 mg/L	pH = 3	\bar{X}_{COT} = 45-60%	(2007)
	DBO ₅ /DQO = 0,133 y 0,169	H ₂ O ₂ /DQO = 2,12 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 42-74 (molar)		
		t _{reacción} = 4h		
		V _{reacción} = 0,05 L		
	DQO = 4.150 mg/L	<i>Coagulación:</i>	<i>Coagulación:</i>	Perdigón-Melón et al.
	COT = 1.220 mg/L	pH = 8	\bar{X}_{DQO} = 84%	(2010)
	DBO ₅ /DQO = 0,003	FeSO ₄ = 2.290 mg/L	\bar{X}_{COT} = 84%	
	Compuestos fenólicos = 21 mg/L	Ca(OH) ₂ = 1.230 mg/L	$\bar{X}_{Fenoles}$ = 14%	
	Ecotoxicidad = 200 equitox/m ³	V = 0,4 L	$\bar{X}_{Ecotox.}$ = 99%	
		<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	
		T = 25 °C	\bar{X}_{COT} = 80%	
		pH = 2,7	$\bar{X}_{Fenoles}$ = 99,5%	
		H ₂ O ₂ /DQO = 2,94 (w/w)	$\bar{X}_{Ecotox.}$ ≈ 100%	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 18,6 (molar)		
		t _{reacción} = 4h		
		V _{reacción} = 0,1 L		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 14.955 mg/L	<i>Coagulación-Adsorción:</i>	<i>Coagulación-Adsorción:</i>	Este trabajo
Cosmética	COT = 4.042 mg/L	FeCl ₃ = 500 mg/L	X _{DQO} = 65,2%	
	Ecotoxicidad = 79 equitox/m ³	Bentonita = 1.000 mg/L	X _{COT} = 65,6%	
	pH = 5,41	V = 1 L	X _{Ecotox.} = 73,4%	
		<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	
		T = 120°C	X _{DQO} = 68,3%	
		pH = 3,0	X _{COT} = 66%	
		H ₂ O ₂ /DQO = 2,12 (w/w)	X _{Ecotox.} = 80,9%	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 167,6 (molar)	<i>Coag.-Ads. + Fenton:</i>	
		t _{reacción} = 4 h	X _{DQO} = 89,6%	
		V _{reacción} = 0,5 L	X _{COT} = 89%	
			X _{Ecotox.} = 94,9%	
Química:	DQO = 233,8 mg/L	T = No disponible	X _{DQO} = 58,7-87,1%	Barbusinski
Producción	DBO ₅ /DQO = 0,13	pH = 3-3,5	X _{Organocl.} > 90%	y Filipek
de	Organoclorados = 16-57 µg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 0 (w/w)	X _{Organof.} = 97-100%	(2001)
pesticidas	Organofosforados = 140-158 µg/L	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 3-5 (molar)		
		t _{reacción} = 2 h		
		V _{reacción} = 2 L		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 33.700 mg/L	<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	Chen et al.
Producción de	DBO ₅ /DQO = 0,18	T = Ambiente	X _{DQO} = 64,4%	(2007)
pesticidas	Fósforo orgánico (FO) = 2040 mg/L	pH = 3,2	DBO ₅ /DQO = 0,47	
	Fósforo total (FT) = 2120 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 0,098 (w/w)	<i>Fenton+Coagulación:</i>	
	pH = 1,5-2,5	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 2,42 (molar)	X _{DQO} = 72,4%	
		T = Ambiente	X _{FO} = 98,1%	
		t _{reacción} = 2 h	X _{FT} = 56,6%	
		V _{reacción} = 1 L	<i>Biológica:</i>	
		<i>Coagulación:</i>	X _{DQO} = 85%	
		pH = 7,5		
		Ca(OH) ₂ = 3,2 g/L		
		<i>Biológica:</i>		
		DQO _{Entrada (dH1:5)} = 3.000 mg/L		
		Reactor MBBR		
		HRT = 24 h		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 52.280 mg/L	<i>Coagulación-Adsorción:</i>	<i>Coagulación-Adsorción:</i>	Este trabajo
Producción	COT = 14.648 mg/L	FeCl ₃ = 500 mg/L	X _{DQO} = 86%	
de	Ecotoxicidad = 1483 equitox/m ³	Bentonita = 4.000 mg/L	X _{COT} = 85%	
pesticidas	pH = 5,83	V = 1 L	X _{Ecotox.} = 98,3%	
		<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	
		T = 120°C	X _{DQO} = 74,1%	
		pH = 3,0	X _{COT} = 59,4%	
		H ₂ O ₂ /DQO = 2,12 (w/w)	X _{Ecotox.} = 45,8%	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 225,9 (molar)	<i>Coag.-Ads. + Fenton:</i>	
		t _{reacción} = 4 h	X _{DQO} = 96,7%	
		V _{reacción} = 0,5 L	X _{COT} = 94,2%	
			X _{Ecotox.} = 99,1%	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:		<i>Fenton</i>	<i>Fenton</i>	Padoley et al.
Fabricación de piridina	DQO = 65.000 mg/L DBO ₅ = 2.416 mg/L DBO ₅ /DQO = 0,037 [Piridina] = 1.700 mg/L pH = 9,95	T = No disponible pH = 3 H ₂ O ₂ /DQO = 0,014 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 0,48 (molar) t _{reacción} = 3 h V _{reacción} = 1 L <i>Biológico:</i>	X _{DQO} = 66% X _{Piridina} = 62% <i>Fenton + Biológico:</i> X _{DQO} = 94% X _{Piridina} = 94%	(2011)
Fabricación de 3-cianopiridina	DQO = 25.000 mg/L DBO ₅ = 3.125 mg/L DBO ₅ /DQO = 0,125 [3-Cianopiridina] = 725 mg/L pH = 9,43	<i>Fenton:</i> T = No disponible pH = 3 H ₂ O ₂ /DQO = 0,024 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 0,40 (molar) t _{reacción} = 2,5h V _{reacción} = 1 L <i>Biológico:</i>	<i>Fenton:</i> X _{DQO} = 84% X _{3-Cianopiridina} = 60% <i>Fenton + Biológico:</i> X _{DQO} = 99% X _{3-Cianopiridina} > 99%	
		Bacterias <i>Pseudomonas</i> sp.		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 4.350-5.200 mg/L	<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	Ma y Xia (2009)
Fabricación de tintas	SS = 195 mg/L pH = 7	T = No disponible pH = 4 $H_2O_2/DQO = 0,01$ (w/w) $H_2O_2/Fe^{2+} = 3,23$ (molar) $t_{reacción} = 30$ min $V_{reacción} = 1$ L	$X_{DQO} = 92,4\%$ $X_{Color} = 86,4\%$ $X_{SS} = 45,6\%$ <i>Coagulación:</i> $X_{DQO} = 13,6\%$ $X_{Color} = 13,0\%$ $X_{SS} = 76,4\%$	
		<i>Coagulación:</i> pH = 8 PAC = 700 mg/L $FeSO_4 = 300$ mg/L t = 0,5 h V = 1 L	<i>Fenton + Coagulación:</i> $X_{DQO} = 93,4\%$ $X_{Color} = 100\%$ $X_{SS} = 87,2\%$	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 37.234 mg/L	<i>Coagulación-Adsorción:</i>	<i>Coagulación-Adsorción:</i>	Este trabajo
Fabricación de tintas	COT = 11.580 mg/L Ecotoxicidad = 54 equitox/m ³ pH = 7,49	FeCl ₃ = 500 mg/L Bentonita = 4.000 mg/L V = 1 L <i>Fenton:</i> T = 120 °C pH = 3,0 H ₂ O ₂ /DQO = 2,12 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 166,4 (molar) t _{reacción} = 4 h V _{reacción} = 0,5 L	X _{DQO} = 86,2% X _{COT} = 89,9% X _{Ecotox.} = 63% <i>Fenton:</i> X _{DQO} = 65,7% X _{COT} = 57,4% X _{Ecotox.} = 70% <i>Coag.-Ads. + Fenton:</i> X _{DQO} = 95,5% X _{COT} = 95,9% X _{Ecotox.} = 88,9%	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 1.500 mg/L	<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	Wang et al.
Fabricación de detergentes	LAS = 490 mg/L	T = 25 °C	$\bar{X}_{DQO} = 84\%$	(2008a)
		pH = 8	$\bar{X}_{LAS} = 95\%$	
		$H_2O_2/DQO = 0,08$ (w/w)	<i>Biológica:</i>	
		$H_2O_2/Fe^{2+} = 0,32$ (molar)	$\bar{X}_{DQO} > 56\%$	
		$t_{reacción} = 40$ min	$\bar{X}_{LAS} > 78\%$	
		<i>Biológico:</i>	<i>Fenton + Biológica:</i>	
		Reactor IBR	$\bar{X}_{DQO} > 93\%$	
		HRT = 20 h	$\bar{X}_{LAS} > 99\%$	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 80.750 mg/L	T = 20-30 °C	<i>Fenton:</i>	de Oliveira et al.
Fabricación	COT = 33.600 mg/L	pH = 3	$\bar{X}_{DQO} = 75\%$	(2007)
de	pH = 2	H ₂ O ₂ /DQO = 0,13 (w/w)	$\bar{X}_{COT} = 62\%$	
resinas		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 19,8 (molar)	<i>foto-Fenton solar:</i>	
alquídicas		V _{reacción} = 0,2 L	$\bar{X}_{DQO} = 99,5\%$	
			$\bar{X}_{COT} = 99,1\%$	
			<i>foto-Fenton artificial:</i>	
			$\bar{X}_{DQO} = 81,8\%$	
			$\bar{X}_{COT} = 70,8\%$	
Química:	DQO _{diluida 1/300} = 1.000 mg/L	T = Ambiente	$\bar{X}_{DQO} = 70\%$	Durán-Moreno et al.
Refinería	pH = 12	pH = 2,8		(2011)
de		H ₂ O ₂ /DQO = 10 (w/w)		
aceite		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 16,3 (molar)		
		t _{reacción} = 5 h		
		V _{reacción} = 2 L		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 850-1.020 mg/L	<i>Discontinuo:</i>	<i>Discontinuo:</i>	Coelho et al.
Refinería	COT = 300-440 mg/L	<u>Fenton:</u>	<u>Fenton:</u>	(2006)
de	pH = 8,0-8,2	T = 25 °C	X _{COT} = 26%	
petróleo		pH = 8	<u>Fenton + foto-Fenton:</u>	
		H ₂ O ₂ /DQO = 3,92-4,7 (w/w)	X _{COT} = 87%	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 81 (molar)	<i>Continuo:</i>	
		t _{reacción} = 0,5 h	<u>Fenton + foto-Fenton:</u>	
		V _{reacción} = 0,1 L	X _{COT} = 75%	
		<u>Foto-Fenton:</u>		
		Radiación UV (250 W)		
		<i>Continuo:</i>		
		<u>Fenton:</u>		
		T = 25 °C		
		pH = 8		
		H ₂ O ₂ /DQO = 3,92-4,7 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 81 (molar)		
		V _{reacción} = 0,4 L		
		<u>Foto-Fenton:</u>		
		Lámpara germicida (15 W)		
		V _{reacción} = 1,6 L		
		HRT _{global} = 1,5 h		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 362.000 mg/L	T = 40 °C	\bar{X}_{DQO} = 56,4%	San Sebastián et al.
Farmacéutica	DBO ₅ = 2.900 mg/L	pH = 4		(2003)
	pH = 5,32	H ₂ O ₂ /DQO = 0,28 (w/w)		
	Toxicidad = 57 equitox/m ³	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 10 (molar)		
		t _{reacción} = 1,5 h		
		V _{reacción} = 0,1 L		
	Tres aguas residuales:	Fenton-líee:	Fenton-líee + Coagulación:	Kulik et al.
	<i>Efluente I</i>	T = Ambiente	Efluente I:	(2008)
	DQO = 4.000 mg/L	Sin modificación de pH	X _{DQO} = 87%	
	DBO ₇ = 1.330 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 2 (w/w)	X _{DBO7} = 79%	
	pH = 5,35	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 10 (molar)	Efluente II:	
	<i>Efluente II</i>	t _{reacción} = 2 h	X _{DQO} = 94%	
	DQO = 5.400 mg/L	V _{reacción} = 0,2 L	X _{DBO7} = 92%	
	DBO ₇ = 2.420 mg/L	Coagulación con lima:	Efluente III:	
	pH = 6,65	pH > 9	X _{DQO} = 96%	
	<i>Efluente III</i>	CaO = 500 mg/L	X _{DBO7} = 95%	
	DQO = 13.130 mg/L			
	DBO ₇ = 7.090 mg/L			
	pH = 6,20			

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 3.279 mg/L	<i>Coagulación con PFS:</i>	<i>Coagulación con PFS:</i>	Xing y Sun (2009)
Farmacéutica	Color = 3.000 (tiempos) pH = 3-4	pH = 3-4 PFS = 200 mg/L <i>Fenton-sedimentación:</i> T = Ambiente pH = 4 $H_2O_2/DQO = 0,046$ (w/w) $H_2O_2/Fe^{2+} = 2$ (molar) $t_{reacción} = 1$ h $V_{reacción} = 1$ L $t_{sedimentación} = 0,5$ h	$X_{DQO} = 72,4\%$ $X_{Color} = 66,6\%$ $X_{SS} = 74,9\%$ <i>Fenton:</i> $X_{DQO} = 80,4\%$ $X_{Color} = 80\%$ $X_{SS} = 58,4\%$ <i>Sedimentación:</i> $X_{DQO} = 43\%$ $X_{Color} = 60\%$ $X_{SS} = 27,1\%$ <i>Global:</i> $X_{DQO} = 96,9\%$ $X_{Color} = 97,3\%$ $X_{SS} = 86,7\%$	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Química:	DQO = 35.000-40.000 mg/L	<i>Escala industrial:</i>	<i>Fenton:</i>	Tekin et al.
Farmacéutica	DBO ₅ /DQO = 0,06	Fenton: T = Ambiente pH = 3,5 H ₂ O ₂ /DQO = 0,26-0,29 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 150 (molar) V _{reacción} = 2 m ³	X _{DQO} = 45-50% DBO ₅ /DQO = 0,18-0,3 <i>Fenton + Biológico:</i> X _{DQO} = 98% X _{DBO} = 98%	(2006)
		Biológico SBR: t _{reacción} = 24 h/ciclo V _{reacción} = 8 m ³		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Procesado	DQO _{diluida 1:2} = 16.797 mg/L	<i>Fenton</i> :	<i>Fenton</i> + <i>Biología</i> :	Vidal et al.
del	DBO ₅ /DQO = 0,32	T = No disponible	X _{DQO} = 90%	(2004)
cuero	pH = 12	pH = No disponible		
		H ₂ O ₂ /DQO = 9 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 4 (molar)		
		t _{reacción} = 0,25 h		
		V _{reacción} = 1 L		
		<i>Biología</i> :		
		Reactor aerobio		
		HRT = 24 h		
	DQO = 130 mg/L	T = No disponible	X _{DQO} = 80,7%	Schrank et al.
	COT = 45 mg/L	pH = 3,5	X _{COT} = 55,6%	(2005)
		H ₂ O ₂ /DQO = 3,85 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 8,09 (molar)		
		t _{reacción} = 2 h		
		V _{reacción} = 2 L		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Procesado	DQO = 2.533 mg/L	<u>Fenton:</u>	<u>Fenton:</u>	Mandal et al.
del	DBO ₅ /DQO = 0,39	T = 30 °C	X _{BQO} = 69%	(2010)
cuero	pH = 7,9-9,2	pH = 3,5	<u>Biológico:</u>	
		H ₂ O ₂ /DQO = 118,05 (w/w)	X _{BQO} = 77%	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 149,63 (molar)	<u>Fenton + Biológico:</u>	
		t _{reacción} = 0,5 h	X _{BQO} = 93%	
		V _{reacción} = 0,1 L		
		<u>Fenton + Biológico:</u>		
		<u>Fenton:</u>		
		T = 30 °C		
		pH = 3,5		
		H ₂ O ₂ /DQO = 43,8 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 149,63 (molar)		
		t _{reacción} = 0,5 h		
		V _{reacción} = 0,1 L		
		<u>Biológico:</u>		
		Reactor aerobio		
		Bacterias <i>T.ferrooxidans</i>		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Procesado	DQO = 5.000 mg/L	T = 30 °C	X _{DQO} = 87,3%	Guedes et al.
del	DBO ₅ = 1.340 mg/L	pH = 3,2	X _{DBO5} = 70,2%	(2003)
corcho	COT = 1.505 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 2,12 (w/w)	X _{COT} = 66,4%	
	pH = 4,3	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 8,19 (molar)		
		V _{reacción} = 0,75 L		
	DQO = 3.500-3.900 mg/L	T = 30 °C	X _{DQO} = 17-79%	Beltrán De Heredia
	DBO ₅ = 695-800 mg/L	pH = 3,5		et al. (2004)
	pH = 4,8-5	H ₂ O ₂ /DQO = 0,08-0,43 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1-200 (molar)		
		V _{reacción} = 0,5 L		
	DQO = 4.250 mg/L	<i>Fenton:</i>	<i>Global:</i>	Peres et al.
	DBO ₅ = 802 mg/L	T = 35 °C	X _{DQO} = 74%	(2004)
	Fenoles totales = 994 mg/L	pH = No disponible	X _{Fenoles} = 99%	
	Aromáticos _{di. 1/25} (254nm) = 2,16 UA	H ₂ O ₂ /DQO = 4 (w/w)	X _{Aromáticos} = 98%	
	pH = 5,02	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 81,1 (molar)		
		t _{reacción} = 5 h		
		V _{reacción} = 0,25 L		
		<i>Coagulación:</i>		
		pH = 8 con Ca(OH) ₂		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Procesado	DQO = 1.300-4.600 mg/L	<i>Fenton</i>	<i>Fenton</i> + <i>Biología</i> :	Dias-Machado et al.
<i>del</i>	DBO ₅ = 490-735 mg/L	T = 30 °C	X _{COF} = 92%	(2006)
<i>corcho</i>	COT = 1.220-2.000 mg/L	pH = 3,5		
	pH = 4,7-5,7	H ₂ O ₂ /DQO = 1,09-2,17 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 8 (molar)		
		t _{reacción} = 0,5 h		
		V _{reacción} = 1 L		
		<i>Biología</i>		
		Aerobio. Cultivo de bacterias mesófilas y termófilas		
Productora de	DQO diluida 1:10 = 14.650 mg/L	T = 50 °C	X _{DQO} = 85%	Rivas et al.
<i>aceituna y</i>		pH = 2,8		(2001)
<i>aceite de oliva</i>		H ₂ O ₂ /DQO = 2,32 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 100 (molar)		
		t _{reacción} = 8h		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Productora de aceituna y aceite de oliva	DQO = 128.000 mg/L pH = 4,8	T = 25 °C pH = 2-4 H ₂ O ₂ /DQO = 0,126 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ⁰ = 1,31 (molar) t _{reacción} = 24 h V _{reacción} = 0,5 L	X _{DQO} ≈ 50%	Kallel et al. (2009)
	DQO diluida 1,30 = 2.000 mg/L	T = 30 °C pH = 3,5 H ₂ O ₂ /DQO = 1,75 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 15 (molar) V _{reacción} = 1 L	X _{DQO} = 70%	Lucas y Peres (2009)
	DQO = 3.000 mg/L COT = 840 mg/L pH = 6	T = 25 °C pH = 3 H ₂ O ₂ /DQO = 9 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 652 (molar) V _{reacción} = 0,1 L	X _{DQO} = 70% X _{COT} = 76%	Cañizares et al. (2007)

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Productora de aceituna y aceite de oliva	DQO = 29.300 mg/L Compuestos fenólicos = 2.500 mg/L SS = 52.700 mg/L	T = No disponible pH = No disponible H ₂ O ₂ /DQO = 0,17 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 3,23 (molar) PC = 230 mg/L t _{reacción} = 8 h	X _{DQO} = 61,4% X _{Fenoles} = 84,9% X _{SS} = 98,3%	Ginos et al. (2006)
	DQO = 17.400 mg/L pH = 3,8	<i>Pre-tratamiento:</i> T = No disponible pH = 2 con H ₂ SO ₄ PC = 10 mg/L <i>Fenton</i> pH = 3 H ₂ O ₂ /DQO = 0,44 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1,62 (molar) t _{reacción} = 1 h V _{reacción} = 0,5 L	<i>Pre-tratamiento:</i> X _{DQO} = 74% <i>Fenton:</i> X _{DQO} = 56% <i>Pre-ito + Fenton:</i> X _{DQO} = 89%	Gomec et al. (2007)

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Productora de	DQO = 115.000 mg/L	<i>Pre-ito con H₂SO₄ (AC):</i>	<i>Pre-ito con H₂SO₄ (AC)</i>	Mert et al.
aceituna y	Fenoles = 5.580 mg/L	pH = 2	X _{DQO} = 46%	(2010)
aceite de oliva	pH = 5,2	H ₂ SO ₄ (1N) = 9583 mg/L	X _{Fenoles} = 37%	
		<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	
		T = 25°C	X _{DQO} = 81%	
		pH = 3	X _{Fenoles} = 70%	
		H ₂ O ₂ /DQO = 0,056 (w/w)	<i>AC+Fenton:</i>	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1,89 (molar)	X _{DQO} = 90%	
		<i>Fenton-like:</i>	X _{Fenoles} = 81%	
		T = 25°C	<i>Fenton-like:</i>	
		pH = 3	X _{DQO} = 86%	
		H ₂ O ₂ /DQO = 0,048 (w/w)	X _{Fenoles} = 92%	
		H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ = 1,94 (molar)	<i>AC+Fenton-like:</i>	
			X _{DQO} = 93%	
			X _{Fenoles} = 95%	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Productora de	DQO = 52.000 mg/L	<i>Coagulación:</i>	<i>Coagulación:</i>	Rizzo et al.
aceituna y	TSS = 10.000 NTU	pH = 4,3	$X_{TSS} = 81\%$	(2008)
aceite de oliva	pH = 4,3	Chitosán = 400mg/L	<i>Fenton:</i>	
		<i>Fenton:</i>	$X_{DQO} = 81\%$	
		T = No disponible		
		pH = 3		
		$H_2O_2/DQO = 4,05$ (w/w)		
		$H_2O_2/Fe^{2+} = 13,10$ (molar)		
		$t_{reacción} = 1$ h		
		$V_{reacción} = 0,5$ L		
	DQO diluida 1:1 = 61.639 mg/L	<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	El-Gohary et al.
	COT diluida 1:1 = 23.018 mg/L	T = 25 °C	$X_{DQO} = 91\%$	(2009)
	Fenoles diluida 1:1 = 3.182 mg/L	pH = 3	$X_{COT} = 86\%$	
		$H_2O_2/DQO = 1,1$ (w/w)	$X_{Fenoles} = 84\%$	
		$H_2O_2/Fe^{2+} = 80,9$ (molar)	<i>Biología:</i>	
		$t_{adición H_2O_2} = 2$ h	$X_{DQO} = 77\%$	
		$t_{reacción} = 2$ h	$X_{COT} = 71\%$	
		<i>Biología:</i>	$X_{Fenoles} = 39\%$	
		Reactor UASB	<i>Fenton + Biología</i>	
		HRT = 48 h	$X_{DQO} = 98\%$	
			$X_{COT} = 97\%$	
			$X_{Fenoles} = 90\%$	

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
<i>Textil</i>	DQO ₁ = 3.600 mg/L	T = 25 °C	X _{DQO} = 48%	Flaherty y Huang (1994)
	DQO ₂ = 1.030 mg/L	pH = 3,5	X _{Color} = 71%	
	DQO ₃ = 1.970 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO ₁ = 0,19-4,7 (w/w)		
	DQO ₄ = 3.160 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO ₂ = 0,66-16,5 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /DQO ₃ = 0,35-8,63 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /DQO ₄ = 0,22-5,38 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1-25 (molar)		
		t _{reacción} = 2 h		
		V _{reacción} = 0,3 L		
	DQO = 8.100 mg/L	T = Ambiente	X _{DQO} = 48%	Papadopoulos et al. (2007)
	DBO ₅ = 1.198,8 mg/L	pH = 3	X _{COT} = 40%	
	COT = 3.100 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 0,0038 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1,2 (molar)		
		t _{reacción} = 4-6 h		
		V _{reacción} = 2 L		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Textil	DQO = 910 mg/L	T = 40 °C	\bar{X}_{DQO} = 59%	Menç et al. (2005)
	DBO ₅ = 150 mg/L	pH = 3	\bar{X}_{Color} = 89%	
	Color = 1.570 unidades Pt-Co	H ₂ O ₂ /DQO = 0,88 (w/w)	Eliminación total de	
	pH = 10	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 12 (molar)	la toxicidad para	
		t _{reacción} = 0,5 h	<i>Daphnia magna</i>	
		V _{reacción} = 5 L		
	DQO = 1.669 mg/L	<i>Fenton:</i>	<i>Fenton:</i>	Pérez et al. (2002a)
	COT = 605 mg/L	T = 70 °C	\bar{X}_{COT} = 65 %	
	Color = 40 mg Pt/L	pH = 3	<i>Foto-Fenton:</i>	
		H ₂ O ₂ /DQO = 6 (w/w)	\bar{X}_{COT} = 79 %	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 41 (molar)		
		t _{reacción} = 2 h		
		V _{reacción} = 100 mL		
		<i>Foto-Fenton:</i>		
		Lámpara de Xe		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
<i>Textil</i>	DQO = 1.047 mg/L	<i>Fenton</i> + <i>SBR</i> :	<i>Fenton</i> + <i>SBR</i> :	Fongsatitkul et al. (2004)
	DBO ₅ = 444 mg/L	<u>Fenton</u> :	<u>Fenton</u> :	
	Color = 544 unidades ADMI	T = 28-32 °C	X _{DQO} = 20%	
	pH = 7	pH = 3	X _{Color} = 60%	
		H ₂ O ₂ /DQO = 0,012-0,14 (w/w)	<u>Fenton</u> + <u>SBR</u> :	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1 (molar) (25-300 mg/L)	X _{DQO} = 91,1%	
		t _{reacción} = 0,5 h	X _{Color} = 79,8%	
		V _{reacción} = 5 L	<i>SBR</i> + <i>Fenton</i> :	
		<i>SBR</i> + <i>Fenton</i> :	<u>Fenton</u> :	
		<u>Fenton</u> :	X _{DQO} = 25%	
	T = 28-32 °C	X _{Color} = 60%		
	pH = 3	<u>SBR</u> + <u>Fenton</u> :		
	H ₂ O ₂ /DQO = 0,012-0,096 (w/w)	X _{DQO} = 86,9%		
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1 (molar) (25-200 mg/L)	X _{Color} = 90,8%		
	t _{reacción} = 0,5 h			
	V _{reacción} = 5 L			

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
<i>Textil</i>	DQO = 1.200mg/L DBO ₅ = 330 mg/L Color = 300 (múltiple) pH = 6,9	<i>Escala laboratorio:</i> <u>Coagulación:</u> PFS = 150 mg/L pH = 9 <u>Hidrólisis/Acidificación:</u> $t_{\text{formación biofilm}} = 1 \text{ mes}$ pH = 5-6 <u>Fenton:</u> T = Ambiente pH = 5 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 0,82 \text{ (w/w)}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 0,31 \text{ (molar)}$ <i>Escala planta piloto:</i> <u>Coagulación:</u> PFS = 150 mg/L HRT = 1,4 h <u>Hidrólisis/Acidificación:</u> HRT = 7,2 h <u>Fenton:</u> $\text{Fe}^{2+} = 100 \text{ mg/L}$ $\text{H}_2\text{O}_2 = 200 \text{ mg/L}$ HRT = 4,1 h	<i>Escala laboratorio:</i> <u>Coagulación:</u> $X_{\text{DQO}} = 70\%$ $X_{\text{Color}} = 50\%$ <u>Hidrólisis/Acidificación:</u> $X_{\text{DQO}} = 30\%$ $X_{\text{Color}} = 50\%$ <u>Fenton:</u> $X_{\text{DQO}} = 65\%$ $X_{\text{Color}} = 52\%$ <u>Global:</u> $X_{\text{DQO}} = 93,5\%$ $X_{\text{Color}} = 92\%$ <i>Escala planta piloto:</i> <u>Global:</u> $X_{\text{DQO}} = 93,5\%$ $X_{\text{DBO5}} = 91,5\%$ $X_{\text{ss}} = 92\%$ $X_{\text{Color}} = 92\%$	Wang et al. (2008b)

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Papelera	DQO = 964 mg/L Color = 4.236 mg Pt-Co/L Sólidos totales = 1.396 mg/L	<i>Escala laboratorio:</i> T = Ambiente pH = 2,5 H ₂ O ₂ /DQO = 1,04 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ = 4,1 (molar) t _{reacción} = 1 h V _{reacción} = 0,3 L Coagulación a pH = 5 <i>Escala planta piloto</i> HRT = 1 h V _{reacción} = 50 L (2 reactores en serie) Q = 100 L/h	<i>Escala laboratorio:</i> X _{DQO} = 75% X _{Color} = 98% X _{Aromáticos} = 95% <i>Escala planta piloto:</i> X _{DQO} = 50% X _{Color} = 95% X _{Terpenos} = 80%	Tambosi et al. (2006)

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Papelera	DQO = 400 mg/L	T = Ambiente	X _{COT} = 88%	Catalkaya y Kargi (2007)
	DBO = 140 mg/L	pH = 5	X _{Color} = 85%	
	COT = 110 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 4,25 (w/w)	X _{AOX} = 89%	
	AOX = 1,94 mg/L	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 10 (molar)		
	pH = 7,08	t _{reacción} = 0,5 h		
		t _{sedimentación} = 1 h		
		pH = 10 con Ca(OH) ₂		
		<i>Fenton:</i>	<i>Fenton</i>	
	DQO = 1.384 mg/L	T = 70 °C	X _{COT} = 82%	
	COT = 441 mg/L	pH = 2,8	<i>Fenton + Foto-Fenton</i>	
Color = 197 mgPt/L	H ₂ O ₂ /DQO = 7,22 (w/w)	X _{COT} = 91%		
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 41 (molar)			
	t _{reacción} = 2 h			
	V _{reacción} = 0,1 L			
	<i>Foto-Fenton:</i>			
	Radiación solar o de Xe			

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Papelera	DQO = 1.250 mg/L COT = 537 mg/L Color = 649 mg Pt/L	<i>Fenton:</i> T = 30 °C pH = 3 H ₂ O ₂ /DQO = 5,76 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 26 (molar) t _{reacción} = 15 min V _{reacción} = 0,1 L <i>Foto-Fenton:</i> Radiación solar	<i>Fenton:</i> X _{COT} = 90% <i>Fenton + Foto-Fenton:</i> X _{COT} = 93%	Torrades et al. (2003)
	DQO = 1.178 mg/L DBO = 690 mg/L Color = 1.890 Unidades de color Sólidos totales = 568 mg/L pH = 8-8,5	<i>Fenton:</i> T = 30 °C pH = 4,5 H ₂ O ₂ /DQO = 0,58 (w/w) H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 20 (molar) t _{reacción} = 2 h <i>Foto-Fenton:</i> Radiación UV	<i>Fenton:</i> X _{Color} = 20% <i>Fenton + Foto-Fenton:</i> X _{Color} = 40%	Karimi et al. (2009)

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Lixiviados	DQO = 1.500 mg/L	T = 25 °C	X _{DQO} = 70%	Kang y Hwang
de	DBO ₅ = 30 mg/L	pH = 3,5		(2000)
vertederos	pH = 8,7	H ₂ O ₂ /DQO = 1,1 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 14,94 (molar)		
		t _{reacción} = 3 h		
		V _{reacción} = 1 L		
	DQO = 10.540 mg/L	T = Ambiente	X _{DQO} = 20%	Lopez et l.
	DBO ₅ = 2.300 mg/L	pH = 3	DBO ₅ /DQO ≥ 0,5	(2004)
	COT = 3.900 mg/L	H ₂ O ₂ /DQO = 0,31(w/w)		
	pH = 8,2	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 19,71 (molar)		
		t _{reacción} = 2 h		
	DQO _{diluida} = 1.000 mg/L	T = 37 °C	X _{DQO} = 56,2%	Zhang et al.
	COT _{diluido} = 248 mg/L	pH = 2,5		(2005)
		H ₂ O ₂ /DQO = 2,55(w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1,5 (molar)		
		t _{reacción} = 3,83 h		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
<i>Lixiviados</i>	DQO = 1.100-1.300 mg/L	T = Ambiente	$\bar{X}_{DQO} = 61\%$	Deng (2007)
<i>de</i>	pH = 8,18	pH = 3		
<i>vertederos</i>		H ₂ O ₂ /DQO = 6,28-7,42 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 3 (molar)		
		t _{reacción} = 2 h		
		V _{reacción} = 1 L		
	DQO = 5.700 mg/L	T = 22 °C	$\bar{X}_{DQO} = 66\%$	Kochany y Lipczynska (2009)
	COT = 1.650 mg/L	pH = 3,5		
	pH = 7,8	H ₂ O ₂ /DQO = 0,11 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 19 (molar)		
		t _{reacción} = 1 h		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Lixiviados	DQO = 7.500 mg/L	<i>Acidificación:</i> DQO ₀ = 7.500 mg/L	<i>Acidificación:</i> X _{DQO} = 25%	Rivas et al. (2004)
de	DBO = 475 mg/L	pH = 2	<i>Coag-floc.:</i> X _{DQO} = 40%	
vertederos	pH = 8,5-9	<i>Coagulación-floculación:</i> DQO ₀ = 5.890 mg/L	Fenton	
		pH = 3,5	X _{DQO} = 80%	
		Fe ³⁺ = 0,01 M	<i>Precipitación:</i> X _{DQO} = 90%	
		<i>Fenton:</i> T = No disponible		
		pH = 3,5		
		DQO ₀ = 3.530 mg/L		
		H ₂ O ₂ /DQO = 28,3 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ = 100 (molar)		
		<i>Precipitación:</i> DQO ₀ = 1.200 mg/L		
		pH = 3,5-7		

Tabla A.1. Continuación

Industria	Caracterización inicial	Condiciones de operación	Resultados	Referencia
Lixiviados	DQO = 2.100 mg/L	<i>Régimen discontinuo:</i>	<i>Régimen discontinuo:</i>	Primo et al.
de	DBO = 168 mg/L	T = Ambiente	X _{DQO} = 80%	(2008)
vertederos		pH = 3	<i>Régimen continuo:</i>	
		H ₂ O ₂ /DQO = 4 (w/w)	X _{DQO} = 83%	
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 13,8 (molar)		
		t _{reacción} = 1 h		
		V _{reacción} = 0,1 L		
		<i>Régimen continuo:</i>		
		T = Ambiente		
		pH = 3		
		H ₂ O ₂ /DQO = 3,3 (w/w)		
		H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 11,4 (molar)		
		HRT = 2 h		
Circuitos	DQO = 40.582 mg/L	<i>Régimen semicontinuo:</i>	X _{DQO} = 92%	Este trabajo
de	COT = 14.110 mg/L	T = 90 °C	X _{COT} = 84%	
refrigeración	Ecotoxicidad = 22	pH = 3	X _{Ecotox.} = 74%	
	pH = 8,4	H ₂ O ₂ /DQO = 2,12 (w/w)		
		Fe en el agua residual = 2657 mg/L		
		t _{adición H₂O₂} = 1 h		
		Q _{H₂O₂} = 3,33 x 10 ⁻³ L/min		
		V _{reacción} = 0,268 L		