

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



Tratamiento de aguas residuales de la
industria cosmética mediante el proceso
Fenton y con el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Patricia Bautista Carmona

Madrid, 2008

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



Tratamiento de aguas residuales de la
industria cosmética mediante el proceso
Fenton y con el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctor en Ciencias Químicas

presenta

Patricia Bautista Carmona

Madrid, Julio de 2008

D. Ángel Fernández Mohedano, Titular de Universidad, y **D. Juan José Rodríguez Jiménez**, Catedrático de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Tratamiento de aguas residuales de la industria cosmética mediante el proceso Fenton y con el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ”, presentado por Dña. Patricia Bautista Carmona, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección 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 14 de mayo de dos mil ocho.

Ángel Fernández Mohedano

Juan José Rodríguez Jiménez

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas que, de una forma u otra, me han ayudado y apoyado a lo largo de este tiempo en la realización del presente trabajo.

Quisiera agradecer al Dr. Ángel Fernández Mohedano su ayuda y dedicación prestada para la realización de este trabajo. Gracias por sus acertadas orientaciones, consejos y revisiones, con las que ha sido posible, sin duda, la finalización de este trabajo.

Quisiera expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Juan José Rodríguez Jiménez por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo. Asimismo, gracias por todas sus aportaciones y correcciones emitidas en la elaboración del mismo.

Al Dr. José Antonio Casas de Pedro, que me dio la oportunidad de formar parte de este equipo de trabajo. Gracias por su gran interés en el desarrollo de este trabajo y sus valiosas aportaciones al mismo.

A Za, gracias por tu apoyo y ayuda desinteresada, por estar ahí en todo momento, gracias por tu sincera amistad. Muchas gracias a todos y cada uno de mis compañeros de la Sección de Ingeniería Química por su ayuda, consejos y disponibilidad. Gracias por su apoyo y amistad, y por los buenos ratos que hemos pasado juntos.

A mi familia y amigos, por la confianza que siempre han tenido en mí y el apoyo que me han dado en todo momento.

Por último, quisiera agradecer a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología por la financiación del proyecto PTR1995-0722-OP, así como a la empresa BDF Nivea S.A. por su participación en el mismo. Mi agradecimiento también a la Conserjería de Educación de la Comunidad de Madrid y al Ministerio de Ciencia e Innovación por el apoyo económico prestado a través de los proyectos REMTAVARES (S-0505/AMB/0395) y CONSOLIDER INGENIO 2010 (CSD2006-0044), respectivamente.

ÍNDICE

OBJETIVO DEL TRABAJO	1
RESUMEN	7
1.- INTRODUCCIÓN	19
1.1.- Aguas residuales industriales.....	21
1.2.- Tratamientos de aguas residuales industriales	23
1.2.1.- Tratamientos sin conversión.....	23
1.2.2.- Tratamientos con conversión.....	24
1.2.2.1.- <i>Métodos térmicos</i>	24
1.2.2.2.- <i>Métodos biológicos</i>	25
1.2.2.3.- <i>Métodos químicos</i>	26
1.3.- Procesos de oxidación avanzada.....	27
1.3.1.- Métodos no fotoquímicos	31
1.3.2.- Métodos fotoquímicos	37
1.4.- La oxidación Fenton como método de tratamiento de aguas	45
1.4.1.- Aplicaciones del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales industriales	50
1.5.- Empleo de catalizadores sólidos en procesos de oxidación con H₂O₂	62
1.6.- Tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética.....	74
2.- MATERIALES Y MÉTODOS	79
2.1.- Procedimiento experimental	81
2.1.1.- Experimentación en discontinuo	81
2.1.1.1.- <i>Oxidación con H₂O₂</i>	82
2.1.1.2.- <i>Oxidación Fenton</i>	82
2.1.1.3.- <i>Oxidación con H₂O₂ y catalizadores sólidos</i>	82
2.1.1.4.- <i>Adsorción sobre los catalizadores</i>	83
2.1.1.5.- <i>Descomposición del H₂O₂ sobre los catalizadores</i>	83
2.1.2.- Experimentación en continuo	83
2.1.2.1.- <i>Oxidación Fenton</i>	85

2.1.2.2.- Oxidación con H_2O_2 y catalizadores sólidos	85
2.2.- Equipos y métodos de análisis empleados.....	86
2.2.1.- Equipos de análisis.....	86
2.2.2.- Métodos de análisis	86
2.2.2.1.- Medida de la concentración de H_2O_2	86
2.2.2.2.- Medida del carbono orgánico total (COT).....	87
2.2.2.3.- Medida de la demanda química de oxígeno (DQO).....	87
2.2.2.4.- Medida de la concentración de Fe.....	88
2.2.2.5.- Detección de compuestos orgánicos volátiles	89
2.3.- Catalizadores sólidos.....	90
2.3.1.- Preparación de los catalizadores	90
2.3.2.- Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores	91
2.3.2.1.- Caracterización de la estructura porosa	92
2.3.2.2.- Análisis químico elemental y contenido en Fe.....	93
2.3.2.3.- Análisis mineralógico	94
2.3.2.4.- Análisis químico superficial.....	95
2.3.2.5.- Análisis estructural	96
2.3.2.6.- Análisis morfológico	97
2.4.- Agentes químicos y materiales soporte	98
3.- CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA.....	99
4.- TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA POR OXIDACIÓN FENTON	107
4.1.- Experimentos en discontinuo	114
4.1.1.- Efecto del pH	114
4.1.2.- Efecto de la concentración de H_2O_2	116
4.1.3.- Efecto de la dosis de Fe^{2+}	120
4.1.4.- Efecto de la temperatura	125
4.1.5.- Efecto del estado de oxidación del hierro	128
4.1.6.- Consideraciones adicionales	133

4.2.- Experimentos en continuo.....	135
4.2.1.- Efecto de la dosis de H ₂ O ₂	135
4.2.2.- Efecto de la temperatura.....	137
5.- ESTUDIO CINÉTICO.....	141
5.1.- Modelo simplificado basado en el COT.....	143
5.2.- Modelo cinético basado en la DQO.....	148
5.3.- Cinética de desaparición de H₂O₂.....	154
6.- TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA CON H₂O₂ Y CATALIZADORES DE Fe/γ-Al₂O₃.....	159
6.1.- Planteamiento y condiciones experimentales.....	161
6.2.- Estudios preliminares: selección del soporte catalítico.....	164
6.3.- Preparación y caracterización de los catalizadores de Fe/γ-Al₂O₃.....	169
6.4.- Evaluación de la actividad de los catalizadores de Fe/γ-Al₂O₃. Experimentos en discontinuo.....	173
6.4.1.- Optimización de las condiciones de preparación de los catalizadores de Fe/ γ -Al ₂ O ₃	179
6.4.1.1.- <i>Efecto de la temperatura de calcinación</i>	179
6.4.1.2.- <i>Efecto del contenido en Fe del catalizador</i>	185
6.4.2.- Optimización de las condiciones de operación.....	189
6.4.2.1.- <i>Efecto de la temperatura de operación</i>	189
6.4.2.2.- <i>Efecto de la concentración de catalizador</i>	191
6.4.3.- Estabilidad del catalizador.....	192
6.5.- Evaluación del comportamiento de los catalizadores de Fe/γ-Al₂O₃ en continuo.....	197
6.5.1.- Estabilidad del catalizador.....	199
6.5.2.- Análisis de las condiciones de operación.....	203
6.5.2.1.- <i>Concentración de catalizador</i>	203
6.5.2.2.- <i>Temperatura</i>	204
6.5.2.3.- <i>Concentración de H₂O₂</i>	205

7.- ESTIMACIÓN DE LOS COSTES DE TRATAMIENTO.....	209
8.- CONCLUSIONES.....	217
9.- NOMENCLATURA	223
10.- BIBLIOGRAFÍA.....	229

OBJETIVO DEL TRABAJO

OBJETIVO DEL TRABAJO

A diferencia de las aguas urbanas, en las que la mayoría de los compuestos orgánicos son fácilmente biodegradables, el tratamiento de las aguas industriales puede complicarse por contener compuestos difíciles de degradar biológicamente (recalcitrantes o refractarios) o cuya degradación biológica se produce tan lentamente que hace ineficaz este tipo de tratamiento (compuestos persistentes), o incluso tóxicos para los microorganismos. Por lo tanto, son muchos los casos en los que se requieren tratamientos más específicos y avanzados.

Recientemente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) están siendo desarrollados y propuestos para una gran variedad de situaciones. Estos procesos son especialmente útiles como tratamiento previo al tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación, o como tratamiento de afino de las aguas antes de su vertido.

La oxidación Fenton constituye la base de uno de los procesos de oxidación avanzada más eficientes para el tratamiento de efluentes industriales. Se trata de un proceso no selectivo para una gran variedad de contaminantes orgánicos y con el que es posible degradar la materia orgánica hasta alto grado de oxidación. La instalación necesaria para llevar a cabo este proceso resulta muy sencilla y los requerimientos energéticos son reducidos, pudiéndose operar a presión atmosférica y temperatura ambiente.

Uno de los principales inconvenientes de la utilización del proceso Fenton es, junto con el elevado coste del peróxido de hidrógeno, la necesidad de separar el hierro empleado en el mismo, ya que, al tratarse de un proceso homogéneo, el hierro incorporado se pierde con el efluente. Para intentar paliar este problema, recientemente se han desarrollado alternativas a la oxidación Fenton, como son las basadas en la descomposición del peróxido de hidrógeno mediante catalizadores sólidos que incorporen hierro (Fenton heterogéneo).

El objetivo general del presente trabajo de investigación es el estudio del comportamiento de la oxidación Fenton y del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton heterogéneo) en la eliminación de la materia orgánica presente en las aguas residuales procedentes de la fabricación de cosméticos. Estos efluentes son normalmente sometidos a un tratamiento físico-químico en la propia instalación, lo que permite una reducción de la DQO entre el 70 y 85%. Sin embargo, este tratamiento suele resultar insuficiente para el cumplimiento de la normativa vigente, como, en el caso de la Comunidad de Madrid, la Ley 10/1993, referente a la emisión de vertidos industriales al sistema integral de saneamiento, por lo que se hace necesario el empleo de alguna operación complementaria.

Este objetivo general se concreta en los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización de las aguas de partida. La carga orgánica de las mismas se evaluará de forma global, mediante la DQO y el COT. Adicionalmente, se llevará a cabo un análisis químico más detallado de las mismas mediante cromatografía gaseosa con detector de masas.
- Evaluación de la oxidación Fenton, en discontinuo y en continuo, con muestras de agua residual con distintos niveles de carga orgánica, variando las condiciones de operación (pH, temperatura, concentración de Fe^{2+} y de H_2O_2). Asimismo se estudiará el empleo de Fe^{3+} (proceso pseudo-Fenton) en lugar del tradicional Fe^{2+} . Se analizará la influencia de dichas variables en la velocidad de oxidación y en la extensión o grado de mineralización de la materia orgánica, con el fin de establecer intervalos óptimos de las mismas.
- Estudio cinético del proceso de oxidación Fenton empleando, en primera aproximación, un modelo sencillo basado en la desaparición de COT. Se realizarán experimentos a distintas temperaturas, para obtener un valor de la energía de activación aparente del proceso. El estudio cinético se completará con la propuesta de un modelo basado en un esquema de reacción complejo para el proceso de oxidación Fenton y pseudo-Fenton de la materia orgánica, evaluada, en este caso, como DQO.

- Estudio de la viabilidad del empleo de catalizadores sólidos, con Fe como fase activa, para la oxidación con H_2O_2 de la materia orgánica presente en las aguas residuales de la industria cosmética, empleando como soportes carbón activo, gel de sílice y γ -alúmina.
- Evaluación del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, en discontinuo y en continuo, con muestras de agua residual con distintos niveles de carga orgánica, variando las condiciones de operación (temperatura, concentración de catalizador y de H_2O_2), y de preparación de los catalizadores (temperatura de calcinación, contenido en fase activa). Se analizará la influencia de dichas variables en la velocidad de oxidación y en la extensión o grado de mineralización de la materia orgánica, con el fin de establecer intervalos óptimos de las mismas.
- Estudio de la estabilidad de los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tanto en ensayos en discontinuo como en continuo.
- Caracterización de los soportes y catalizadores antes y después de haber sido utilizados en el proceso de oxidación, con el fin de establecer relaciones entre la actividad del catalizador y sus propiedades físico-químicas.
- Estimación de costes del proceso de oxidación Fenton y del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton heterogéneo), para el tratamiento en continuo de las aguas residuales industriales estudiadas.

RESUMEN

RESUMEN

Entre los problemas medioambientales, la contaminación de las aguas adquiere una especial relevancia, debido a que se trata de un bien relativamente escaso, utilizado de forma intensiva, especialmente en los últimos años. Como consecuencia de la creciente preocupación social por el medio ambiente, la legislación referente a la calidad del agua está siendo cada vez más restrictiva.

Los vertidos industriales producen generalmente un menor volumen de agua residual que los urbanos, pero sus características provocan más daños al dominio público hidráulico, ya que en ocasiones, se trata de vertidos con componentes refractarios o persistentes a la degradación biológica, o incluso tóxicos para los microorganismos. Por lo tanto, son muchos los casos en los que se requieren tratamientos más específicos y avanzados.

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) surgen como una alternativa para el tratamiento de este tipo de efluentes, debido a su potencial para degradar, parcial o totalmente, compuestos orgánicos refractarios. Entre los procesos de oxidación avanzada, uno de los más efectivos es el proceso Fenton, consistente en el empleo de H_2O_2 y sales de Fe^{2+} en medio ácido para promover la descomposición catalítica del H_2O_2 produciendo radicales $\text{HO}\cdot$. Entre las ventajas que presenta este proceso se encuentran, la disponibilidad y bajo coste del Fe, elemento no tóxico, la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente. La instalación necesaria es muy sencilla, generalmente un reactor tipo tanque agitado, y no es preciso emplear equipos adicionales para la generación de los reactivos, como ocurre en el caso del ozono o la radiación UV, lo que lo convierte en una de las alternativas más económicas.

En la bibliografía existen numerosos trabajos en los que se estudia el proceso de oxidación de diferentes contaminantes en agua mediante el proceso Fenton. Los compuestos fenólicos se toman frecuentemente como referencia en estos estudios, debido a su toxicidad y a su presencia en numerosos efluentes industriales. Las actuales

líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales de diversas industrias como la química, farmacéutica, papelera, textil, alimentaria, procesado del corcho, lixiviados de vertedero etc., contaminadas con compuestos de diversa naturaleza como fenoles, clorofenoles o hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Los puntos débiles más importantes del proceso Fenton son el elevado coste del H_2O_2 y el hecho de que, al tratarse de un proceso homogéneo, el hierro incorporado se pierde con el efluente, siendo, además, necesaria la separación del mismo, en general como $Fe(OH)_3$, antes del vertido. En este sentido, el empleo de catalizadores sólidos (Fenton heterogéneo) puede evitar esta pérdida de Fe y la consiguiente contaminación por dicho elemento. Estos catalizadores generalmente están constituidos por un soporte poroso, sobre cuya superficie se deposita la fase activa que promueve la descomposición del H_2O_2 en especies radicálicas que oxidan la materia orgánica. En los catalizadores ensayados en procesos de oxidación con H_2O_2 para el tratamiento de aguas se han utilizado como fase activa algunos metales de transición, fundamentalmente Fe, Co y Mn, y diversos soportes, como zeolitas, arcillas pilareadas, carbón activo, alúmina, sílice, tamices moleculares mesoporosos y resinas de intercambio iónico. El Fe constituye, con mucho, el elemento metálico más utilizado como fase activa, tratando de desarrollar una versión heterogénea del proceso Fenton, capaz de superar los puntos débiles de esta técnica en su forma habitual de operación en fase homogénea. El principal problema que presentan algunos de estos catalizadores es la lixiviación de la fase activa cuando se trabaja a pH ácido.

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento de la oxidación Fenton y del sistema $Fe/\gamma-Al_2O_3/H_2O_2$ (Fenton heterogéneo) en la eliminación de la materia orgánica presente en las aguas residuales procedentes de la fabricación de cosméticos. Estos efluentes son normalmente sometidos a un tratamiento físico-químico de coagulación-floculación en la propia instalación, lo que permite una importante reducción de la DQO. Sin embargo, este tratamiento suele resultar insuficiente para cumplir las normativas vigentes, como, por ejemplo, la Ley 10/1993 de la CM, referente a la emisión de vertidos industriales al sistema integral de saneamiento, por lo que se hace necesario el empleo de alguna operación complementaria. El nivel de contaminación de estas aguas residuales es variable, en función de los ciclos de producción. Por este motivo los experimentos se han llevado a cabo utilizando

diferentes muestras de agua residual, correspondientes a días distintos, contaminadas con niveles variables de carga orgánica.

El trabajo se estructura en diferentes fases: caracterización de las aguas residuales de partida; evaluación de la oxidación Fenton, optimizando las condiciones de operación; propuesta de un esquema de reacción y de un modelo cinético; evaluación del proceso Fenton heterogéneo, optimizando el método de preparación de los catalizadores y las condiciones de operación; estudio de la estabilidad de los catalizadores y estimación de costes de los procesos de oxidación Fenton, homogéneo y heterogéneo.

En primer lugar se evaluó el proceso de oxidación Fenton, estudiándose la influencia de las variables de operación en la velocidad de oxidación y en la extensión o grado de mineralización de la materia orgánica, con el fin de establecer intervalos óptimos de las mismas. El pH se varió entre 2 y 4, y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno entre 0,5, 1 y 2,5 veces la cantidad estequiométrica, referida a la DQO de partida. La concentración de Fe^{2+} se varió entre 40 y 1.000 mg/L y la temperatura de operación entre 20 y 85 °C. Asimismo, se evaluó el empleo de Fe^{3+} (proceso pseudo-Fenton) en lugar del tradicional Fe^{2+} . Los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo y en continuo. En el primer caso, se utilizaron recipientes de vidrio de 100 mL. La mezcla en el interior de los mismos se consiguió mediante agitación orbital. Las muestras se mantuvieron en un baño termostático. En todos los experimentos la velocidad de agitación fue la equivalente a 200 rpm y el volumen de reacción de 50 mL. La evolución del proceso se estudió analizando el COT, la DQO y la concentración de H_2O_2 residual entre 0 y 240 min. Los ensayos en continuo se realizaron en reactor de vidrio, tipo tanque, agitado mecánicamente mediante un agitador de hélice y rodeado de una camisa para mantener la temperatura. El volumen de reacción fue de 0,5 L. Mediante dos bombas dosificadoras se alimentaban la mezcla del agua residual junto con la disolución de Fe^{2+} , a un caudal comprendido entre 96 y 384 mL/h, y la disolución de peróxido de hidrógeno, a un caudal comprendido entre 29 y 116 mL/h. El intervalo de caudales de ambas bombas se calculó para poder ensayar un intervalo de tiempos de residencia entre 1 y 4 h.

El proceso Fenton se mostró eficaz para la oxidación de la materia orgánica en discontinuo, ya que permitió reducir la DQO a un valor por debajo de los límites establecidos por la legislación vigente. Las diferentes muestras de agua residual ensayadas mostraron un comportamiento similar frente a este tratamiento, pudiéndose establecer como condiciones de operación óptimas, una relación inicial $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ comprendida entre 0,9 y 3,9% en peso, que corresponde a una concentración de Fe^{2+} en el intervalo 80-200 mg/L, con una dosis de H_2O_2 equivalente a la relación estequiométrica referida a la DQO del agua residual, entendida como la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para oxidar la materia orgánica a CO_2 y H_2O . El empleo de dosis de H_2O_2 por encima de la estequiométrica no mejoró la eliminación de materia orgánica. Un exceso de H_2O_2 conduce a una mayor producción de radicales hidroxilo o a una mayor regeneración de Fe^{2+} . Una mayor concentración de H_2O_2 y radicales HO· aumenta la velocidad de las reacciones que implican la desaparición de los mismos. Por otro lado, dosis de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica no fueron suficientes para alcanzar un nivel aceptable de eliminación de materia orgánica, alcanzándose bajas conversiones de COT. Se comprobó que la temperatura y la dosis de Fe^{2+} empleada están relacionadas en el proceso de oxidación, de modo que cuanto mayor es la temperatura menor es la concentración de hierro necesaria. La temperatura, por tanto, es otro factor de gran importancia, aunque presenta dos efectos contrapuestos. Por un lado, un aumento favorece la cinética del proceso, pero también disminuye la estabilidad del H_2O_2 , cuya velocidad de descomposición a O_2 y H_2O aumenta alrededor de 2,2 veces por cada 10 °C en el intervalo de 20-100 °C.

La oxidación Fenton se mostró más eficaz a pH 2,5-3,0. Un incremento o disminución en este valor de pH reduce bruscamente la eficacia. Para valores de pH > 3-4, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y descompone el H_2O_2 preferentemente a O_2 y H_2O . Además, la formación de complejos de Fe(II) a valores altos de pH conduce a la disminución de la concentración de Fe^{2+} . Por otro lado, para valores de pH más ácidos, la regeneración del Fe^{2+} por reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 se ve inhibida.

La mejora obtenida en la extensión de la reacción, tanto en términos de DQO como de COT, al utilizar como catalizador Fe^{3+} (pseudo-Fenton) en vez de Fe^{2+} , no fue significativa, pudiendo afirmarse que el Fe^{3+} tiene propiedades catalíticas comparables al Fe^{2+} tradicional. No obstante, en aplicaciones industriales puede resultar más práctico

utilizar Fe^{3+} , bien en forma de FeCl_3 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ya que estos compuestos, ampliamente utilizados en el tratamiento de las aguas, tienen propiedades ácidas, lo que supondría un menor consumo de ácido para ajustar el pH del efluente a los valores óptimos del proceso Fenton/pseudo-Fenton. Por otro lado, otra de las ventajas del empleo de Fe^{3+} es que los lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formados en la etapa posterior de neutralización podrían ser reutilizados en el proceso mediante la redisolución del Fe^{3+} , con el consiguiente ahorro económico.

Los tratamientos Fenton y pseudo-Fenton resultaron también eficaces en el tratamiento en continuo de las aguas residuales de la industria cosmética, siendo suficiente el empleo de tiempos de residencia de 1 h, a temperatura ambiente, para cumplir con los límites de vertido de DQO que establece la Ley 10/1993 para la Comunidad de Madrid.

Se ha realizado un estudio cinético del proceso de oxidación Fenton aplicando, en primera aproximación, un modelo sencillo de tipo potencial respecto del COT. Los datos experimentales se ajustaron bien a una cinética de pseudosegundo orden respecto del COT en un intervalo de conversión hasta el 80-90% de la total alcanzada, dependiendo de la temperatura de operación. Se obtuvieron, para varias muestras de agua residual, los valores de la constante cinética a diferentes temperaturas de operación, con lo que se calculó la energía de activación aparente del proceso, obteniéndose un valor en torno a 50 kJ/mol. El estudio cinético se completó con la propuesta de un modelo basado en un esquema de reacción complejo para el proceso de oxidación Fenton y pseudo-Fenton de la materia orgánica, evaluada, en este caso, como DQO. Dicho modelo permitió describir adecuadamente los resultados experimentales obtenidos, a las diferentes temperaturas ensayadas y para los dos procesos de oxidación. En ambos, la reacción más favorecida es la mineralización de la materia orgánica, frente a la formación de compuestos difícilmente oxidables por esta técnica.

Por otro lado, se estudió la posibilidad de emplear catalizadores sólidos, con Fe como fase activa, para la oxidación con H_2O_2 de la materia orgánica presente en las aguas residuales de la industria cosmética. Inicialmente se decidió emplear tres soportes: carbón activo, gel de sílice y alúmina. Con dichos soportes se prepararon

catalizadores con un 4 y un 8% en peso de Fe y se llevaron a cabo ensayos de adsorción y de actividad catalítica. Se empleó inicialmente una concentración de catalizador de 5.000 mg/L, equivalente a una concentración de hierro en el sistema de 200 mg/L, para los catalizadores con 4% de Fe, valor que se encuentra dentro del intervalo óptimo obtenido en los ensayos realizados en fase homogénea. Se empleó una concentración de H₂O₂ correspondiente a la relación estequiométrica con respecto a la DQO inicial de las muestras de agua residual y una temperatura de operación de 50 °C.

Los catalizadores preparados con gel de sílice como soporte proporcionaron una conversión prácticamente nula de COT en los ensayos de actividad catalítica, debido a que no descomponen el H₂O₂, por lo que se descartó su empleo posterior.

Los catalizadores soportados sobre carbón activo tampoco resultaron útiles, ya que en todos los ensayos realizados la ligera disminución del COT observada se debe esencialmente a la adsorción de parte de la materia orgánica presente. Esto puede explicarse por la rápida desaparición del H₂O₂ en los primeros minutos de la reacción, catalizada por la superficie del carbón activo, descomponiéndose en O₂ y H₂O, sin capacidad oxidante significativa a la temperatura de operación.

Los catalizadores preparados con γ -Al₂O₃ como soporte fueron los únicos que resultaron activos en la oxidación de la materia orgánica presente en las aguas residuales ensayadas, por lo que se seleccionó dicho soporte para llevar a cabo el estudio de la viabilidad del sistema Fe/ γ -Al₂O₃/H₂O₂ (proceso Fenton heterogéneo), en discontinuo y en continuo, para el tratamiento de este tipo de efluentes.

En base a los resultados obtenidos en estos estudios preliminares, se prepararon catalizadores de Fe soportado sobre γ -Al₂O₃ mediante impregnación a humedad incipiente, empleando Fe(NO₃)₃·9H₂O como precursor. Una vez depositada la fase activa, los catalizadores se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de aire, a 300 ó 450 °C. El contenido en peso de hierro de los catalizadores fue del 4% y 8%, analizado por TXRF. La isoterma de adsorción-desorción de N₂ de los mismos es del tipo IV, según la clasificación de BDDT, propia de sólidos mesoporosos. Mediante DRX se analizó la naturaleza de las distintas fases cristalinas del soporte y de los

catalizadores preparados. En el soporte únicamente aparece la fase cristalina correspondiente a la γ - Al_2O_3 , mientras que en los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aparece también hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La formación de hematita fue también puesta de manifiesto por otras técnicas analíticas, como XPS y espectroscopia Mössbauer. El análisis de la morfología superficial de los catalizadores se llevó a cabo mediante SEM.

La actividad de los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se evaluó, inicialmente, mediante experimentos en discontinuo, con 5.000 mg/L de catalizador, a un pH inicial de 3 y con una dosis de H_2O_2 estequiométrica referida a la DQO inicial del agua residual. El catalizador de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con un 4% de Fe y calcinado a 300 °C mostró una notable actividad, consiguiendo una alta reducción de la carga orgánica, que no se justifica por reacción en fase homogénea a la concentración de hierro lixiviado (0,5 mg/L). En ausencia de catalizador, el H_2O_2 apenas desaparece, por lo que no se observaron reducciones de la DQO ni el COT. Los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ descomponen eficazmente el peróxido de hidrógeno, resultando así viables para la oxidación de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual, por vía radicalica.

Una vez evaluada la actividad de los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se procedió a comparar el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ con el proceso Fenton. En ambos casos, se empleó una concentración de hierro en el sistema de 200 mg/L y una temperatura de 85 °C. Aunque la conversión final de DQO, tras 4 h de reacción, fue muy similar en ambos tratamientos (en torno al 80%), el proceso Fenton mostró una velocidad de reacción superior a la del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, llegando a alcanzar el valor final de DQO en tan sólo 30 min de reacción, momento en el que el H_2O_2 se agotaba por completo. Esta conversión de DQO se alcanza incluso en condiciones de operación más suaves (50 °C) en el sistema homogéneo, por lo que el empleo de catalizadores sólidos de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conlleva la necesidad de emplear temperaturas superiores a las del proceso Fenton.

A continuación, se estudió la influencia de diferentes variables sobre la actividad de los catalizadores, referidas unas a su preparación, como la temperatura de calcinación y el porcentaje de fase activa, y relacionadas otras con las condiciones de reacción, como la temperatura, la dosis de H_2O_2 y la concentración de catalizador.

En cuanto a la temperatura de calcinación de los catalizadores, la velocidad de oxidación de la materia orgánica fue mayor con el catalizador calcinado a 300 °C que con el calcinado a 450 °C, debido a la mayor descomposición del peróxido de hidrógeno que se produce con el primero, como consecuencia de la presencia de una mayor proporción de nanopartículas de α -Fe₂O₃, evidenciada por espectroscopia Mössbauer.

Posteriormente, se estudió el efecto de la concentración de fase activa de los catalizadores. Para ello, se emplearon catalizadores con un 4% y un 8% en peso de Fe. La actividad no mejoró sensiblemente para contenidos de Fe superiores al 4%, lo que puede deberse a la ausencia de una buena dispersión de la fase activa en el catalizador con mayor contenido en Fe. Además, los análisis realizados por XPS mostraron que la concentración de Fe en la superficie del catalizador era mayor en el que tenía un 8%, lo que supone una mayor deposición de las partículas de α -Fe₂O₃ en la superficie externa del sólido, y, por consiguiente, una distribución menos homogénea de la fase activa en el catalizador.

La temperatura afectó significativamente a la eliminación de la materia orgánica mediante el sistema Fe/ γ -Al₂O₃/H₂O₂, obteniéndose un aumento en la conversión de DQO del 24 al 84% al aumentar la temperatura de 55 a 85 °C. La descomposición de peróxido de hidrógeno y la lixiviación de la fase activa también aumentaron de forma significativa con la temperatura de operación. Aunque a 70 °C se consigue una aceptable conversión de materia orgánica, que permite cumplir con los límites de vertido para aguas residuales industriales en la Comunidad de Madrid, en relación a la DQO (Ley 10/1993), se decidió emplear una temperatura de operación de 85 °C para analizar la influencia del resto de condiciones de operación.

El efecto de la concentración de catalizador en la reacción estudiada se analizó en el intervalo comprendido entre 1,25 y 10 g/L. La velocidad de oxidación de la materia orgánica aumentó con la concentración de catalizador empleada, si bien no se apreciaron diferencias significativas en la conversión final de DQO obtenida. Empleando una concentración de catalizador de 10 g/L, la descomposición del H₂O₂ aumentó notablemente, debido a la existencia de una elevada cantidad de centros activos. No obstante, el hecho de que no se aprecien mejoras significativas en la

eficiencia global del proceso sugiere que la oxidación de la materia orgánica vía radicalica es la etapa limitante. En los ensayos realizados en continuo, la eliminación de materia orgánica aumentó con la concentración de catalizador, debido a que operando en continuo, se consigue mantener una concentración elevada y constante de radicales HO· en el medio de reacción. A partir de los resultados obtenidos se seleccionó una concentración de catalizador de 5 g/L.

Dado que no se consume todo el peróxido de hidrógeno en las condiciones de operación empleadas, y teniendo en cuenta que el coste de este reactivo es uno de los principales inconvenientes de este proceso, se decidió analizar la eficiencia del mismo, empleando menores dosis de H₂O₂. Para ello, se llevaron a cabo experimentos en continuo, utilizando la mitad de la cantidad estequiométrica de H₂O₂, referida a la DQO de partida. Se obtuvo una ligera disminución de la eficacia en la oxidación de la materia orgánica, en comparación con el empleo de cantidades de H₂O₂ estequiométricas, aunque se consiguió consumir prácticamente por completo este reactivo. Por tanto, la dosis inicial de peróxido de hidrógeno debe ajustarse en función del grado de depuración necesario para las aguas. Para una DQO media de partida de 3.000 mg/L, es suficiente el empleo de dosis de H₂O₂ inferiores a la estequiométrica, para cumplir los límites de vertido (Ley 10/1993), ya que se obtienen conversiones de DQO superiores al 50%. Además, no queda apenas H₂O₂ residual, lo que evita el empleo de tratamientos posteriores para su eliminación.

Una vez analizada la influencia de diferentes variables sobre la velocidad de oxidación y la extensión o grado de mineralización de la materia orgánica, se llevó a cabo un estudio de la estabilidad de los catalizadores de Fe/ γ -Al₂O₃, tanto en ensayos en discontinuo como en continuo. En el primer caso, se utilizó tres veces consecutivas el catalizador, empleando las condiciones de operación óptimas. La eficacia en la eliminación de la materia orgánica disminuyó ligeramente en los diferentes ciclos realizados, mostrándose el catalizador cada vez menos efectivo para la descomposición del H₂O₂. Esto podría explicarse, en parte, por la pérdida progresiva de Fe que tiene lugar en el catalizador tras ser utilizado en ensayos sucesivos. Asimismo, la ligera disminución de actividad catalítica observada podría deberse a la aparición de intermedios orgánicos de reacción (polímeros orgánicos), los cuales se depositarían en la superficie del catalizador, pudiendo cubrir parcialmente los centros activos. Además,

los espectros Mössbauer mostraron una ligera disminución en el porcentaje de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de diámetro inferior a 5-7,5 nm en el catalizador después de ser utilizado tres veces. Es posible que las partículas de hematita se agreguen como consecuencia del uso prolongado del catalizador a 85 °C, formando partículas con un tamaño de cristalito mayor. No obstante, el catalizador mantuvo una alta actividad, llegando a alcanzar conversiones de DQO superiores al 70%.

Para el estudio de estabilidad de los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en continuo, se realizó un ensayo de vida empleando las condiciones óptimas de operación y un tiempo espacial de 9,4 $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{kg}_{\text{DQO}}$. Los catalizadores de $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultaron muy estables, ya que su actividad no se vio prácticamente alterada tras 100 h de operación, manteniéndose una conversión de DQO en torno al 82%. La cantidad de Fe lixiviada durante el ensayo fue muy baja (2,6 mg), lo que supone el 3% de la fase activa, aproximadamente.

Finalmente, se llevó a cabo una estimación de costes del proceso de oxidación Fenton y del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, para el tratamiento en continuo de las aguas residuales industriales estudiadas. Para ello, se ha tenido en cuenta que, en el caso de la oxidación Fenton, resulta suficiente el empleo de 200 mg/L de Fe^{2+} , a temperatura ambiente, con una dosis de H_2O_2 estequiométrica con respecto a la DQO de partida, para cumplir los límites de DQO para el vertido de aguas residuales industriales al sistema integral de saneamiento en la CM. Por su parte, si se emplea el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, son necesarias temperaturas iguales o superiores a 70 °C, siendo suficientes dosis de H_2O_2 correspondientes a la mitad de la estequiométrica. El coste principal de ambos procesos viene determinado por el consumo de H_2O_2 , suponiendo aproximadamente entre un 66 y 85% del coste total de los reactivos empleados. El coste total de tratamiento del sistema heterogéneo es inferior al del proceso homogéneo, debido a que el consumo de H_2O_2 para alcanzar el mismo nivel de reducción de la carga orgánica ($X_{\text{DQO}} = 50\text{-}60\%$) es inferior.

1. INTRODUCCIÓN

1.- INTRODUCCIÓN

La creciente intensificación de la actividad humana en los tres grandes sectores económicos ha producido un efecto cada vez más importante sobre el medio ambiente. El aumento en la actividad industrial lleva inexorablemente asociado un incremento en el volumen de residuos, los cuales, si no son tratados adecuadamente, terminan contaminando el entorno, afectando a la calidad del aire, de las aguas y de la flora y fauna terrestre, pudiendo incluso llegar a afectar a la salud humana.

Entre los problemas medioambientales, la contaminación de las aguas adquiere una especial relevancia, debido a que se trata de un bien relativamente escaso, utilizado de forma intensiva, especialmente en los últimos años. Como consecuencia de la creciente preocupación social por el medio ambiente, la legislación referente a la calidad del agua está siendo cada vez más restrictiva.

1.1.- AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

Las aguas residuales industriales provienen de las industrias y procesos asociados que emplean agua, parte fundamental en muchos procesos de fabricación, en los que puede intervenir como materia prima, vehículo de otras materias, fluido térmico o en servicios auxiliares (lavado, limpieza general, etc.).

Los vertidos industriales producen generalmente un menor volumen de agua residual que los urbanos, pero sus características provocan más daños al dominio público hidráulico, ya que en ocasiones, se trata de vertidos con componentes peligrosos, tóxicos y bioacumulables. Debido a las características de estos vertidos, la vigilancia de los índices de contaminación convencionales, como DBO, 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), que merecen una atención prioritaria por su carácter tóxico, problema fundamental en el ámbito de los efluentes industriales procedentes del sector químico.

Las aguas residuales urbanas presentan una composición más o menos constante y las fluctuaciones en el caudal pueden ser predichas. En cambio, las aguas residuales industriales presentan una composición cambiante, de acuerdo con los ciclos de producción de la planta, y las fluctuaciones en el caudal son más acusadas e impredecibles debido a fugas y vertidos accidentales, cambios en la producción, etc. Por otro lado las características físicas, químicas y biológicas de las aguas residuales urbanas (grado y tipo de contaminación) son muy distintas a las procedentes de actividades industriales. Por esta razón, las industrias deben someter al agua residual a un tratamiento previo hasta disminuir la concentración de contaminantes a un nivel asimilable por la red de saneamiento municipal y evitar daños en los equipos y procesos de la estación depuradora del municipio. Otras industrias poseen completos sistemas de tratamiento de sus efluentes que les permite descargarlos directamente al medio receptor (río, lago, etc.).

A diferencia de las aguas urbanas, en las que la mayoría de los compuestos orgánicos son fácilmente biodegradables, y en las que la diversidad de residuos no hace necesaria la adición de nutrientes, el tratamiento de las aguas industriales puede complicarse por contener compuestos difíciles de degradar biológicamente (compuestos recalcitrantes o refractarios) o cuya degradación biológica se produce tan lentamente que hace ineficaz este tipo de sistemas (compuestos persistentes), o incluso tóxicos para los microorganismos. Por lo tanto, son muchos los casos en los que se requieren tratamientos más específicos y avanzados.

A la hora de estudiar las características de las aguas residuales industriales hay que tener en cuenta que los componentes causantes de la contaminación son muchos y muy variados, y que pueden existir interacciones entre ellos. Debido a que existe una gran variedad de actividades industriales no se puede hablar de una composición típica de un agua residual industrial.

La cantidad de agua que precisan las industrias es muy variable, dependiendo en gran medida del proceso de producción que se lleve a cabo. Así, se pueden diferenciar industrias como la química, la de refino de petróleo y la conservera, que son grandes consumidoras de agua, de otras, como las dedicadas a productos de alta tecnología, cuyas necesidades son bastante menores.

El grado y el tipo de contaminación es función de la actividad industrial desarrollada, de los procesos que emplea y de la existencia o no de medidas dentro de la empresa de minimización de los caudales de agua residual.

Las aguas residuales procedentes de la **Industria de Fabricación de Cosméticos**, objeto de esta memoria, presentan como característica contaminante más destacable, una alta carga orgánica, que se traduce en una elevada demanda química de oxígeno (DQO). Asimismo, estas aguas se caracterizan por la presencia de altos niveles de sólidos en suspensión, grasas y aceites, y detergentes (Apfel, 1972 y Ritter, 1989). Esta situación merece una consideración especial, derivada del hecho de que una fracción importante de la DQO corresponde a materia no biodegradable, que, por tanto, no responde bien a los tratamientos biológicos convencionales.

El tratamiento de los vertidos tiene como objetivo adecuar su composición para cumplir la legislación vigente. Existen diversos tipos de tratamiento y es frecuente que uno solo no resulte suficiente, debiéndose entonces diseñar un sistema integrado de unidades que asegure el nivel de depuración requerido.

1.2.- TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES

El tratamiento de las aguas residuales puede llevarse a cabo por distintas técnicas, que deben tener en cuenta las características específicas del agua residual, pudiéndose englobar en dos tipos generales de soluciones. Por un lado se encuentran los llamados tratamientos sin conversión, que suponen simplemente la transferencia de los contaminantes, y aquéllos en los que dichos contaminantes son transformados en especies inocuas.

1.2.1.- Tratamientos sin conversión

Los tratamientos sin conversión son métodos físicos de separación en los cuales el contaminante es concentrado o aislado para proceder posteriormente a su recuperación o a su eliminación de una manera más sencilla. Dentro de este grupo destaca la adsorción sobre carbón activo (Deshpande et al., 1997; Varghese et al., 2004), basada en la transferencia de los contaminantes de la fase líquida a la superficie

del adsorbente. Las ventajas de utilizar carbón activo frente a otros adsorbentes radican en la elevada capacidad de adsorción que presenta y su estabilidad química. El principal inconveniente de la adsorción es la transferencia del problema de contaminación al adsorbente, que queda convertido en un residuo, cuya adecuada gestión resulta necesaria. Cuando éste se regenera, los contaminantes retenidos pasan a otra fase, líquida o gaseosa, que es necesario tratar. La desadsorción, practicada por arrastre con aire, constituye otra técnica sin conversión, útil para la eliminación de contaminantes volátiles de las aguas, que genera una corriente gaseosa residual que debe tratarse adecuadamente antes de su emisión a la atmósfera. En este sentido, la combinación del arrastre con aire y la adsorción en fase gas constituye una solución que, en no pocos casos, resulta mejor que la adsorción directa en fase líquida.

Otra técnica sin conversión es la extracción líquido-líquido. Es un método económico y relativamente eficaz de recuperación cuando la concentración de los contaminantes es elevada. Sin embargo, las pérdidas de disolvente pueden ser significativas, creando así un problema adicional de contaminación.

1.2.2.- Tratamientos con conversión

Las limitaciones de los tratamientos sin conversión imponen la necesidad de desarrollar procedimientos más efectivos para el tratamiento de las aguas residuales industriales. Las técnicas con conversión pueden ser agrupadas en tres grandes grupos: tratamientos térmicos, tratamientos biológicos y tratamientos químicos, donde estarían englobados los procesos de oxidación y reducción.

1.2.2.1.- Métodos térmicos

Entre los tratamientos térmicos destaca la incineración, que se utiliza para pequeños volúmenes de aguas residuales con una elevada carga orgánica, superior a 100 g/L de DQO. La economía del proceso viene marcada por el consumo de combustible adicional para mantener el proceso. Junto con el elevado coste, el principal inconveniente es la aparición en los gases de combustión de productos de oxidación de alta toxicidad (dioxinas, furanos, etc.), muy superior a la de los contaminantes de partida.

1.2.2.2.- Métodos biológicos

Los tratamientos biológicos constituyen una solución altamente efectiva para la eliminación de una amplia gama de contaminantes. Las principales desventajas que presenta la biodegradación es que es un proceso lento, que no permite alcanzar un alto grado de eliminación del contaminante si la concentración es elevada y no es adecuado para tratar efluentes industriales que contengan compuestos tóxicos para los microorganismos. En estos casos se hace necesario el uso de técnicas adicionales para lograr su eliminación (Matatov y Sheintuch, 1998).

Las lagunas aireadas (Graves et al., 1995) son sistemas de baja profundidad en los que predominan bacterias aerobias y algas fotosintéticas como principales responsables de la degradación de la materia orgánica. Este sistema no es muy utilizado debido a que es bastante lento, se necesita gran cantidad de espacio y puede producir malos olores.

Los contactores rotatorios (RBC) han sido utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con fenol (Alemzadeh et al., 2002). Este tipo de reactores utiliza un soporte fijo (discos de plástico que giran sobre un eje), donde se alberga y desarrolla la biomasa (biopelícula) que degrada la materia orgánica.

Otro tipo de reactores basados en biopelículas son los filtros biológicos (“Sequencing batch biofilter”). Se trata de un sistema combinado de biopelícula fija y biomasa en suspensión, con lo que se consigue alcanzar rendimientos más altos en la eliminación de la DQO, con elevadas cargas orgánicas. Se ha empleado con éxito para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fenol y distintos clorofenoles (Buitron et al., 1998).

Uno de los tratamientos que más se emplea para la degradación biológica de materia orgánica y otros contaminantes es el de lodos activos, en el que el agua a tratar se alimenta a un reactor donde se mantiene un cultivo bacteriano en suspensión. Se emplean varios tipos de reactores, entre los que cabe destacar los SBR y UASB. La mayoría de los procesos que se realizan en reactores discontinuos secuenciales (SBR), los cuales se basan en una sucesión de ciclos de llenado y vaciado, son de tipo aerobio.

Este tipo de reactores son muy empleados para el tratamiento de aguas residuales industriales, como las procedentes de la industria alimentaria, papelería y de curtidos (Mace et al., 2002). Por su parte, los UASB o reactores anaerobios de manto de lodos con flujo ascendente se han utilizado para el tratamiento de efluentes complejos generados por la industria de pasta y papel, petroquímica, química, farmacéutica y textil (Macarie, 1999).

1.2.2.3.- Métodos químicos

Los tratamientos químicos engloban tanto los procesos de reducción como los de oxidación. Estos últimos se describirán más detalladamente en la sección 1.3.

La reducción química se ha aplicado ampliamente en procesos industriales, consistiendo en el empleo de un agente reductor, normalmente a presión y temperatura elevadas y con un catalizador adecuado. En la mayoría de los casos se emplea hidrógeno como agente reductor, pero existen otros, tales como los hidruros metálicos, ácido fórmico y sus sales, hidracina y alcóxidos. Los tratamientos reductores más empleados en la industria son la hidrogenación, hidrosulfuración, hidrosnitricación, hidrosoxigenación e hidrosalogenación. En general, estos procesos (a excepción de la hidrodechloración y en menor medida la hidrosnitricación) no se han aplicado a la eliminación de contaminantes en aguas.

La hidrodechloración consiste en la rotura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica clorada mediante su hidrogenación, convirtiéndola en el correspondiente compuesto orgánico sin cloro, que se elimina como HCl. Se hace imprescindible el empleo de un catalizador, siendo los más habituales metales nobles (paladio, platino y rodio) soportados sobre carbón activo, alúmina o zeolitas. La hidrodechloración mediante catalizadores de Pd soportado sobre carbón activo se ha empleado para la eliminación de compuestos muy diversos en aguas residuales, como es el caso de hidrocarburos clorados (tetracloruro de carbono, cloroformo, tricloroetileno, triclorobenceno, etc.) (Kovenklioglu et al., 1992) y compuestos fenólicos clorados (Calvo, 2004; Calvo et al., 2004, 2005, 2006).

1.3.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En los países industrializados se está extendiendo de forma creciente el empleo de los llamados **Procesos de Oxidación Avanzada** (POA's). El concepto fue inicialmente establecido por Glaze et al. (1987), quienes definieron los POA's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias con un alto potencial oxidante, principalmente el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), en condiciones prácticamente ambientales. Estos radicales pueden ser generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o mediante otras formas de energía. Tienen un alto poder oxidante (Tabla 1.1) y reaccionan con la materia orgánica a velocidades muy superiores (k : 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a las que presentan otros oxidantes alternativos como el ozono (k : 10^2 - $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Tabla 1.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Legrini et al., 1993).

<i>Especie</i>	<i>E° (V, 25°C)</i>
Flúor	3,03
Radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$)	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Los potenciales están referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Otra característica fundamental que presentan los radicales hidroxilo es su baja selectividad (Ince y Apikyan, 2000), lo que supone una propiedad muy importante para su utilización en el tratamiento de aguas residuales. Esta ventaja puede convertirse en un inconveniente ya que, a menudo, los radicales hidroxilo reaccionan con especies no

contaminantes presentes en las aguas, como bicarbonatos o materia orgánica natural en disolución (Lindsey y Tarr, 2000).

Los POA's pueden usarse solos o combinados entre sí o con métodos convencionales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes en aire y suelos. Producen adicionalmente la desinfección de las aguas tratadas por inactivación de bacterias y virus.

Como se pone de manifiesto en la Tabla 1.2, son muchos y muy diversos los contaminantes que pueden ser degradados mediante estas técnicas. Sin embargo, otros compuestos más sencillos, como el ácido oxálico, acético o derivados halogenados, como el cloroformo o el tetracloroetano, son refractarios a este tratamiento (Bigda, 1995).

Tabla 1.2. Compuestos tipo oxidables mediante radicales HO· (Bigda, 1995).

<i>Compuesto</i>	
Ácidos	Fórmico, glucónico, láctico, málico, propiónico, tartárico
Alcoholes	Bencílico, terc-butílico, etanol, etilenglicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol
Aldehídos	Acetaldehído, benzaldehído, formaldehído, tricloroacetaldehído, glioxal, isobutiraldehído
Aromáticos	Benceno, clorobenceno, fenol, mono-, di-, tri-clorofenol, p-nitrofenol, hidroquinona, xileno, trinitrotolueno
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, EDTA, propanodiamina, n-propilamina
Diazocompuestos	Antraquinona, diazo, monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano
Cetonas	Dihidroxiacetona, metiletilcetona

Existen dos vías por las cuales los radicales HO· pueden oxidar la materia orgánica, dependiendo de su naturaleza: eliminación radicalica de átomos de hidrógeno y adición de HO· a un compuesto insaturado, alifático o aromático.

La clasificación más extendida de los Procesos de Oxidación Avanzada es aquella que los divide en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos (Munter, 2001), como se muestra en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada.

<i>Procesos no fotoquímicos</i>	<i>Procesos fotoquímicos</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^-) • Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) • Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica-Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólisis con radiación ultravioleta lejano • UV/H_2O_2 • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Las principales ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales se pueden resumir en:

- Son técnicas con conversión, cuyo objetivo es transformar los contaminantes en especies inocuas.
- Generalmente se consiguen altos niveles de mineralización de los contaminantes. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies fuertemente oxidantes, no oxidan completamente la materia orgánica.

- Normalmente no generan lodos que a su vez requieren de un tratamiento y gestión posteriores.
- Son muy eficaces frente a contaminantes refractarios a otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a bajas concentraciones.
- Operando en las condiciones adecuadas consiguen niveles muy bajos de subproductos de reacción.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Generalmente mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consumen bastante menos energía que otros métodos, como la incineración o la oxidación húmeda.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables posteriormente por métodos más económicos, como el tratamiento biológico.
- No tienen los efectos negativos sobre la salud de algunos desinfectantes y oxidantes convencionales, como el cloro.

El principal inconveniente que presentan estos procesos es el elevado coste de los agentes empleados, como el ozono, H_2O_2 y la luz ultravioleta, aunque en este último caso se puede reducir en parte empleando luz solar como fuente de energía (Esplugas et al., 2002).

Una alternativa encaminada a aprovechar la eficacia de estos procesos, reduciendo en la medida de lo posible el coste que representan, es su integración con sistemas de tratamiento biológico (Andreozzi et al., 1999). La oxidación de los compuestos orgánicos presentes en las aguas mediante POA's generalmente conduce a la formación de productos orgánicos oxigenados y ácidos orgánicos de bajo peso molecular, que son más fáciles de degradar por los microorganismos (Marco et al., 1997). Por lo tanto, se pueden emplear los POA's no para alcanzar la mineralización completa del contaminante, lo que, como ya se ha comentado, puede resultar prohibitivo desde el punto de vista económico, sino como una vía para reducir o eliminar la toxicidad de un efluente previo a un tratamiento biológico. Esta alternativa presenta un

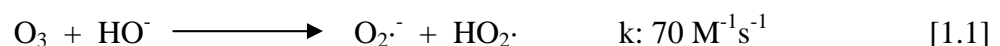
gran interés desde el punto de vista económico, ya que los costes, tanto de instalación como de tratamiento, son, en general, menores en el caso del proceso biológico.

1.3.1.- Métodos no fotoquímicos

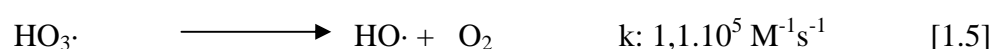
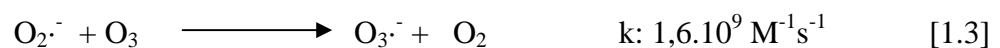
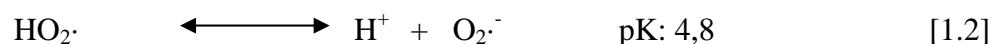
Los POA's no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa. Entre estas tecnologías se encuentra el proceso de oxidación Fenton, que se describirá más detalladamente en el capítulo 1.4.

Ozonización en medio alcalino (O_3/HO^-)

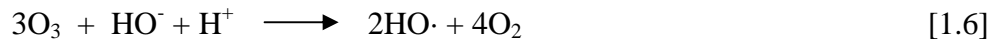
La oxidación de la materia orgánica cuando se emplea ozono puede seguir dos vías. La primera consiste en la reacción directa (lenta y selectiva) entre el ozono y los compuestos presentes en disolución. Por esta vía no se generan radicales hidroxilo, por lo que no se trataría de un proceso de oxidación avanzada propiamente dicho. El segundo de los itinerarios implica la reacción del ozono para formar radicales hidroxilo ($HO\cdot$) por la presencia de sustancias iniciadoras o promotoras (reacción rápida y no selectiva). La vía de iniciación clásica es la reacción con el ión hidroxilo (HO^-), de constante cinética pequeña pero cuya velocidad se incrementa al aumentar la basicidad del agua.



A partir de estos radicales libres se forma el radical $HO\cdot$ según el siguiente mecanismo de reacciones en cadena:



La reacción global del proceso sería la siguiente:



El tipo de productos formados a partir de la reacción entre los radicales HO^\cdot y la materia orgánica tiene un papel fundamental para que el proceso se acelere o inhiba. Así, si los productos de reacción son capaces de regenerar el radical O_2^\cdot , se incrementa la velocidad de descomposición del ozono en radicales libres. Dentro de este grupo se encuentran ácidos como el fórmico y el glioxílico, alcoholes primarios, ión fosfato y compuestos con el grupo arilo. Por el contrario, otros compuestos, como alcoholes terciarios, el grupo alquilo y los carbonatos y bicarbonatos actúan de inhibidores, ya que reaccionan con el radical HO^\cdot sin generar O_2^\cdot (Rice et al., 1982).

Entre los productos de oxidación y, a diferencia de otros tratamientos, como la cloración, la ozonización no produce trihalometanos (THM) u otros compuestos halogenados.

La principal desventaja de este oxidante es que debe generarse *in situ*, por lo que resulta necesario disponer de un sistema de producción en el propio lugar de utilización. A este inconveniente hay que añadir su elevado precio y que en muchos casos no se consigue la mineralización completa del contaminante, apareciendo compuestos refractarios, principalmente ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (Montero de Espinosa, 2003).

Por otro lado, al tratarse de una molécula gaseosa, existen limitaciones de transferencia de materia, lo que hace necesario el empleo de sistemas de agitación que rompan las burbujas de tal manera que se maximice el área de contacto entre éstas y el medio. No es posible trabajar a elevadas temperaturas, ya que el burbujeo del gas puede arrastrar compuestos inicialmente presentes en el medio o intermedios de reacción. Por último, como el efluente no puede contener ozono residual, deben emplearse agentes desgasificantes al final del proceso, con el consiguiente aumento del coste.

La ozonización se utiliza como tratamiento terciario en las plantas de potabilización, así como en el tratamiento de distintos efluentes industriales. Sevimli y Sarikaya (2002) utilizan este proceso para el tratamiento de efluentes textiles, alcanzando altas reducciones en el color, aunque no así de DQO. Tras el tratamiento, la

biodegradabilidad del efluente aumenta 1,6 veces. Otros autores (Wu et al., 2004) aplican este proceso para el tratamiento de los lixiviados de los vertederos de residuos sólidos urbanos (pH_0 : 8,1), mejorando significativamente la relación DBO/DQO desde 0,1 hasta 0,5, aunque la reducción de carbono orgánico total (COT) observada es baja, tan sólo del 15%. Esto indica que durante el proceso, si bien apenas se produce mineralización, los compuestos presentes son oxidados a productos menos tóxicos.

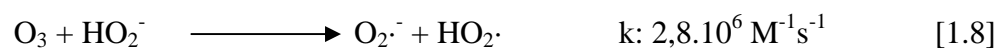
Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Aunque el ozono se considera un agente muy reactivo, la ozonización no resulta un método viable para eliminar determinadas sustancias presentes en el agua, como es el caso de pesticidas y disolventes clorados, como el tri- o el tetracloroetileno (von Gunten, 2003), puesto que su velocidad de reacción es muy lenta. La adición de H_2O_2 , oxidante y ácido débil, aumenta la velocidad de este proceso, ya que se acelera la descomposición del ozono en radicales hidroxilo.

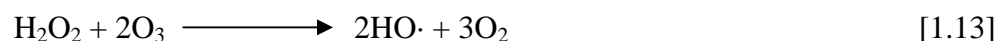
El peróxido de hidrógeno disuelto en agua se encuentra disociado según el siguiente equilibrio:



De las dos especies, el ión HO_2^- reacciona más rápidamente con O_3 y constituye el iniciador de su descomposición a través de la siguiente secuencia de reacciones radicalarias (Staehelin y Hoigne, 1982):



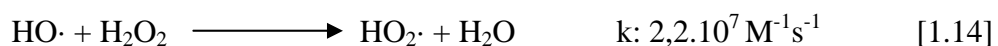
La reacción global sería la siguiente (Glaze y Kang, 1989):



Por lo tanto, la materia orgánica podrá ser oxidada por dos vías simultáneas, directa o reacción con ozono y radicalica o reacción con el radical hidroxilo.

La diferencia respecto a la ozonización en medio alcalino estriba en la constante cinética de la reacción de iniciación (ecuaciones [1.1] y [1.8]), de manera que la concentración de radicales HO·, generada cuando se combinan O₃ y H₂O₂, será varios órdenes de magnitud superior a la debida a la etapa de iniciación básica con iones hidroxilo.

La concentración de H₂O₂ presenta un efecto contrapuesto, ya que si se emplean dosis elevadas puede actuar como inhibidor del proceso, consumiendo, no sólo el ozono disponible (lo que impide el desarrollo de la vía directa de ozonización), sino también los propios radicales hidroxilo generados (Christensen et al., 1982).



Por otra parte, el empleo de altas concentraciones de peróxido de hidrógeno no es de interés práctico, ya que el límite de vertido es 34 mg/L (10⁻³ M) (Ferrero, 2001).

El proceso es caro pero rápido, y permite tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones (ppb), a pH entre 7 y 8. La relación molar óptima O₃/H₂O₂ es alrededor de 2:1. Al igual que en la ozonización directa, el proceso se acelera al aumentar el pH. Uno de sus principales campos de aplicación es la degradación de pesticidas presentes en aguas. También se ha usado en la decoloración de compuestos de aguas residuales de la industria papelera y en la eliminación de residuos farmacéuticos y lixiviados de vertederos. Asimismo, es excelente para el post-tratamiento de aguas sometidas a desinfección con cloro o dióxido de cloro, ya que ha resultado efectivo en la descomposición de compuestos organoclorados, como el tricloroetileno, tetracloroetileno, etc.

Acero et al. (2003) comparan las velocidades de degradación de cuatro herbicidas mediante ozonización y O₃/H₂O₂ (relación molar 2:1). Los resultados ponen de manifiesto el aumento de velocidad cuando se combinan los dos oxidantes. En todos

los casos, la reacción radicalaria es responsable de más del 96% de la reducción alcanzada. Por su parte, Goi y Trapido (2002), estudian el efecto de la dosis de H_2O_2 en la eliminación de 2,4-dinitrofenol cuando se burbujea ozono. Según aumenta la cantidad de H_2O_2 lo hace la eficiencia del proceso, pero sólo hasta un cierto límite, a partir del cual la velocidad disminuye. En los dos casos se reduce la toxicidad del efluente.

Oxidación electroquímica

La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados en agua (Brillas, 1998) produce reacciones químicas primarias, con la generación de radicales $\text{HO}\cdot$, que oxidan luego la materia orgánica:

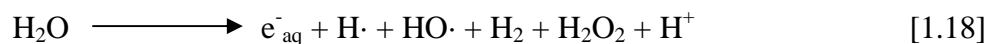


La eficiencia del sistema puede mejorarse mediante la adición de Fe (II), y el proceso se conoce como **electro-Fenton**. Así por ejemplo, la degradación por oxidación anódica de anilina en agua, mediante una corriente de 20 A conduce a un 18% de eliminación del carbono orgánico total (COT) al cabo de 6 h. Si el proceso se lleva a cabo empleando el método electro-Fenton, se consigue un 61% de disminución del COT al cabo de 2 h.

Radiólisis γ y procesos con haces de electrones

Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos y radicales, por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas u ondas electromagnéticas de alta energía (Makogon et al., 1998). Se puede usar radiación γ , rayos X o aceleradores de haz de electrones, como los de tipo Van-de-Graaf o los lineales.

Cuando el haz de electrones penetra en el agua, éstos pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de H_2O , y se generan especies reactivas:



Las tres primeras especies son los productos primarios de la radiólisis del agua. Los e^-_{aq} y los $\text{H}\cdot$ son reductores fuertes, mientras que el radical $\text{HO}\cdot$ actúa como oxidante.

El método es ideal para el tratamiento de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y semivolátiles (COSV's) en aguas. Ataca principalmente a compuestos halogenados, como los bifenilos policlorados (PCB's), difícilmente oxidables. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a productos de menor masa molecular. El método no genera residuos, lodos u otros desechos que necesiten tratamiento posterior, ni compuestos tóxicos, como las dioxinas. Como contrapartida, si las dosis de radiación son bajas, se pueden formar aldehídos, ácidos orgánicos y COSV's resistentes. El proceso requiere un alto consumo eléctrico y no es viable para altas concentraciones de contaminantes, por su elevado coste.

Plasma no térmico

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia, que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico). El plasma puede generarse por vía no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía; la energía de los electrones en el plasma es de unos 10 eV. El plasma es una buena fuente de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes, como $\text{HO}\cdot$, N , H , NH , CH , O_3 , los propios electrones, etc. La presencia de estas especies permite la utilización del método en múltiples aplicaciones, como eliminación de SO_x y NO_x de gases de escape, descomposición de hidrocarburos alifáticos y alifáticos halogenados, tratamiento de gases de salida industriales y de incineradoras, tratamiento de COV's en suelos y aguas subterráneas, tratamiento de sólidos contaminados con COV's, etc. (Rosocha y Korzekwa, 1999).

La técnica no genera subproductos tóxicos, como dioxinas o furanos, opera en torno a las condiciones ambientales, no requiere combustible ni catalizadores y puede eliminar simultáneamente compuestos orgánicos peligrosos y emisiones de tipo SO_x/NO_x .

Descarga electrohidráulica – Ultrasonido

Esta tecnología usa ultrasonido de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), y se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapso repetido de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 bar en el centro de las burbujas colapsadas) (Huang et al., 1993). La degradación de la materia orgánica por sonolisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de H₂O supercrítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados por distintas rutas, como las indicadas a continuación. La reacción [1.20] muestra la formación de peróxido de hidrógeno que, junto con el HO·, es un oxidante energético.



La técnica es económicamente competitiva y simple, y la degradación se completa en tiempos cortos (Joseph et al., 2000). El método es muy bueno para tratar contaminantes volátiles, ya que la combustión se realiza directamente dentro de las burbujas calientes colapsantes. Se ha aplicado para eliminar el cloro del clorobenceno y m-diclorobenceno, para descomponer hidrocarburos alifáticos y alifáticos clorados (CCl₄, CHCl₃), para degradar p-nitrofenol, TNT y surfactantes, para descomponer y decolorar colorantes azoicos, etc. Puede mejorarse por adición de H₂O₂, O₃ o Fe(II).

1.3.2.- Métodos fotoquímicos

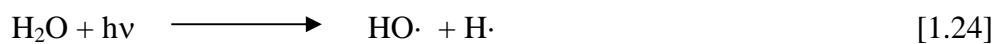
La capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos sugiere también la utilidad de explorar su generación por vía fotoquímica. El uso de luz proporciona ciertas ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del radical HO· como oxidante. Entre las principales ventajas de los métodos fotoquímicos cabe mencionar:

- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin agregar reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con los radicales HO·.
- Evitan el uso de O₃ o reducen su consumo, con la consiguiente disminución de costes, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el O₃ necesita pH altos).
- Aumenta la flexibilidad del sistema, ya que permite el uso de una diversidad de oxidantes y condiciones de operación.

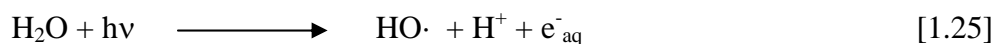
Los procesos de oxidación avanzada inducidos por radiación luminosa no son adecuados para tratar mezclas de sustancias de elevada absortividad, o con altos contenidos de sólidos en suspensión, pues la eficiencia disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

Fotólisis del agua en el ultravioleta lejano

Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores que la UV-C, es decir, por debajo de 190 nm, y emplea generalmente lámparas de Xe ($\lambda = 172$ nm). El uso más importante de esta radiación es la fotólisis del agua (ecuación [1.24]), que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno, con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de la radiación empleada (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm, respectivamente) (González y Braun, 1995):



También se producen electrones, pero con bajos rendimientos cuánticos (0,04 a 185 nm):



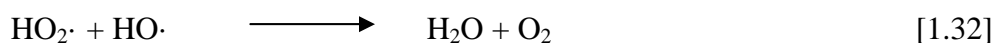
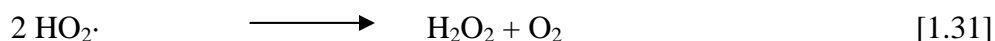
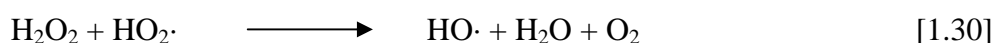
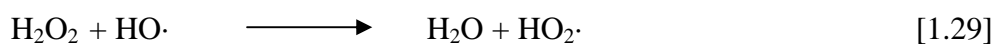
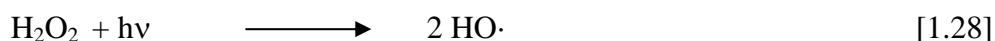
A partir de los radicales primarios se generan rápidamente $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{O}_2\cdot^-$:



Los oxidantes ($\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$) y reductores ($\text{H}\cdot$, e^-_{aq} , $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. La técnica se utiliza para la degradación de contaminantes en aguas y en corrientes de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (clorados y fluorados, como ClCH_3). Puede operar con altas eficiencias sin necesidad de emplear agentes químicos, por lo que puede resultar un método competitivo y simple. Sin embargo, requiere el suministro de oxígeno, el uso de material de cuarzo y la disponibilidad de una fuente de alta potencia. La técnica no está aún comercializada, y se encuentra en fase de desarrollo.

UV/ H_2O_2

La activación del H_2O_2 puede conseguirse irradiando con luz UV a una longitud de onda inferior a 280 nm. De esta forma se consigue la ruptura homolítica del H_2O_2 , obteniendo dos radicales $\text{HO}\cdot$ por cada molécula de H_2O_2 :



El principal inconveniente del proceso se debe a la baja absorptividad del H_2O_2 ($\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 254 nm), por lo que sólo se aprovecha una pequeña fracción de la radiación incidente, lo que obliga a emplear altas concentraciones de oxidante. Sin embargo, la concentración de H_2O_2 tiene dos efectos contrapuestos. Por un lado, la velocidad de reacción aumenta según se incrementa la dosis de oxidante, pero sólo hasta un cierto punto, a partir del cual el peróxido de hidrógeno empieza a inhibir la degradación fotolítica. Al aumentar la concentración de H_2O_2 , la reacción [1.29]

adquiere una importancia creciente y, por lo tanto, el peróxido de hidrógeno actúa como sumidero de radicales libres, reduciendo la concentración de HO· en disolución (Alnaizy y Akgerman, 2000).

La velocidad de este proceso depende del pH, aumentando en condiciones alcalinas (Legrini et al., 1993). Este efecto se justifica por la mayor absorptividad del anión peróxido (HO_2^-), $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 254 nm. Como ya se ha comentado, a pH básico, el equilibrio del H_2O_2 se encuentra desplazado hacia la formación de esta especie.

Este proceso se ha mostrado efectivo en el tratamiento de contaminantes presentes en aguas y efluentes industriales, incluyendo organoclorados alifáticos, aromáticos, fenoles (clorados y sustituidos) y plaguicidas.

UV/O₃

La eficacia del proceso de oxidación con ozono aumenta cuando se combina con el empleo de luz ultravioleta. El ozono, tanto en fase gaseosa como disuelto en agua, absorbe radiación UV, especialmente a una longitud de onda de 253,7 nm (absortividad molar del ozono $\epsilon_{254\text{nm}}$: $3.300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Mediante este proceso, cuando se trabaja en fase acuosa, se genera H_2O_2 como intermedio, que posteriormente se fotoliza en radicales hidroxilo, aunque también puede actuar directamente acelerando la descomposición del ozono en radicales libres (Staehelin y Hoigne, 1982). En realidad se trata de una combinación de UV/ H_2O_2 y O₃/ H_2O_2 :



Aunque la ruptura fotoquímica del peróxido de hidrógeno es el mecanismo más sencillo para la generación de radicales, la baja absorción que presenta el H_2O_2 a 254 nm ($\epsilon_{254\text{nm}} = 18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) limita la concentración de radicales HO· en disolución conseguida por este procedimiento.

Constituye el sistema menos económico, pero el que consigue las mayores velocidades de oxidación, ya que en el mismo pueden darse, además de la vía indirecta de ozonización, hasta tres vías directas de degradación: ozonización, fotólisis y oxidación mediante peróxido de hidrógeno.

El método se ha aplicado a la potabilización de aguas, en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas, en desinfección, en decoloración de aguas de la industria del papel y en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados. Es el mejor método para el tratamiento de PCB's.

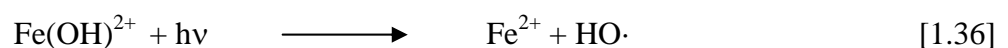
El uso de ozono, como ya se ha comentado, implica siempre altos costes de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de materia por la baja solubilidad del O₃ en agua.

También puede utilizarse la **combinación UV/H₂O₂/O₃**, que acelera la descomposición del ozono, produciendo un aumento en la velocidad de generación de radicales HO·. El proceso realmente es una combinación de los sistemas UV/O₃ y O₃/H₂O₂, y produce un aumento neto de la eficacia.

Foto-Fenton

La velocidad de degradación de los compuestos orgánicos mediante la oxidación Fenton se incrementa cuando se irradia con luz UV-VIS con una longitud de onda superior a 300 nm. El efecto positivo de la radiación sobre la velocidad de degradación se cree que es debido a dos factores:

- Fotorreducción de los iones Fe(III) a Fe(II). En este paso se generan nuevos radicales HO· y se regenera el catalizador, que puede continuar reaccionando con más moléculas de H₂O₂ (Pérez et al., 2002a, b).



donde Fe(OH)²⁺ es la especie predominante de Fe(III) a pH 2-3.

- Fotólisis de los complejos entre el Fe(III) y los intermedios orgánicos (Jones, 1999). Los intermedios generados durante la oxidación pueden reaccionar con el Fe(III) formando complejos. Estos complejos son foto-reactivos, produciendo CO₂, radicales orgánicos y Fe²⁺ cuando son irradiados, lo que aumenta la velocidad del proceso.

El método es eficaz, pero tiene la desventaja de que debe añadirse H₂O₂ continuamente y mantener condiciones ácidas. Los usos más frecuentes de esta tecnología han sido el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados. Se han tratado con éxito compuestos nitroaromáticos, fenoles policlorados, herbicidas (2,4-D y 2,4,5-T) y plaguicidas.

Fotocatálisis heterogénea

Este proceso consiste básicamente en el empleo de una radiación próxima a la longitud de onda de la luz ultravioleta, para excitar un semiconductor (catalizador) en presencia de oxígeno, generándose radicales HO· a partir del H₂O. De esta forma se evita utilizar un oxidante (O₃, H₂O₂) en el proceso.

Al incidir la radiación sobre la superficie del catalizador se produce el salto de un electrón desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC), quedando un hueco (h⁺) en la BV. Para que este proceso tenga lugar, la energía de la radiación incidente debe ser igual o superior a la diferencia de energía entre las dos bandas (3,2 V), por lo que la longitud de onda debe ser inferior a 380 nm (Malato et al., 2002):



El siguiente paso es la formación de especies radicálicas sobre la superficie del TiO₂ y/o la oxidación directa de la materia orgánica (R):



Por su parte, los electrones excitados pueden reaccionar con aceptores de electrones como el oxígeno, ya sea aquél que se encuentra adsorbido o el disuelto en agua:



También existe la posibilidad de recombinación de los electrones de la capa de conducción con los huecos de la capa de valencia:



En la Figura 1.1 se esquematiza el proceso.

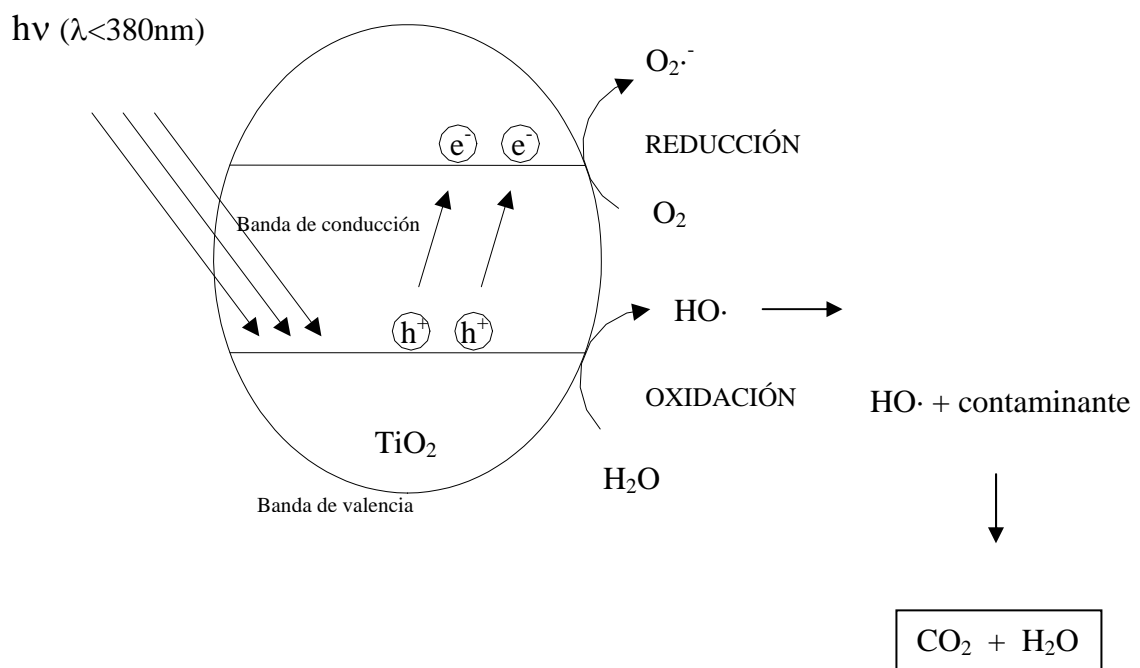


Figura 1.1. Mecanismo general de la fotocatalisis (Robert y Malato, 2002).

Como catalizador, aunque se han probado otros compuestos (ZnO , CdS , FeO , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnS), se utiliza casi exclusivamente el TiO_2 (anatasa o rutilo). De las dos estructuras cristalinas que presenta el TiO_2 , la anatasa parece ser la forma más activa en la mayoría de los casos (Schiavello, 1997).

La fotocatalisis heterogénea se ha utilizado con éxito en el tratamiento de diversos compuestos refractarios, entre los que se encuentran disolventes clorados, insecticidas, pesticidas, colorantes y detergentes (Robert y Malato, 2002).

El pH juega un papel determinante en las reacciones fotoquímicas. Normalmente, este proceso es más eficaz en medio ácido ($3 < \text{pH} < 5$). Este parámetro afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador (Blanco et al., 2001).

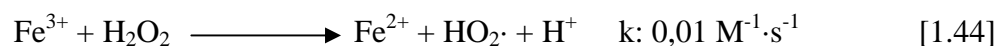
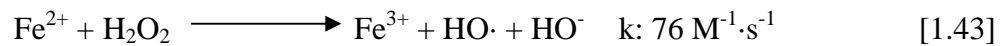
Respecto a las características del catalizador, por lo general, son ventajosas una elevada área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. De esta manera, se suele utilizar en forma de polvo ($< 0,5 \mu\text{m}$) y disperso sobre la disolución acuosa irradiada (slurry), ya que los rendimientos son mayores que los que se alcanzan en lecho fijo. Sin embargo, a escala industrial la utilización de TiO_2 en polvo presenta un grave problema de cara a su separación. Junto con este inconveniente, la utilización de altas dosis de catalizador para acelerar el proceso aumenta la turbidez de la disolución, lo que disminuye la profundidad de penetración de la radiación ultravioleta y, en consecuencia, el rendimiento unitario del TiO_2 . Este problema puede solucionarse fijando el catalizador en un soporte. Para su elección debe tenerse en cuenta que el material ha de ser transparente a la radiación ultravioleta, presentar una alta afinidad por el TiO_2 sin afectar a la reactividad de la fase activa, una alta superficie específica y buena capacidad de adsorción de los contaminantes orgánicos (Pozzo et al., 1997). Como soportes se han empleado distintos sólidos, muchos de ellos basados en el SiO_2 , como por ejemplo, fibras de vidrio, gel de sílice y zeolitas.

Al igual que en el resto de los procesos de oxidación avanzada, el principal inconveniente de la fotocatalisis es su elevado coste, en este caso debido a la radiación ultravioleta. Para contrarrestar este inconveniente se recurre a utilizar directamente luz solar, si bien debe tenerse en cuenta que sólo un 5% de la radiación solar presenta una energía superior a 3,2 eV. Se hace, pues, necesaria la utilización de colectores para conseguir un mayor aprovechamiento de la radiación incidente.

Los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos condiciones en las cuales los POA's (fotoquímicos o no) pueden resultar una variante interesante a los procesos de cloración tradicional o de tratamiento biológico. En general, los POA's son más adecuados para tratar caudales o volúmenes pequeños, y concentraciones no muy elevadas. Su gran potencial está centrado en el tratamiento de aguas residuales con contaminantes resistentes a los métodos convencionales. En ese sentido, los POA's son, en muchos casos, técnicas complementarias a las tradicionales (en especial al tratamiento biológico).

1.4.- LA OXIDACIÓN FENTON COMO MÉTODO DE TRATAMIENTO DE AGUAS

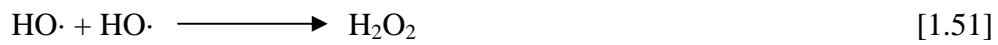
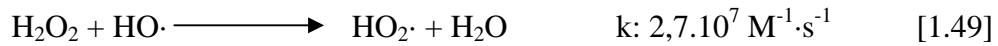
Entre los procesos de oxidación avanzada, uno de los más efectivos y el más económico es el proceso Fenton, descrito por primera vez en 1894 por H.J.H. Fenton y consistente en la adición de sales de Fe^{2+} en medio ácido ($\text{pH} \leq 3$) para promover la descomposición catalítica del H_2O_2 en radicales $\text{HO}\cdot$, los cuales son capaces de oxidar la materia orgánica y compuestos inorgánicos, como sulfuros, presentes en el agua residual. El esquema de reacción es el siguiente:



En presencia de sustancias susceptibles de reaccionar con los radicales $\text{HO}\cdot$, otro posible esquema para la regeneración del catalizador (Fe^{2+}) es (Al-Hayek y Doré, 1985):



El proceso es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de radicales $\text{HO}\cdot$. Un exceso de iones Fe^{2+} puede atraparlos, al igual que los halógenos, el H_2O_2 o el radical perhidroxilo, afectando negativamente al proceso de oxidación:



La velocidad de la reacción Fenton debería ser muy dependiente de la presencia de “especies secuestrantes” de radicales como el t-butanol o iones Cl^- , pero en algunos casos no se ha observado una disminución significativa incluso con altas concentraciones de estas especies (Rahhal y Richter, 1988). Este hecho ha llevado a algunos autores a analizar la presencia de especies oxidantes adicionales mediante el empleo de técnicas de captura de EPR-spin, concluyendo que en el sistema de oxidación Fenton coexisten dos especies oxidantes: radicales hidroxilo (libres o acomplejados) y organocomplejos de hierro de alta valencia (ión ferril, $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$) (Gogate y Pandit, 2004). Predominará una u otra especie en el medio de reacción en función de las condiciones de operación (naturaleza del sustrato, $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$, adición de “especies secuestrantes” de radicales hidroxilo, etc.).

La aplicación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales presenta ventajas debido, por un lado, a la disponibilidad y bajo coste del Fe, elemento no tóxico, y por otro, a la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente. Otra de las ventajas que presenta este proceso es que no se forman compuestos clorados como en otras técnicas de oxidación, y no existen limitaciones de transferencia de materia, por tratarse de un proceso homogéneo. El diseño del sistema para su aplicación tecnológica es sencillo (Bigda, 1995). Asimismo, no es necesario suministrar energía extra para activar el H_2O_2 , pudiendo trabajar a presión atmosférica y temperatura ambiente. Los puntos débiles más importantes del proceso Fenton son el elevado coste del H_2O_2 y el hecho de que, al tratarse de un proceso homogéneo, el hierro incorporado se pierde con el efluente, lo que, además, hace obligada la separación del mismo, que normalmente se lleva a cabo por precipitación como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en la etapa final de neutralización.

Si bien la reactividad inicial es función de la concentración de Fe^{2+} , el rendimiento del proceso (o grado de mineralización) depende, entre otros factores (temperatura, pH, concentración de catalizador y de H_2O_2), de la reducción de Fe^{3+} a

Fe^{2+} , por lo que la regeneración del Fe^{2+} presenta una gran importancia. Además, no todos los compuestos orgánicos reaccionan con el radical $\text{HO}\cdot$ a la misma velocidad, sino que la reactividad del sistema Fenton es función de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes. En cualquier caso, está limitada por la presencia de Fe^{2+} y, por lo tanto, por el poder reductor de los intermedios de oxidación (Al-Hayek y Doré, 1985). Por otro lado, existen intermedios de reacción que en lugar de reducir el Fe^{3+} forman complejos con él, eliminándolo del ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, reduciendo y/o inhibiendo la oxidación.

El sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ presenta su máxima actividad catalítica a pH 2,8-3,0. Un incremento o disminución en este valor del pH reduce bruscamente la eficacia. Para valores de pH > 3-4, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y descompone el H_2O_2 preferentemente a O_2 y H_2O (Szpyrkowicz et al., 2001). Además, la formación de complejos de Fe(II) a valores altos de pH conduce a la disminución de la concentración de Fe^{2+} (Benítez et al., 2001). Por otro lado, para valores de pH más ácidos, la regeneración del Fe^{2+} por reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 se ve inhibida (Pignatello, 1992).

Otro factor que tiene una gran importancia es la temperatura. Presenta dos efectos contrapuestos. Por un lado, un aumento favorece la cinética del proceso pero también disminuye la estabilidad del H_2O_2 , cuya velocidad de descomposición a O_2 y H_2O aumenta alrededor de 2,2 veces por cada 10 °C, en el intervalo de 20-100 °C (Jones, 1999).

La dosis de catalizador empleada y la concentración de H_2O_2 son dos factores que determinan la cinética del proceso. Ambas variables se encuentran relacionadas entre sí. Además, la concentración de H_2O_2 necesaria está igualmente ligada con la concentración inicial de contaminante. Se suelen emplear cantidades referidas a la relación estequiométrica, entendida como la cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para oxidar el contaminante a CO_2 y H_2O (Lücking et al., 1998).

La no selectividad del proceso lo convierte en un método capaz de eliminar compuestos orgánicos de diversa naturaleza (Tabla 1.4). Son muy pocos los compuestos resistentes al ataque de este reactivo, entre los que cabe citar la acetona, el ácido acético,

el ácido oxálico, las parafinas y algunos alcanos clorados (tetracloroetano, tricloroetano) (Bigda, 1995).

Este tratamiento se puede aplicar no sólo a aguas, sino también a lodos y suelos contaminados. Los principales efectos que se consiguen con el mismo son:

- Destrucción de los contaminantes orgánicos
- Reducción de la toxicidad
- Mejora de biodegradabilidad
- Reducción de la DBO y DQO
- Reducción del olor y color

A escala de laboratorio, el proceso suele llevarse a cabo por cargas, bien adicionando los reactivos (Fe^{2+} y H_2O_2) al principio (Esplugas et al., 2002) o distribuidos a lo largo del tiempo de reacción (Rivas et al., 2002; Kang N. et al., 2002). El reactor se construye normalmente vidrio, con el fin de evitar posibles efectos catalíticos de otros materiales, en particular del acero. En algunos casos la experimentación se realiza en ausencia de luz, para evitar el posible efecto fotocatalítico de la radiación solar (Rivas et al., 2002; Kang et al., 2002). La temperatura de operación habitualmente es 25-30 °C y el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ próximo a 3. Debe tenerse en cuenta que durante el proceso de oxidación se generan ácidos orgánicos de cadena corta (maleico, oxálico, fórmico), que acidifican más el medio, alejándolo del valor de máxima actividad catalítica. Por ello, algunos autores (Kang et al., 2002) controlan el pH para mantenerlo siempre en un valor próximo a 3.

Tabla 1.4. Compuestos orgánicos susceptibles de oxidación mediante el proceso Fenton.

ÁCIDOS	ALCOHOLES	ALDEHÍDOS	AROMÁTICOS	AMINAS	OTROS
Cadena abierta: Fórmico Propiónico	Cadena abierta: Metanol Etanol Isopropanol Terc-butanol	Cadena abierta: Formaldehído Acetaldehído Isobutiraldehído Glioxal	Monocíclicos: Benceno Fenol Bencenodiolos	Cadena abierta: Dietilamina Dimetilformamida n-propilamina propilendiamina	Éteres: Tetrahydrofurano
Monosustituido: Láctico Málico	Cíclicos: Fenil metanol	Cíclicos: Benzaldehído	Policíclicos: Tolueno Xileno	Cíclicos: Anilina	Cetonas: Metil-etil-cetona Dihidroxiacetona
Polisustituidos: Glucónico Tartárico	Poliolios: Étilen glicol Glicerol Propilendiol	Sustituidos: Tricloro Acetaldehído	Sustituidos: Clorobenceno Clorofenoles Trinitrotolueno p-nitrofenol	Derivados: Ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) Explosivos (RDX o Aciclonita)	Varios: Antraquinona Pigmentos (mono y diazo)

1.4.1.- Aplicaciones del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales industriales

A escala industrial existen diversas soluciones para la aplicación de la tecnología Fenton en el tratamiento de aguas residuales (Collivignarelli et al., 1997 y 2000; Ramírez et al., 2004; Vall et al., 2007). Por lo general, la reacción se lleva a cabo en un reactor tipo tanque agitado, con diferentes formas de alimentación del Fe y el H₂O₂.

Un ejemplo de aplicación industrial es el tratamiento de las aguas residuales de la compañía *Miclén*, en Levice (Eslovaquia), dedicada a la fabricación de productos cosméticos. Las aguas residuales de esta industria se tratan desde septiembre de 1999 con un proceso desarrollado por la empresa eslovaca PROX T.E.C. Poprad S.r.o. (Figura 1.2) que se dedica al tratamiento de aguas residuales de diferentes tipos de industrias (química, textil, alimentaria) (www.prox.sk).

La oxidación Fenton se emplea como pre-tratamiento químico de la corriente residual, que posteriormente se somete a un proceso biológico. El objetivo del pre-tratamiento mediante el proceso Fenton es reducir la concentración de contaminantes orgánicos y degradar varios tensioactivos y otros compuestos resistentes a la degradación biológica.

El proceso se lleva a cabo en un reactor tipo tanque agitado. Esta instalación puede operar tanto en continuo como por cargas. Cuando la operación tiene lugar en discontinuo, los reactivos se adicionan al inicio del proceso. En ambos casos, el tiempo de reacción necesario para el proceso Fenton es de 2-2,5 h.

Posteriormente, y tras una etapa de sedimentación, el sobrenadante se bombea al reactor biológico, mientras que los lodos formados se depositan en un vertedero controlado. En la Tabla 1.5 se recogen los resultados alcanzados mediante este procedimiento. El coste global del proceso, incluyendo los reactivos químicos y el consumo de energía eléctrica, varía entre 0,46-0,58 €/m³, en función de las características del agua residual entrante.

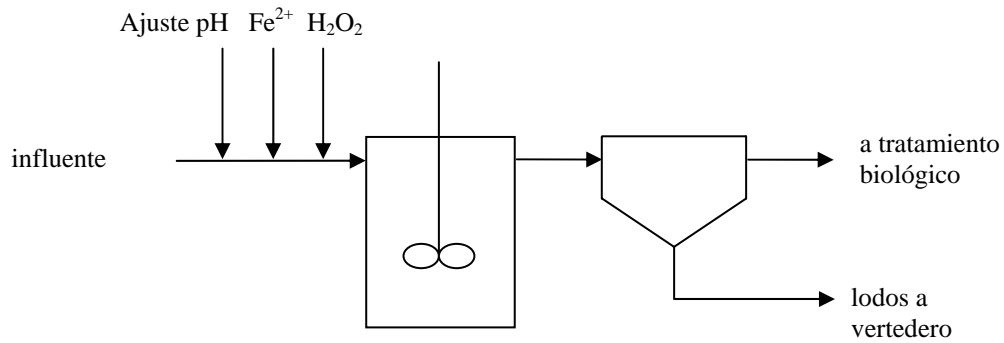


Figura 1.2. Esquema de la instalación para el pretratamiento de las aguas residuales de la empresa *Miclén* mediante oxidación Fenton.

Tabla 1.5. Resultados del tratamiento combinado Fenton-Biológico de las aguas residuales de la empresa *Miclén*.

Parámetros (mg/L)	Operación en continuo			Operación en discontinuo			Límite de vertido (mg/L)
	Influente	Efluente	Red. (%)	Influente	Efluente	Red. (%)	
DBO ₅	420	26	93,8	1.910	47	98	200
DQO	760	48	93,7	3.436	87	98	400
SS	-	-	-	980	1.250	-	1.260
N-NH ₄ ⁺	0,0	4,36	-	0,0	0,0	-	10
P _{Total}	12,12	2,67	-	8,4	3,8	-	5
Tensioactivos	47,5	0,91	78	48,5	0,09	99	50

En la bibliografía existen numerosos trabajos en los que se estudia la oxidación de diferentes contaminantes en agua mediante el proceso Fenton. Los compuestos fenólicos se toman frecuentemente como referencia en estos estudios, debido a su toxicidad y a su presencia en numerosos efluentes industriales. Las actuales líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales de diversas industrias, como la química, farmacéutica, papelera, textil, alimentaria, procesado del corcho, lixiviados de vertedero etc., contaminadas con compuestos de diversa naturaleza, como fenoles, clorofenoles o hidrocarburos aromáticos policíclicos. Estas

aguas residuales presentan valores de DQO y COT muy diferentes. Así, el efluente generado por una industria farmacéutica puede alcanzar valores de DQO superiores a 350 g/L, mientras que en los procedentes del blanqueo de la celulosa dichos valores se sitúan en torno a 1.250 mg/L. Estas diferencias hacen que el rendimiento y las condiciones de operación óptimas del proceso varíen significativamente de unos casos a otros. Resulta claro, por tanto, que la relación $H_2O_2/Fe^{2+}/carga$ contaminante variará de un efluente a otro, debiendo ajustarse las condiciones óptimas de operación mediante ensayos de laboratorio.

La mayoría de los trabajos publicados se centran en el efecto de las principales variables de operación (pH, dosis de hierro, concentración de oxidante y temperatura) sobre la reducción de la concentración del compuesto de partida (Chamarro et al., 2001) o bien de parámetros globales, como DQO y COT (Guedes et al., 2003).

Industria química

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

Barbusinski y Filipek (2001) analizaron la eficacia del proceso Fenton en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la producción de pesticidas en el sureste de Polonia. La mayoría de los pesticidas fueron completamente degradados usando una dosis de H_2O_2 de 2,5 g/L, la cual corresponde a 5 veces la cantidad teórica estequiométrica referida a la DQO inicial del agua. Los mejores resultados se alcanzaron con los pesticidas organofosforados, que fueron degradados en un 97-100%. No obstante, la eficacia de eliminación de los organoclorados fue también alta (> 90%), y la toxicidad del efluente para la bacteria bioluminiscente *Vibrio fischeri* se redujo drásticamente.

Las aguas residuales generadas en la extracción de petróleo, su refino y procesado químico han sido tratadas con éxito mediante el sistema Fenton a temperatura ambiente y presión atmosférica (López et al., 1999). Estos autores evaluaron la

eficiencia de este proceso en el tratamiento de dos muestras diferentes de agua residual, una procedente de las operaciones de producción de petróleo y la otra de un complejo de plantas petroquímicas. Los contaminantes tratados, en concentraciones peligrosas, fueron: m-cresol, 2-clorofenol, metil-tertbutil-eter (MTBE) y aromáticos volátiles (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno). En todos los casos se observó una significativa mineralización (oxidación completa) de los contaminantes en periodos de tiempo relativamente cortos.

Los efluentes del curtido del cuero producen un impacto ambiental importante, ya que esta industria genera aguas residuales alcalinas con elevadas concentraciones de materia orgánica, sulfuros, sólidos en suspensión y sales, con elevados valores de toxicidad. El tratamiento de estas aguas industriales mediante la combinación de procesos de oxidación química y biológica ha sido estudiado por Vidal et al. (2004). En dicho estudio la oxidación Fenton fue usada como un pre-tratamiento en discontinuo. Las relaciones $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (molar) y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ (másica) empleadas fueron 9 y 4, respectivamente, alcanzándose una reducción de la DQO próxima al 90%. Posteriormente, el efluente oxidado fue alimentado a un sistema de lodos activos, obteniéndose una eliminación del 35-60% y 60-70% de DQO y DBO, respectivamente. Este tratamiento combinado incrementó, por tanto, 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 *D. magna* y *D. pulex* mostraron que este tipo de tratamiento sólo logra una eliminación parcial de la toxicidad de estos efluentes.

Las aguas residuales procedentes de la fabricación de resinas fenólicas presentan una elevada concentración de fenol y derivados, los cuales son ciertamente tóxicos y refractarios. Kavitha y Palanivelu (2004) evaluaron la eficiencia de los tratamientos Fenton y foto-Fenton (con radiación UV y solar) para la degradación de fenol en aguas residuales sintéticas y reales. El efluente industrial procedía de una fábrica de resinas en India, y se caracterizaba por un contenido de 2.904 mg/L de DQO, 933 mg/L de carbono orgánico disuelto (COD) y 1.215 mg/L de fenol. Las condiciones de operación óptimas fueron: temperatura ambiente, pH = 3, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 2,2$ (másica) y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,026$ (molar) en Fenton y 0,013 en Fenton-solar. En ambos procesos de oxidación el fenol fue eliminado eficazmente en un tiempo de reacción de 5 min. Sin embargo, la eficiencia en la degradación (DQO) y mineralización (COD) alcanzada en el proceso

Fenton fue del 82 y 41%, respectivamente, mientras que con la ayuda de radiación solar se consiguió una degradación casi completa, con un 97% de mineralización a las 2 h de reacción.

Park et al. (1999) analizaron la viabilidad de la oxidación Fenton para la eliminación del color y compuestos orgánicos no biodegradables de las aguas residuales generadas en la fabricación de pigmentos. Estos autores llevaron a cabo experimentos en discontinuo con el fin de determinar las condiciones de operación óptimas a escala industrial, tales como el pH, la dosis de H_2O_2 , la relación H_2O_2/Fe^{2+} y el tiempo de contacto. El agua residual a tratar presentaba una DQO de 2.700 mg/L, alcanzándose una reducción de la misma y del color en torno al 50% y por encima del 90%, respectivamente. Además, la biodegradabilidad del efluente se mejoró considerablemente tras el tratamiento de oxidación Fenton, ya que el cociente DBO_5/DQO aumentó de 0,04 a 0,36.

Industria farmacéutica

El tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica ha sido siempre complicado, debido a la gran variedad de compuestos orgánicos usados en la fabricación de fármacos, lo que origina aguas residuales con una composición variable y fluctuaciones en las concentraciones de los contaminantes. Además, las sustancias sintetizadas presentan en la mayoría de los casos una estructura química compleja, siendo resistentes a la degradación biológica.

La oxidación Fenton ha resultado ser un pre-tratamiento adecuado para las aguas residuales de la industria farmacéutica con elevados niveles de materia orgánica ($DQO_0 = 362.000$ mg/L), principalmente debida a compuestos recalcitrantes, tal como indica su baja relación DBO_5/DQO , de 0,008 (San Sebastián et al., 2003). Los resultados obtenidos muestran que más del 90% de la eliminación total de la DQO (55-60%) se alcanza en los primeros 10 min de reacción. Este hecho hace que la oxidación Fenton presente gran interés en las aplicaciones industriales, ya que permite una reducción significativa de la DQO en periodos de tiempo cortos. Esta ventaja frente a otros procesos de oxidación avanzada también ha sido puesta de manifiesto por Höfl et al. (1997), quienes compararon la eficiencia de tres POA's (H_2O_2/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. Aunque, en líneas generales, puede decirse que los tres tratamientos son adecuados para la degradación de los AOX y DQO, la oxidación Fenton, si bien es menos selectiva que la radiación UV en la degradación de los AOX, es considerablemente más efectiva en la eliminación de la DQO.

Otro ejemplo de aplicación industrial del proceso Fenton para el tratamiento de efluentes farmacéuticos ha sido descrito por Tekin et al. (2006). En su estudio, la oxidación Fenton se aplica como un pre-tratamiento de las aguas residuales generadas en una planta de fabricación de fármacos en Turquía, permitiendo una mejora de la biodegradabilidad y una reducción de la toxicidad de estos efluentes. Estos autores llevaron a cabo ensayos a escala de laboratorio con aguas sintéticas preparadas a partir de los compuestos producidos en la fábrica, con el fin de determinar las condiciones de operación óptimas para el tratamiento a escala industrial. El valor óptimo de pH se fijó en 3,5 y en 7 para la primera (oxidación) y segunda (coagulación) etapa del proceso Fenton, respectivamente. Asimismo se estudió el efecto de la temperatura en la eliminación de la DQO, no observándose diferencias significativas entre el empleo de temperatura ambiente y 50 °C. Resultados similares fueron obtenidos por San Sebastián et al. (2003) con este tipo de aguas residuales. La planta de tratamiento de la fábrica consistía en un sistema de oxidación Fenton seguido de una degradación biológica en reactores secuenciales (SBR). Dicho tratamiento permitió alcanzar una eliminación del 98%, tanto para la DQO, como para la DBO₅ y, por tanto, cumplir con los límites de vertido regionales. La reducción de la DQO alcanzada en la unidad de oxidación Fenton fue de 45-50%.

Industria papelera

La industria papelera genera volúmenes considerables de aguas residuales, en torno a 80 m³/t de papel, por término medio. Se han identificado más de 250 compuestos en los efluentes generados en las diferentes etapas de la fabricación del papel. Mientras algunos de ellos son compuestos naturales, extraídos de la madera (taninos, lignina, etc.), otros son xenobióticos, provenientes en su mayoría del proceso de fabricación y blanqueo de las pastas celulósicas (ligninas cloradas, fenoles, dioxinas y furanos, entre otros). Estos efluentes se caracterizan, por tanto, por un elevado color y

contenido en materia orgánica., pudiendo alcanzar en algunos casos más de 10.000 mg/L de DQO.

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., 2002a; Torrades et al., 2003). Estos últimos autores observaron que el empleo de irradiación solar en el proceso Fenton es muy eficaz para este tipo de aguas residuales, alcanzándose conversiones de COT del 93% en tan sólo 15 min de tratamiento.

Tambosi et al. (2006) evaluaron la eficacia del proceso pseudo-Fenton (incluyendo oxidación y coagulación) para el tratamiento de las aguas residuales de una fábrica de papel en Brasil, con el objetivo de reducir la DQO, el color, el olor y los compuestos aromáticos. Llevaron a cabo ensayos en discontinuo para determinar las condiciones de operación óptimas (T ambiente, pH = 2,5 (oxidación) y 5 (coagulación), $[H_2O_2]_o = 1$ g/L, $[Fe^{3+}]_o = 400$ mg/L, $t_{reacción} = 1$ h), con las que se alcanzó una eliminación de la DQO, color y aromáticos del 75, 98 y 95%, respectivamente. Basándose en estos resultados llevaron a cabo experimentos a escala piloto, consiguiendo una elevada eficacia en términos de mineralización, es decir, oxidación completa. Algunos terpenos identificados en el agua de partida fueron completamente eliminados con este tratamiento.

Industria textil

La industria textil es particularmente conocida por su elevado consumo de agua, así como por la gran cantidad y variedad de compuestos usados en las diferentes operaciones. La naturaleza biorefractaria de las aguas residuales de la industria textil se atribuye principalmente al uso extensivo de tintes y aditivos químicos (como polivinil alcohol, surfactantes, etc.). Estos efluentes se caracterizan, por tanto, por una elevada carga orgánica (DQO, DBO₅), sólidos en suspensión, color y valores de pH de hasta 2 en el rango ácido y 12 en el básico (Szpyrkowicz et al., 2001).

Numerosos autores han aplicado con éxito el proceso Fenton a este tipo de efluentes industriales. En este sentido, Flaherty y Huang (1994) evaluaron la eficiencia de la oxidación Fenton para el tratamiento de cuatro efluentes de tinción procedentes de

una planta textil de Estados Unidos. Hicieron ensayos en discontinuo y en continuo, alcanzando conversiones de DQO del 60 y 30%, respectivamente. En todos los casos se consiguió reducir significativamente el color del agua tratada. Además, estos autores realizaron ensayos añadiendo Fe^{3+} al medio (pseudo-Fenton), y los resultados obtenidos mostraron que el Fe^{3+} tiene propiedades catalíticas comparables al Fe^{2+} tradicionalmente usado. Asimismo, señalaron que en aplicaciones industriales puede resultar más práctico utilizar Fe^{3+} , como FeCl_3 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ya que estos compuestos poseen propiedades ácidas fuertes, lo que supondría un ahorro en reactivos (p.e. H_2SO_4) para acidificar el agua.

La eficacia de la oxidación Fenton y con O_3 ha sido comparada con un proceso de coagulación-floculación para reducir la toxicidad, así como el color y la DQO de las aguas residuales generadas en una industria textil de Estambul (Meric et al., 2005). Las condiciones de operación para cada proceso se fijaron en base a la completa reducción de la toxicidad para *Daphnia magna*. Los resultados obtenidos indicaron que la oxidación Fenton elimina la DQO en una mayor extensión (59%) que el O_3 (33%), alcanzando en ambos casos una reducción del color similar (89 y 91%, respectivamente). El tratamiento de coagulación-floculación permitió una eliminación de la DQO y el color próxima a la alcanzada mediante la oxidación Fenton, pero genera un mayor volumen de lodos con compuestos recalcitrantes (tintes, aditivos, etc.). Aunque el proceso Fenton se llevó a cabo a mayor temperatura (40 °C), este hecho no suponía, en este caso, un inconveniente, ya que la temperatura del efluente a tratar era superior a 70 °C.

Papadopoulos et al. (2007) evaluaron la eficacia del proceso Fenton para la reducción de la materia orgánica de las aguas residuales de una industria textil en Atenas. La contaminación orgánica inicial del agua a tratar era de 1.200 mg/L de DBO, 8.100 mg/L de DQO y 3.010 mg/L de COT. La baja relación DBO/DQO, 0,148, indica que esta materia orgánica es en su mayoría no biodegradable. Los resultados experimentales obtenidos mostraron que la DQO se redujo en un 45% en 4 h, no obteniendo mejoras significativas para mayores tiempos de reacción (reducción total del 48% en 6 h). La máxima eliminación de color alcanzada fue del 71,5%.

Debido a la complejidad y alta carga orgánica de los efluentes textiles, varios autores han sugerido el empleo de tratamientos combinados con la oxidación Fenton. Pérez et al. (2002b) estudiaron el tratamiento de las aguas residuales procedentes del proceso de blanqueo con peróxido de hidrógeno de una industria textil española, mediante el empleo simultáneo de Fenton, pseudo-Fenton y foto-Fenton. Los resultados obtenidos muestran que la combinación de estos tres procesos resulta muy eficaz para el tratamiento de este tipo de efluentes. Fongsatitkul et al. (2004) investigaron la viabilidad de una degradación biológica en combinación con la oxidación Fenton para el tratamiento de las aguas residuales de una industria textil en Tailandia. Estos autores compararon la eficiencia de diferentes tecnologías: tratamiento biológico (SBR) como único proceso, oxidación Fenton seguido de SBR y el proceso Fenton después de un tratamiento con SBR. Los mejores resultados se obtuvieron con el segundo esquema, con el que se alcanzó más del 90% y cerca del 80% de reducción de la DQO y el color, respectivamente.

Industria alimentaria

La oxidación Fenton ha resultado ser también efectiva para el tratamiento de las aguas residuales de la industria alimentaria, como es el caso de las almazaras (Rivas et al., 2001; Nasr et al., 2004; Ahmadi et al., 2005; Gomec et al., 2007) y de la industria productora de aceitunas de mesa (Beltrán de Heredia y Domínguez, 2001). La elevada carga contaminante de las aguas generadas en estos procesos incluye polifenoles entre los contaminantes más importantes. Además, el carácter quelante de algunos compuestos presentes en estos efluentes da lugar a la presencia de algunos metales pesados en el medio.

Beltrán de Heredia y Domínguez (2001) emplearon el proceso Fenton para tratar las lejías de aderezo de aceitunas negras, caracterizadas por elevados valores de DQO (6.700 mg/L) y presencia de compuestos polifenólicos. Después de 5-15 min de reacción se consiguió reducir la DQO en un 73%, llegando a ser la eliminación de los polifenoles hasta del 90%. Asimismo, con este tratamiento se consiguió reducir el color que presentaban las aguas residuales.

Por su parte, Gomec et al. (2007) han descrito la mejora alcanzada en una planta de tratamiento físico-químico en Turquía para las aguas residuales procedentes de una almazara, al incluir una etapa de oxidación Fenton. De este modo, la eliminación de la DQO aumentó del 74 a casi el 90%.

Un proceso integrado Fenton/coagulación-floculación, usando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ha sido aplicado por Beltrán de Heredia et al. (2005) para las aguas residuales procedentes de la destilación del vino. Las variables experimentales estudiadas fueron las dosis de H_2O_2 y de Fe^{2+} , y su relación, la dilución del efluente y la manera de adicionar los reactivos (distribuyendo las dosis de reactivos en diferentes fracciones). Las condiciones de operación óptimas del proceso integrado fueron establecidas en 17 g/L de H_2O_2 y una relación inicial $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 15 (molar). Esta dosis de H_2O_2 supone menos de la mitad de la cantidad teórica estequiométrica referida a la DQO del efluente (18,5 g/L). En estas condiciones se alcanzó una reducción de la misma del 74%.

Industria 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 producidos (400 L/t de corcho) se caracterizan por una elevada DQO, DBO y contenido en polifenoles, dentro de unos intervalos en torno a 4,5-5,5 g/L, 1,1-1,8 g/L y 0,6-0,9 g/L, respectivamente, así como por un pH ácido, en torno a 5.

Varios autores han propuesto diversos sistemas de tratamiento para las aguas residuales procedentes de la industria del procesado del corcho, consistiendo principalmente en métodos físico-químicos. Guedes et al. (2003) emplearon la oxidación Fenton para el pre-tratamiento de las aguas residuales de la industria del corcho con el fin de mejorar su biodegradabilidad. El agua residual a tratar presentaba una elevada contaminación orgánica (DQO = 5.000 mg/L, COT = 1.505 mg/L), con un bajo índice de biodegradabilidad ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,27$). Realizaron un estudio cinético del proceso y seleccionaron las mejores condiciones de operación, para las cuales alcanzaron conversiones de DQO del 87,3%. Estos autores observaron que el COT presente en las aguas residuales disminuía rápidamente en los primeros minutos, reduciéndose luego más lentamente. La velocidad del proceso se ajusta bien a una

cinética potencial de pseudosegundo orden durante los primeros 2 min, siguiendo una cinética de orden cero a partir de entonces.

Debido a la complejidad de estos efluentes, algunos autores han sugerido el empleo de metodologías combinadas para tratar este tipo de aguas residuales. 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. Con en este último tratamiento integrado 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 la primera alternativa. Beltrán de Heredia et al. (2004) también compararon estos dos métodos, llegando a conclusiones similares.

Otro tipo de tratamiento integrado para las aguas residuales procedentes de la industria del corcho es el que llevaron a cabo Dias-Machado et al. (2006). Estos autores estudiaron la aplicación de la oxidación Fenton como tratamiento de estos efluentes, previo a un biológico. Con ello se consigue aumentar la biodisponibilidad de los polifenoles totales presentes en el agua residual, ya que estos compuestos se oxidan parcialmente mediante el proceso Fenton a especies más simples, aumentando su biodegradabilidad. Estos autores observaron que la reducción del COT mediante la oxidación Fenton es muy rápida en los primeros momentos de la reacción ($X_{\text{COT}} = 79\%$ en los primeros 6 min), confirmando la conclusión previa de Guedes et al. (2003) de que los primeros 3-5 min son suficientes para alcanzar un alto grado de mineralización. Mediante este tratamiento combinado se alcanzaron reducciones del COT de más del 90%, 20 puntos mejor que las obtenidas si sólo se emplea la oxidación química. La principal ventaja de este tratamiento integrado es que se requieren pequeñas cantidades de reactivos en el proceso Fenton, menos de la mitad que las recomendadas por otros autores como óptimas para el tratamiento de este tipo de efluentes.

Lixiviados de vertedero

Aunque se sabe que los lixiviados de vertederos contienen compuestos tóxicos y recalcitrantes, este sistema sigue siendo uno de los principales métodos para el vertido de residuos sólidos municipales e industriales. La composición de estos lixiviados varía

enormemente dependiendo del tipo de residuos y de la edad del vertedero. Los tratamientos biológicos, incluyendo tanto procesos aerobios como anaerobios, son muy eficaces en las primeras etapas debido a que el índice de biodegradabilidad (DBO/DQO) de los lixiviados es alto. Sin embargo, este índice generalmente disminuye con la edad del vertedero debido a la presencia de contaminantes que inhiben la actividad biológica y/o son recalcitrantes al tratamiento biológico.

Kang y Hwang (2000) estudiaron la eficiencia del proceso Fenton en la oxidación de los compuestos orgánicos no biodegradables presentes en los lixiviados de un vertedero situado en Corea ($DQO_o = 1.500 \text{ mg/L}$). La máxima reducción de DQO (por oxidación y coagulación) se alcanza a un pH alrededor de 3,5 en el proceso de oxidación, disminuyendo drásticamente por encima de 5. La eficiencia en la eliminación de la DQO aumenta con la dosis de peróxido de hidrógeno y de FeSO_4 (hasta una concentración de 500 mg/L, por encima de la cual permanece constante).

Lopez et al. (2004) evaluaron la aplicación del proceso Fenton como pre-tratamiento de los lixiviados de un vertedero municipal al sur de Italia ($DQO_o = 10,54 \text{ g/L}$), con el objetivo de mejorar su biodegradabilidad, de manera que la relación DBO_5/DQO se situara por encima de 0,5, permitiendo así un posterior tratamiento biológico. La máxima reducción de la DQO que se pudo alcanzar con este pre-tratamiento fue del 60% aproximadamente, empleando una $[\text{H}_2\text{O}_2]_o = 10.000 \text{ mg/L}$ (menos de la mitad de la cantidad estequiométrica referida a la DQO) y una $[\text{Fe}^{2+}]_o = 830 \text{ mg/L}$.

Primo et al. (2008) analizaron el tratamiento a escala piloto de los lixiviados de un vertedero municipal en Cantabria ($DQO_o = 2.100 \text{ mg/L}$) mediante la combinación del proceso Fenton y la filtración con membranas. Dicha planta piloto podía operar tanto en continuo como en discontinuo, siendo la secuencia del tratamiento: oxidación Fenton, neutralización del efluente tratado y ultrafiltración con membranas sumergidas. El efluente final carecía de sólidos, color y Fe, llegando a alcanzar una reducción de la DQO en torno al 80%. Este tratamiento integrado resultó, por tanto, muy eficaz para la eliminación de contaminantes recalcitrantes al tratamiento biológico, ya que consiguió un aumento de la relación DBO_5/DQO de 0,08 a 0,36.

1.5.- EMPLEO DE CATALIZADORES SÓLIDOS EN PROCESOS DE OXIDACIÓN CON H₂O₂

La utilización de catalizadores sólidos puede, en principio, evitar la pérdida de Fe y la consiguiente contaminación debida al mismo en el proceso Fenton. Estos catalizadores generalmente están constituidos por un soporte poroso, sobre cuya superficie se deposita la fase activa que promueve la descomposición del H₂O₂ en especies radicálicas que oxidan la materia orgánica (Barrault et al., 2000). La ventaja de distribuir la fase activa sobre un soporte consiste en dispersarla a través del sistema de poros, consiguiendo una alta superficie activa por unidad de masa de catalizador. También se reduce la sinterización del metal y se mejora la estabilidad térmica y química del catalizador.

Los catalizadores sólidos deben presentar una serie de propiedades para facilitar su aplicación a nivel industrial. Entre otras destaca su actividad, que debe ser elevada y mantenerse a lo largo del tiempo de uso, que ha de ser lo más alto posible. Además, debe presentar una buena estabilidad física, química y mecánica en las condiciones de operación.

En el presente capítulo se recogen los principales resultados publicados en la bibliografía sobre el uso de catalizadores sólidos para la oxidación de compuestos orgánicos con H₂O₂. Cabe destacar que la mayoría de los trabajos emplean compuestos fenólicos como contaminantes tipo, con una relativa escasez de estudios con aguas residuales industriales. En los catalizadores ensayados en procesos de oxidación con H₂O₂ para el tratamiento de aguas se han utilizado como fase activa diversos metales de transición, fundamentalmente Fe, Co y Mn, y una diversidad de soportes, como zeolitas (Centi et al., 2000, 2001; Fajerweg et al., 2000; He et al., 2003; Melero et al., 2004; Kuznetsova et al., 2004; Kusic et al., 2006; Makhotkina et al., 2006), arcillas pilareadas (Barrault et al., 2000; Catrinescu et al., 2003; Guélou et al., 2003; Guo y Al-Dahhan, 2003; Carriazo et al., 2005; Molina et al., 2006), carbón activo (Dantas et al., 2006; Zazo et al., 2006), alúmina (Al-Hayek et al., 1985; Al-Hayek y Doré, 1990), sílice (Cuzzola et al., 2002), tamices moleculares mesoporosos (Parvulescu y Su, 2001; Hu et al., 2001), material mesoestructurado SBA-15 (Martínez et al. 2007; Melero et al.,

2007), óxido de niobio (Oliveira et al., 2007), óxidos de hierro (Moura et al., 2005; Costa et al., 2006), y resinas de intercambio iónico (Liou et al., 2005).

El Fe constituye, con mucho, el elemento metálico más utilizado como fase activa, tratando de desarrollar una versión heterogénea del proceso Fenton, capaz de superar los puntos débiles de esta técnica en su forma convencional de operación en fase homogénea.

Catalizadores de Fe soportado sobre zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de gran importancia en la Industria Química por sus múltiples aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Su fórmula general es $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot mH_2O$, donde x , y , n , m son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y M representa a un catión metálico de valencia n . Se clasifican en función de su relación Si/Al. Normalmente, cuanto mayor es esta relación, mayor es la estabilidad térmica de la zeolita. La zeolita ZSM-5, que pertenece al grupo pentasil, es un aluminosilicato sintético cuya unidad estructural contiene doce unidades fundamentales (SiO_4 ó AlO_4^-) enlazadas a través de los átomos de oxígeno. Estas unidades se agrupan por las aristas formando cadenas y planos, que a su vez se unen hasta originar la estructura tridimensional definitiva.

Desde el punto de vista de sus aplicaciones catalíticas, ZSM-5 pertenece al grupo de zeolitas con un tamaño de poro intermedio (0,5 nm). La uniformidad de tamaño de poro y su estructura le confieren propiedades de tamiz molecular, permitiendo la difusión de aquellas moléculas de tamaño efectivo inferior a la sección de paso del poro, lo que justifica su empleo en procesos que pretendan altas selectividades. Se caracteriza por su contenido relativamente bajo en Al, con relaciones Si/Al superiores a 15.

Las propiedades que presentan las zeolitas como soporte, y en particular Fe-ZSM-5 como catalizador en la oxidación de fenol con H_2O_2 , han sido estudiadas en los últimos años por diferentes autores. Fajerweg et al. (2000) observaron que la relación H_2O_2 /fenol tiene una gran influencia, tanto en la distribución de productos intermedios

de oxidación, como en la velocidad de degradación y, por lo tanto, en la toxicidad del efluente final. El empleo de relaciones estequiométricas $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ inferiores a la unidad, a pesar de conseguir la eliminación completa de fenol en el mismo tiempo que con relaciones mayores, no condujo a disminuciones significativas de COT. En estas condiciones, los principales productos de degradación fueron catecol e hidroquinona, cuyas concentraciones mostraron sendos máximos, situación consistente con su condición de productos intermedios. Sin embargo, la p-benzoquinona mostró un aumento de la concentración, sin alcanzar, para el tiempo de reacción estudiado, un máximo. Del balance de carbono se pudo deducir que existían otros compuestos en disolución, no detectados con las técnicas analíticas empleadas (HPLC, utilizando un gradiente 2 mM $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{metanol}$ como fase móvil). Podría tratarse de polihidroxibencenos, que serían los responsables del color marrón intenso que presenta la disolución (Eisenhauer, 1964). Al aumentar la relación estequiométrica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ hasta valores mayores o iguales a 1,5, las concentraciones de dihidroxibencenos y p-benzoquinona, transcurridos 90 min de reacción, fueron ya muy bajas, no detectándose la presencia de estos compuestos a tiempos de reacción altos. La disminución de COT también aumentó con la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ (del 50 al 72% a 90 °C con una relación de 1,5 y 4,5, respectivamente), si bien en todos los casos las especies orgánicas no oxidadas a CO_2 quedan en el sistema en forma de ácidos de cadena corta, que no presentan apenas toxicidad. La velocidad de degradación de los intermedios aromáticos y, por tanto, la disminución de la toxicidad, aumentó al hacerlo la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$, si bien, los resultados obtenidos para un tiempo de reacción de 6 h no mejoraron cuando se emplearon relaciones mayores de 1,5. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que el coste del proceso está íntimamente relacionado con el consumo de H_2O_2 , se fijó en 1,5 la relación estequiométrica $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$ óptima para este proceso.

Estos autores también analizaron la influencia de la temperatura de operación en la velocidad de reacción en el intervalo de 50-97 °C. La oxidación completa de fenol y la eliminación de los intermedios aromáticos en las condiciones empleadas ($\text{COT}_0 = 5$ g/L; [catalizador] = 0,47 g/L; pH = 5; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol} = 1,5$; $t_{\text{reacción}} = 360$ min) sólo se consigue si se trabaja a temperaturas en torno a 90 °C. En estas condiciones, la toxicidad del efluente fue muy baja, ya que los únicos compuestos remanentes en disolución tras 6 h de reacción fueron ácidos orgánicos de cadena corta. La utilización de temperaturas de

reacción superiores a 90 °C, no afectó significativamente a la disminución de COT ni a la descomposición del H₂O₂.

Centi et al. (2000) emplearon Fe-ZSM-5 en la oxidación de ácido propiónico con H₂O₂. La experimentación se realizó en un reactor tipo tanque agitado, de vidrio, abierto a la atmósfera. Utilizaron 150 mL de disolución de ácido propiónico, con un COT de 30 mg/L. La cantidad de catalizador empleada fue de 0,1 g. Estos autores estudiaron la influencia del pH, la temperatura y la relación estequiométrica H₂O₂/propiónico. En este caso, la cantidad estequiométrica de H₂O₂ necesaria para oxidar el ácido propiónico a CO₂ y H₂O es de 7 moles H₂O₂/mol propiónico. Previamente se realizaron ensayos para estudiar la capacidad de adsorción del catalizador Fe-ZSM-5, que resultó despreciable en las condiciones de operación.

Los resultados obtenidos por estos autores, con Fe-ZSM5, mejoraron sustancialmente los alcanzados en los experimentos de catálisis homogénea, para las mismas condiciones de operación (pH₀ = 4, T = 70 °C). La velocidad de eliminación del ácido propiónico fue sensiblemente mayor (72% de conversión en 1 h frente a un 43% en el caso homogéneo), encontrándose que, para un mismo nivel de conversión, la distribución de subproductos era análoga. Por su parte, la conversión de H₂O₂ para un mismo nivel de eliminación de ácido propiónico fue aproximadamente el doble que en el caso homogéneo, lo que indica que el catalizador no sólo promueve la generación de radicales HO·, sino también la descomposición del H₂O₂ en H₂O y O₂.

Al aumentar la cantidad de H₂O₂ (desde 1,5 hasta 15 veces la cantidad estequiométrica) consiguieron eliminar completamente el ácido propiónico en 1 h, si bien quedaban en disolución concentraciones de acético y fórmico. Sólo para tiempos de reacción altos, estas concentraciones disminuían, aunque muy lentamente. Con respecto al pH, el empleo de Fe-ZSM-5 permitió una mayor flexibilidad, ya que este catalizador resultó menos sensible al pH, obteniéndose resultados satisfactorios en el intervalo estudiado (2,75-5,5), mientras que en el proceso homogéneo, la velocidad disminuyó drásticamente a medida que el pH se alejaba de 4.

La lixiviación de la fase activa, aunque relativamente baja en todos los casos, aumentó con la temperatura y la cantidad de H₂O₂ presente. Esta lixiviación puede

conducir a la desactivación del catalizador con el tiempo. Para poder reutilizar el catalizador, se sometió tras la reacción a un primer lavado, seguido de un secado a 110 °C y una posterior calcinación a 500 °C. De esta forma se consiguió recuperar un nivel de actividad muy similar al del catalizador de partida.

Catalizadores de Fe soportado sobre arcillas pilareadas

Las arcillas son silicatos naturales de la familia de los filosilicatos. Estos materiales están formados por unidades estructurales tetraédricas SiO_4 que polimerizan formando dos láminas bidimensionales en las que tres de los cuatro átomos de oxígeno presentes en los vértices de los tetraedros están compartidos. La distancia que comprende el espaciado interlaminar y el espesor de una lámina de arcilla se denomina espaciado basal, *d*.

Las arcillas se clasifican atendiendo al tipo de estructura que poseen, a la carga existente por celda unidad y a la existencia o no de una capa interlaminar de hidróxido. De este modo, se pueden agrupar en ocho grandes familias, una de las cuales corresponde a las esmectitas, que generalmente se suelen utilizar en la síntesis de arcillas pilareadas. Este tipo de arcillas, a su vez, se puede dividir en dos subgrupos: saponitas y montmorillonitas, siendo este segundo el más empleado. Dentro de las montmorillonitas se pueden distinguir, a su vez, dos especies, la bentonita (nombre comercial de la montmorillonita) y la beidellita, cuya principal diferencia consiste en un mayor orden tridimensional.

Para mejorar las propiedades estructurales de las arcillas (aumento del tamaño de poro y del área superficial), se someten al proceso de pilareado. En primer lugar, se lleva a cabo un intercambio iónico de los cationes existentes en el espacio interlaminar de la arcilla natural (Na^+ , Ca^{2+}) por polioxocaciones, generalmente Al, Zr o Ti, que provocan un importante ensanchamiento del espacio interlaminar. Tras una posterior calcinación, estos polioxocaciones se transforman en los óxidos correspondientes, que se fijan definitivamente entre las láminas de arcilla y conforman los pilares de la arcilla pilareada. La actividad catalítica de las arcillas mejora si se introducen metales en su

estructura (Fe, Cu...), bien durante el proceso de pilareado (Barrault et al., 2000) o posteriormente, por impregnación (Catrinescu et al., 2003).

Los experimentos con arcilla pilareada (Al-Fe) a partir de bentonita Fisher (Barrault et al., 2000) se realizaron en un reactor de vidrio, agitado mecánicamente, que operaba de forma semicontinua y en condiciones isoterma. En un principio, el catalizador se puso en contacto con 100 mL de fenol ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Transcurridos 15 minutos se empezó a adicionar H_2O_2 (0,1 mol/L) en continuo, con un caudal de 2 mL/h. El valor del pH se controló durante el proceso en el intervalo 3,5-4. Este sólido presentó actividad catalítica, ya que las conversiones alcanzadas fueron muy superiores a las que se obtuvieron en fase homogénea, utilizando las cantidades de Fe lixiviado, que en ningún caso superaron los 0,8 mg/L tras 4 h de reacción.

Al aumentar la temperatura de operación (25-70 °C) también lo hicieron la velocidad de desaparición de fenol y de COT. Esto último se debe a la menor formación de ácido oxálico, compuesto refractario a este tratamiento en estas condiciones de operación. Por su parte, cuando se aumentó la cantidad de catalizador (de 0,5 a 1 g), manteniendo constante el resto de las variables, sólo se apreció un ligero incremento en la conversión de fenol y reducción de COT (del 90 al 100% en 1 h y del 63 al 67% en 4 h a 25 °C, respectivamente).

Para realizar un estudio de vida, el catalizador se sometió a tres ensayos consecutivos. Se empleó 1 g de sólido y se trabajó a 25 °C. Después de cada experimento, el catalizador se separó por filtración y se secó a 80 °C durante 12 h. La desactivación del sólido a lo largo de los tres ciclos fue despreciable. La lixiviación de la fase activa, aunque aumentó ligeramente con el número de ensayos, fue muy baja, siendo la cantidad total lixiviada menor del 2% del Fe presente en el sólido.

Guélou et al. (2003) estudiaron la evolución de la actividad de este mismo catalizador, aunque con un contenido en Fe ligeramente inferior (3% en peso de Fe), trabajando en lecho fijo. Alimentaron en continuo 48 mL/h de fenol ($5 \cdot 10^{-4}$ M) y H_2O_2 ($100 \cdot 10^{-4}$ M), manteniendo constante el pH en 3,7. La masa de catalizador empleada fue 4 g. En estas condiciones, tras 24 h de reacción y trabajando a temperatura ambiente, las concentraciones de fenol y COT se redujeron en un 80 y un 42%, respectivamente.

Gou y Al-Dahhan (2003) plantearon un estudio similar al realizado por Barrault et al. (2000), utilizando también bentonita como soporte catalítico. Estudiaron el efecto de la concentración inicial de sustrato, el caudal y la concentración de H_2O_2 , la cantidad de catalizador y el pH, alcanzando resultados similares a los expuestos anteriormente.

Un estudio comparativo entre catalizadores basados en arcillas pilareadas con Al-Fe y Zr-Fe preparados a partir de bentonita para la oxidación de fenol con H_2O_2 fue llevado a cabo por Molina et al. (2006). Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio, agitado mecánicamente, que operaba de forma discontinua. El pH se fijó en 3-3,5. Se empleó la cantidad estequiométrica de H_2O_2 y una temperatura de 25 °C. Los catalizadores basados en Al-Fe mostraron una mayor actividad catalítica que los basados en Zr-Fe, alcanzándose la desaparición completa de fenol al cabo de 1 h, en el primer caso, y a las 3 h en el segundo. La conversión de COT alcanzada a las 6 h de reacción fue del 65 y 50%, respectivamente. Sin embargo, los catalizadores basados en Zr-Fe se mostraron más activos en la descomposición del H_2O_2 . La mayor actividad catalítica obtenida con los primeros sugiere que favorecen en gran medida la generación de radicales $HO\cdot$, mientras que los basados en Zr-Fe descomponen el H_2O_2 mayoritariamente en O_2 , el cual presenta una baja reactividad en las condiciones de operación empleadas.

Catrinescu et al. (2003) prepararon catalizadores empleando beidellita en lugar de bentonita. Los experimentos se realizaron en un reactor de vidrio, agitado mecánicamente, que operaba en condiciones isotermas. La concentración de fenol utilizada fue de 250 mg/L y de H_2O_2 la cantidad estequiométrica que, en esta ocasión, se añadió al inicio de la reacción. Los resultados mejoraron sensiblemente frente a los obtenidos con catalizadores preparados a partir de bentonita, incluso cuando se trabajó a valores de pH superiores. Se observó que, para un tiempo de reacción de 3 h, a 50 °C y con 0,1 g de catalizador y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , la eliminación de fenol y la reducción de COT fueron independientes del pH en el intervalo 2,5-5,0, consiguiendo una degradación completa de fenol y una conversión de COT en torno al 88%. Sin embargo, el pH mostró una gran influencia en la velocidad de eliminación de fenol, que aumentó al disminuir el valor inicial de pH. Conforme la reacción fue evolucionando, la generación de ácidos originó un descenso en el valor del pH, con la consiguiente aceleración del proceso. Cabe igualmente destacar la elevada actividad que

presentó este catalizador, incluso a pH 7 (89% y 65% de conversión de fenol y COT, respectivamente). En todos los casos, la concentración de Fe lixiviado fue despreciable.

La velocidad de eliminación, tanto de fenol, como de COT, aumentó con la temperatura, aunque para valores superiores a 50 °C lo hizo de forma muy ligera, debido a que se acelera el proceso de descomposición del H₂O₂ en O₂ y H₂O.

Al incrementar la cantidad de catalizador (0,1-0,5 g/L) se produjo un aumento de la conversión de COT. Sin embargo, sólo se consiguió un ligero aumento de la conversión cuando se incrementó la cantidad de catalizador hasta 1 g/L, por lo que puede decirse que el óptimo se situó en torno a 0,5 g/L.

La actividad del catalizador tras varios ensayos de reacción no disminuyó, si bien, al igual que en el caso anterior, fue necesario un tratamiento intermedio entre cada ciclo (secado a 80 °C durante 12 h).

Catalizadores de Fe soportado sobre carbón activo

El carbón activo se puede definir como un material carbonoso, de estructura porosa altamente desarrollada y con una elevada superficie específica (Bansal, 1988). Los átomos de carbono se agrupan en estructuras aromáticas, condensadas y planas que se acoplan de forma irregular, dejando espacios intersticiales entre ellas, que dan origen a la formación de poros. El carbón activo es un adsorbente muy versátil, debido a su elevada área superficial, su estructura microporosa, y la alta actividad superficial.

Por sus características, la principal aplicación del carbón activo en catálisis es como soporte, siendo su empleo como catalizador mucho más restringido (Rodríguez Reinoso, 1998). A pesar de ello, existen estudios en los que se utiliza el carbón activo como catalizador. Sus propiedades catalíticas han sido utilizadas por algunos autores (Khalil et al., 2001) para la descomposición de H₂O₂ en O₂ y H₂O. Este procedimiento puede resultar especialmente útil para la eliminación de la concentración residual de H₂O₂ que permanece en disolución después de un tratamiento con este oxidante. Hay que tener en cuenta que la EC₅₀ del H₂O₂ corresponde a una concentración en el agua de

12 mg/L, por lo que es preciso eliminar la cantidad remanente hasta situarla sensiblemente por debajo de dicho valor.

Sin embargo, esta capacidad del carbón activo de descomponer H_2O_2 puede suponer un inconveniente a la hora de emplear este sólido en los procesos de oxidación avanzada en los que se utiliza H_2O_2 como reactivo. La descomposición del peróxido de hidrógeno por esta vía no genera radicales $HO\cdot$, lo que supone un consumo ineficaz de reactivo.

Zazo et al. (2006) emplearon carbón activo como soporte para la oxidación de fenol con H_2O_2 , utilizando Fe como fase activa. Los experimentos se llevaron a cabo en discontinuo, en reactores de vidrio de 100 mL agitados mecánicamente. Operando a un pH inicial de 3, 50 °C, una concentración de catalizador de 500 mg/L y una cantidad estequiométrica de H_2O_2 , se consiguió una degradación completa de fenol y una elevada reducción de COT (cerca del 85%). El COT residual se debía principalmente a ácidos orgánicos de cadena corta, como acético, oxálico y fórmico, que son más resistentes a la oxidación en las condiciones de operación empleadas. Se logró, por tanto, una reducción drástica de la toxicidad del efluente. El catalizador sufrió una importante pérdida de actividad en los ensayos de vida realizados en continuo en un periodo de tiempo relativamente corto (20-25 h), debido, entre otras causas, a la lixiviación de Fe, directamente relacionada con la cantidad de ácido oxálico producida. Otra posible causa de desactivación es la deposición de polímeros orgánicos sobre el catalizador, lo que podría explicar la disminución del área BET y del volumen total de poros observada. El tratamiento del catalizador con una disolución de NaOH 1 N, para eliminar estos depósitos, permitió una notable recuperación de la actividad catalítica.

Dantas et al. (2006) han estudiado el tratamiento de las aguas residuales de una industria textil ($DQO_0 = 1.000$ mg/L) en Santa Catarina (Brasil) mediante los procesos simultáneos de adsorción y oxidación con catalizadores de Fe_2O_3 /carbon activo y H_2O_2 . Los resultados obtenidos muestran muy baja lixiviación de Fe a la fase acuosa, a pH 3. Además, el consumo de peróxido de hidrógeno fue menor que en el proceso de oxidación homogéneo (Fenton), alcanzando un 71% de conversión de DQO en 1 h, a temperatura ambiente, con una concentración de catalizador de 300 mg/L y dosis de

H₂O₂ inferiores a 1.000 mg/L (menos de la mitad de la cantidad teórica estequiométrica).

Catalizadores de Fe soportado sobre alúmina

La alúmina (Al₂O₃) es uno de los materiales más versátiles en ingeniería, debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y a su coste relativamente bajo. En catálisis, su aplicación más frecuente es como soporte. Se trata de un material anfótero, con una distribución de tamaños de poros fácilmente modificable y que presenta distintas estructuras cristalinas (α , γ , θ , etc.). Los cristales de óxido de aluminio son normalmente hexagonales y de tamaño muy fino. La superficie específica varía entre 10 m²/g (α -alúmina) y 200 m²/g (γ -alúmina), y el volumen de poros entre 0,1 y 1,8 mL/g.

Se emplea como soporte catalítico en numerosos procesos de la industria química, entre los que se encuentran las síntesis de amoníaco y caprolactama, la obtención de benceno a partir de tolueno, hidrogenación selectiva de fenol a ciclohexanol y síntesis Fischer-Tropsch.

Al-Hayek y Doré (1990) desarrollaron catalizadores para la oxidación de fenol con H₂O₂ en condiciones suaves (presión atmosférica, 20 °C, pH = 6-6,5), utilizando alúmina como soporte y estudiando la influencia del método de preparación sobre la actividad de estos catalizadores. Como fases activas se emplearon Fe (0,4-4%) y Cu (hasta 0,2%). Después de un lavado, los precursores fueron oxidados con O₂ a 450 °C o reducidos con H₂ a 500 °C.

Los catalizadores no lavados presentaron mayor actividad frente a la eliminación de fenol, COT y descomposición de H₂O₂ que aquéllos que habían sido lavados previamente a su calcinación. En el lavado se elimina el hierro que se encuentra precipitado sobre la superficie o adsorbido físicamente, haciendo a los catalizadores inactivos para la reacción estudiada. El hierro en disolución es el responsable del inicio de la reacción, descomponiendo el H₂O₂ en radicales HO·, que dan origen a la formación de polihidroxibencenos (catecol e hidroquinona), que a su vez favorecen la lixiviación del metal. De hecho, un catalizador inactivo se recupera en presencia de

Fe^{2+} , obteniéndose una reducción de COT mayor que por vía homogénea (Al-Hayek y Doré, 1985).

La presencia de polihidroxibencenos manifestó una gran influencia en la velocidad de degradación de fenol. Cuando se oxidó fenol ($5 \cdot 10^{-4}$ M) en presencia de H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-3}$ M) con 1g/L de catalizador sólo se obtuvo un 5% de conversión para un tiempo de contacto de 4 h. Sin embargo, la presencia al inicio de la reacción de una pequeña cantidad de catecol ($5 \cdot 10^{-5}$ M) condujo a la degradación total del fenol en 3 h y a un consumo importante de H_2O_2 (6,5 moles/mol de fenol degradado). La cantidad de Fe lixivado en el proceso fue de 0,2 mg/L. El papel de los polihidroxibencenos es explicado por los autores (Al-Hayek y Doré, 1990) debido a la regeneración de los centros electrófilos del catalizador. Estos centros se reducen a su estado nucleófilo, bien por reacción con HO_2^- (limitada en medio ácido) o por los compuestos orgánicos formados (catecol e hidroquinona). Al aumentar la temperatura, los catalizadores resultaron más activos, reduciéndose el COT mientras existió H_2O_2 en el medio. Sin embargo, en estas condiciones se produjo una mayor lixiviación de la fase activa.

Los catalizadores de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, algunos de los cuales no fueron activos en la oxidación de fenol, presentaron una alta actividad cuando el compuesto de partida fue un polihidroxibenceno, posiblemente debido al papel reductor de los centros electrófilos. El pH óptimo se encontró entre 5 y 7. Esta actividad, en el caso de los catalizadores de Fe soportado sobre alúmina, se vio aumentada por la reducción térmica del catalizador, que vino acompañada del aumento de Fe en disolución (3,3 mg/L con el catalizador reducido frente a 0,2 mg/L con el no tratado térmicamente, tras 2 h de reacción). Tras la oxidación térmica la velocidad de reacción resultó menor que con el catalizador no tratado, aunque en este caso no se detectaron concentraciones de Fe en disolución.

Catalizadores de Fe soportado sobre sílice

La sílice (SiO_2) es una sustancia química muy abundante y, debido a sus propiedades tan diversas, es de gran importancia en diferentes campos de la industria. A nivel comercial es la fuente de silicio y se utiliza en grandes cantidades como componente en materiales de construcción. Es un material básico en las industrias del

vidrio, cerámica y refractarios. También se utiliza como desecador y adsorbente, y tiene numerosas aplicaciones especializadas, como por ejemplo, en cristales piezoeléctricos. Al igual que la alúmina, su principal aplicación en el campo de la catálisis es como soporte. Se pueden encontrar sílices con superficie específica alrededor de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro entre 0,1 y 2,8 mL/g.

Como soporte catalítico se emplea fundamentalmente en reacciones de hidrogenación (hidrogenación de nitrobenzeno para obtener anilina, hidrogenación selectiva de fenol a ciclohexanol), en reacciones de oxidación (síntesis de acroleína y ácido acrílico por oxidación de propileno, oxidación parcial de n-butano a partir de anhídrido maleico), e isomerización (dimerización de etileno).

Apenas existen trabajos en la bibliografía en los que se utilicen catalizadores de Fe/SiO₂ para la reacción estudiada. He et al. (2003) evaluaron su actividad en la fotooxidación de fenol con H₂O₂. Los catalizadores se prepararon por intercambio iónico a partir de FeSO₄·7H₂O 0,01 M y utilizando gel de sílice como soporte. El porcentaje de fase activa fue del 6,9% en peso. En las condiciones de operación (100 mg/L de fenol, cantidad estequiométrica de H₂O₂, pH₀ = 3, T = 30 °C, 0,3 g catalizador/L disolución, lámpara de presión media de mercurio de 300 W), los resultados obtenidos no difirieron de manera significativa de los alcanzados utilizando UV/H₂O₂.

Cuzzola et al. (2002) emplearon estos catalizadores para la oxidación de ácidos sulfónicos alquilbencénicos lineales (LAS). Cuando utilizaron H₂O₂ como oxidante no alcanzaron niveles de conversión significativos. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores aumentó con el empleo de irradiación solar. En las condiciones de operación (pH 2-3, T = 25 °C, 10 g/L de catalizador con un 3% en peso de Fe, 1 g/L de LAS, 3,75 g/L de H₂O₂), la fase activa se lixivió, dando origen a reacciones foto-Fenton. Durante la etapa de neutralización previa al vertido del efluente tratado, la sílice reabsorbió el Fe lixiviado, recuperándose una concentración en torno al 3% de Fe en el catalizador y quedando 5,4 mg/L en la disolución.

Catalizadores de Fe soportado sobre tamices moleculares mesoporosos

Los tamices moleculares mesoporosos o materiales cristalinos mesoporosos (MCM) exhiben una serie de propiedades atractivas para su uso como soportes catalíticos. Presentan una estructura porosa uniforme, con un diámetro de poro entre 2 y 50 nm, correspondiente a la mesoporosidad, lo que permite un fácil acceso de las moléculas hasta los centros activos. Dentro de este grupo destacan las estructuras hexagonales, como por ejemplo, MCM-41 (Cedeño-Caero et al., 2002). Este tamiz molecular, que posee una alta superficie específica, alrededor de 800 m²/g y elevado volumen de poros (0,6 mL/g), contiene un gran número de grupos xilano a lo largo de la superficie de sus canales. Estos grupos sirven de punto de anclaje de metales de transición, bien por impregnación o por formación de complejos, obteniéndose catalizadores que pueden ser activos en distintas reacciones.

Parvulescu y Su (2001) utilizaron este material como soporte para la preparación de catalizadores de Fe, Co y Ni. Emplearon estos catalizadores en la oxidación selectiva de hidrocarburos. Las conversiones alcanzadas fueron muy bajas en todos los casos. Hu et al. (2001) utilizaron Cu/MCM-41 como catalizador para la oxidación de fenol con H₂O₂. Los experimentos fueron realizados en un reactor de 150 mL, a temperatura ambiente y sin modificar el pH. Partieron de 100 mg/L de fenol, la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y 0,15 g de catalizador (75mg Cu/g MCM-41). En estas condiciones, la concentración de fenol no se redujo al cabo de 90 min de reacción. Sin embargo, cuando irradiaron con luz UV, estos resultados mejoraron sensiblemente, alcanzándose, en las mismas condiciones, conversiones cercanas al 70% en el mismo tiempo.

1.6.- TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA

Las aguas residuales procedentes de la fabricación de cosméticos, se caracterizan por una elevada DQO, así como por la presencia de altos niveles de sólidos en suspensión, grasas y aceites, y detergentes. Una fracción importante de la DQO corresponde a materia no biodegradable, que, por tanto, no responde bien a los tratamientos biológicos convencionalmente usados en la depuración de las aguas.

El tratamiento de este tipo de efluentes tradicionalmente se ha llevado a cabo mediante procesos de flotación (Meiners, 1994 y Moggio, 2000) y coagulación-floculación con diversos agentes, como FeCl_3 (Meiners, 1994) o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Catalán et al., 1974). En ocasiones estos tratamientos se han combinado con el empleo de carbón activo (Catalán et al., 1974; Carr y Zissel, 1996). En general, se han alcanzado reducciones significativas de la DQO, aunque insuficientes, en no pocos casos, en relación con los límites de vertido.

Las aguas empleadas en este trabajo proceden de la estación depuradora de una fábrica de cosméticos ubicada en la Comunidad de Madrid. Resultan fundamentalmente de las etapas de lavado y acondicionamiento de los equipos que integran el proceso productivo. En la depuradora se lleva a cabo actualmente un tratamiento físico-químico, que incluye las etapas de homogeneización, filtración, coagulación-floculación, flotación y neutralización, con espesamiento y deshidratación en filtro prensa, para los lodos (Figura 1.3).

El agua residual correspondiente a la producción de un día completo llega a la planta de tratamiento y es recogida en un depósito de homogeneización. Este depósito de recogida de agua tiene como objetivo eliminar las oscilaciones del caudal a lo largo del día, homogeneizar la carga contaminante, evitar fluctuaciones de pH, proporcionar un caudal de entrada constante a la planta de tratamiento y al sistema integral de saneamiento y controlar las cargas de toxicidad elevada.

Una vez homogeneizada, el agua bruta atraviesa un filtro de arena y se recoge en un tanque de almacenamiento. El agua entra, con un caudal de $12 \text{ m}^3/\text{h}$, en la unidad de coagulación-floculación, que está constituida por tres tanques en serie de 6 m^3 cada uno (el tiempo de residencia para cada tanque es de 30 min y de una hora y media para el proceso completo).

En el primer tanque de coagulación-floculación se añade el coagulante (policloruro de aluminio comercial, PA/18) y se mantiene una agitación rápida para favorecer el proceso.

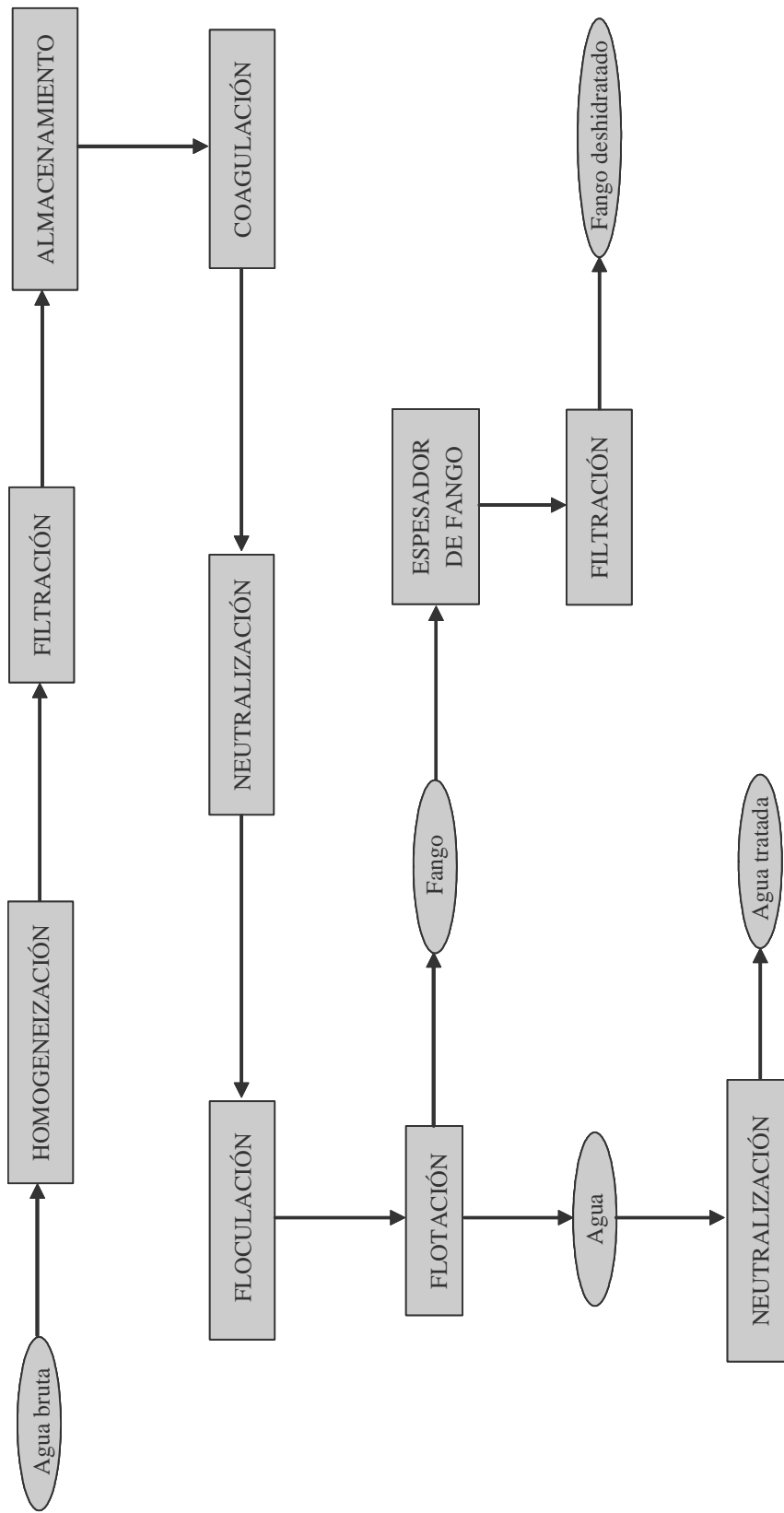


Figura 1.3. Esquema de tratamiento en fábrica de las aguas objeto de estudio antes de su recepción.

La adición del coagulante sitúa el pH del agua en el intervalo óptimo para el proceso de coagulación, pero impide que se formen buenos flóculos, por lo que es necesario que el agua pase por un tanque de neutralización antes de añadir el floculante. Por ello, en el segundo tanque se adiciona como corrector del pH una solución de aluminato sódico (sodal). Además de su función como regulador del pH, la solución de aluminato sódico favorece el proceso de coagulación-floculación.

En el tercer tanque tiene lugar la floculación. En este depósito, que se mantiene en agitación lenta, lo que permite el contacto entre las partículas en suspensión sin llegar a romper los flóculos formados, se añade el floculante. Se utiliza un polielectrolito catiónico de elevado peso molecular (denominado comercialmente CS/49), que se añade al agua en una concentración de 12 mL/L a partir de una disolución de 20 g/L.

Finalizado el proceso de coagulación-floculación, el agua pasa a una etapa de flotación donde se separan los flóculos formados. Dicha separación se lleva a cabo por flotación. Parte del efluente se recircula desde la zona inferior de la unidad de flotación y se almacena en un depósito donde el agua residual se satura con aire a presión. Después, el caudal recirculado se introduce en la unidad donde se mezcla con el caudal bruto de entrada; este proceso se realiza a presión atmosférica, por lo que el aire absorbido en el agua a tratar se desorbe en forma de finas burbujas, que ascienden a la superficie arrastrando los flóculos.

En la superficie del tanque de flotación, un sistema de rasquetas separa los sólidos del agua clarificada. El agua clarificada se lleva a un tanque de neutralización en el que se corrige el pH hasta valores adecuados para su vertido, mediante la adición de disolución de NaOH al 50%.

Los lodos separados por flotación tienen un porcentaje de agua todavía elevado, por lo que se trasladan a un espesador en el que, por adición de un nuevo polielectrolito, se forman grandes flóculos que van precipitando al aumentar su relación masa/volumen. Los lodos concentrados en el espesador son conducidos a un filtro prensa en el que se elimina parte del agua que contienen, adquiriendo una consistencia mayor. Aunque la

deshidratación del fango en el filtro prensa es eficaz, en ocasiones resulta necesario añadir una pequeña cantidad de sólidos al fango para facilitar su transporte.

En general, con el sistema descrito se han alcanzado reducciones significativas de la DQO, aunque en ocasiones insuficientes, en relación con los límites establecidos por la Comunidad de Madrid para el vertido de aguas residuales industriales al sistema integral de saneamiento (Tabla 1.6). El valor medio de DQO de 15 muestras de agua analizadas, después de someterse al tratamiento físico-químico, sobrepasa el valor límite de vertido en un 55%, mientras que la DBO₅ se ajusta prácticamente al límite establecido. En este sentido, se hace necesario el empleo de alguna operación complementaria que permita asegurar de forma regular el cumplimiento de dichos límites.

Tabla 1.6. Valores medios de los parámetros analizados en las aguas residuales de la industria cosmética después del tratamiento físico-químico y sus respectivos valores límite^b.

Parámetro analizado	Valor medio^a	Valor límite^b
Grasas y aceites (mg/L)	32	100
Conductividad (μS/cm)	1.495	5.000
DBO ₅ (mg/L)	1.065	1.000
DQO (mg/L)	2.720	1.750
Biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)	0,392	-
pH	7,0	6,0-9,0
SS (mg/L)	124	1.000

^a Número de muestras analizadas = 15.

^b Valor límite de emisión de vertidos industriales al sistema integral de saneamiento según la Ley 10/1993 de la CM.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.- MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos realizados se han agrupado en función de la metodología empleada, pudiendo distinguirse entre ensayos en discontinuo y en continuo.

2.1.1.- Experimentación en discontinuo

Los ensayos en discontinuo se han llevado a cabo en recipientes de vidrio de 100 mL, en los que la mezcla se consigue mediante agitación orbital. Las muestras se mantienen en un baño termostático (modelo Julabo SW22). En todos los experimentos la velocidad de agitación fue la equivalente a 200 rpm y el volumen de reacción de 50 mL. Para estudiar la evolución del proceso, en todos los casos durante 240 min, en cada experimento se prepararon diferentes recipientes, cada uno de los cuales corresponde a un tiempo de reacción. De esta manera fue posible analizar inmediatamente cada una de las muestras de reacción.

El pH, tanto de las muestras de agua residual, como el de las disoluciones de los reactivos empleados fue ajustado hasta diferentes valores iniciales (2-4), añadiendo la cantidad necesaria de HCl (37%).

A los diferentes tiempos de reacción estudiados, las muestras fueron filtradas inmediatamente, mediante filtros de fibra de vidrio (Albet FV-C, $\varnothing = 47$ mm), y analizadas, con el fin de determinar la concentración de H_2O_2 residual, el carbono orgánico total (COT) y el Fe en disolución. Para determinar la demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras de reacción, es necesario eliminar previamente el H_2O_2 del medio ya que este compuesto interfiere en la medida de DQO, al consumir dicromato potásico. Para ello, previamente a la filtración, se añade una dosis adicional de una disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hasta alcanzar una concentración final de 2.000 mg/L de Fe^{2+} en todos los casos, y a continuación se añade inmediatamente NaOH 6 N. Con esto se consigue parar o “congelar” la reacción de oxidación Fenton, ya que el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado cataliza en medio básico la descomposición del H_2O_2 en O_2 y H_2O (Beltrán de Heredia et al., 2004).

Este procedimiento ha sido utilizado en los experimentos de oxidación de las aguas residuales de la industria cosmética con H_2O_2 (blanco de reacción) y mediante el proceso Fenton, en la adsorción de materia orgánica y descomposición de H_2O_2 sobre los catalizadores heterogéneos preparados, así como en los ensayos de actividad llevados a cabo con los mismos. Dichos catalizadores se emplearon en tamaño polvo, por lo que fue preciso reducirlos y tamizarlos hasta un diámetro de partícula inferior a $100\ \mu\text{m}$.

2.1.1.1.- Oxidación con H_2O_2

Se ha empleado una dosis de H_2O_2 correspondiente a la cantidad teórica estequiométrica referida a la DQO inicial de la muestra de agua residual. Las temperaturas ensayadas fueron 55, 70 y 85 °C.

2.1.1.2.- Oxidación Fenton

Se han ensayado diferentes temperaturas (20-85 °C), concentraciones iniciales de Fe^{2+} (40-1.000 mg/L) y H_2O_2 (0,5, 1 y 2,5 veces la cantidad estequiométrica referida a la DQO de cada muestra de agua residual), y valores de pH inicial (2-4). El medio de reacción se preparó adicionando a 45 mL de agua residual, 2,5 mL de la disolución de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ preparada y 2,5 mL de la disolución de H_2O_2 , lo que marca el inicio de la reacción.

2.1.1.3.- Oxidación con H_2O_2 y catalizadores sólidos

Se han preparado diferentes catalizadores de Fe, empleando como soporte carbón activo, sílice y alúmina. La concentración de catalizador empleada se ha variado entre 1.000 y 25.000 mg/L, empleando en todos los casos un pH inicial de 3. La dosis de H_2O_2 se varió entre 1 y 2,5 veces la cantidad estequiométrica referida a la DQO de la muestra de agua residual, y la temperatura entre 50 y 85 °C. Tanto los reactivos (45 mL de agua residual + 5 mL de la disolución preparada de H_2O_2) como el catalizador se añadieron en el momento inicial.

2.1.1.4.- Adsorción sobre los catalizadores

Los ensayos de adsorción se han realizado poniendo en contacto diferentes cantidades de catalizador (de 50 a 1.250 mg) con 50 mL de agua residual. La temperatura se varió entre 50 y 75 °C, siendo el pH inicial 3. El tiempo máximo ha sido, en todos los casos, de 4 h.

2.1.1.5.- Descomposición del H_2O_2 sobre los catalizadores

La temperatura se ha variado entre 50 y 70 °C, siendo en todos los casos el pH inicial 3. Se han empleado 5.000 mg/L de catalizador y una dosis de H_2O_2 correspondiente a la estequiométrica referida a la DQO de la muestra de agua residual.

2.1.2.- Experimentación en continuo

Estos experimentos se han realizado en un reactor tipo tanque de vidrio, agitado mecánicamente mediante un agitador de hélice y rodeado de una camisa para mantener la temperatura. El diseño incluye 5 entradas en la parte superior: dos para la dosificación de reactivos, una conjunta para la salida de la mezcla reaccionante y el registro del pH, otra donde se introduce el agitador y una última que sirve para medir la temperatura dentro del reactor y para la toma de muestras durante la reacción.

La Figura 2.1 muestra la instalación experimental utilizada y en la Figura 2.2 puede verse más en detalle el reactor, con la disposición de las distintas entradas y salidas.

El agua residual (junto con el catalizador en el caso de los experimentos homogéneos) y la disolución de H_2O_2 se alimentan al reactor desde dos depósitos, R1 y R2, respectivamente, de 5 L de capacidad, mediante dos bombas dosificadoras marca ALLDOS, en donde, B1 suministra la mezcla del agua residual a un caudal variable, comprendido entre 96 y 384 mL/h, y B2 suministra la disolución de peróxido de hidrógeno, a un caudal variable, comprendido entre 29 y 116 mL/h. El intervalo de caudales de ambas bombas está calculado para poder realizar un barrido de tiempos de

residencia comprendido entre 1 y 4 h, correspondientes a un intervalo de tiempos espaciales entre 1,2 y 9,4 $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{kg}_{\text{DQO}}$, en el proceso heterogéneo. Para mantener un volumen de reacción constante de 0,5 L, se empleó una bomba peristáltica (B3) marca ISMATEC modelo VC-280, la cual succiona el líquido por encima de un cierto nivel. Para evitar pérdidas de catalizador sólido en los ensayos correspondientes, se colocó un filtro marca SWAGELOK ($\varnothing = 15$ micras) en la toma de la bomba peristáltica (B3).

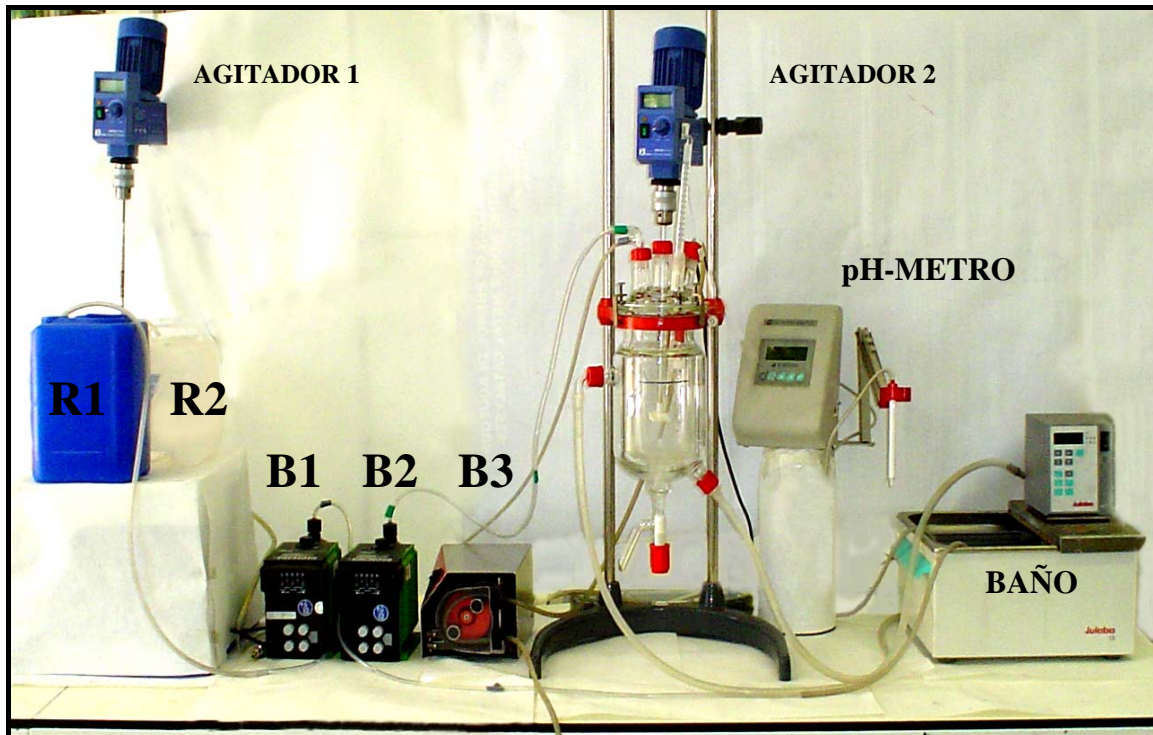


Figura 2.1. Instalación empleada en los experimentos en continuo.

Dos agitadores de hélice, IKA LABORTEHNIK, modelo RW-20DZM, aseguran una buena mezcla, tanto en el depósito R1 (350-400 rpm), como en el reactor (180-190 rpm). Se trata, en ambos casos, de piezas de teflón, para evitar un posible efecto catalítico. Para controlar la temperatura de reacción, se utiliza un baño termostático marca JULABO, conectado a la camisa del reactor. Con el fin de precalentar la corriente de agua residual a tratar, se utiliza un serpentín, que se introduce dentro del baño. La toma de muestra, una vez alcanzado el estado estacionario, se realiza con una jeringa de 20 mL, la cual se introduce hasta la mitad del reactor aproximadamente. La temperatura dentro del reactor se mide mediante un termómetro de mercurio.

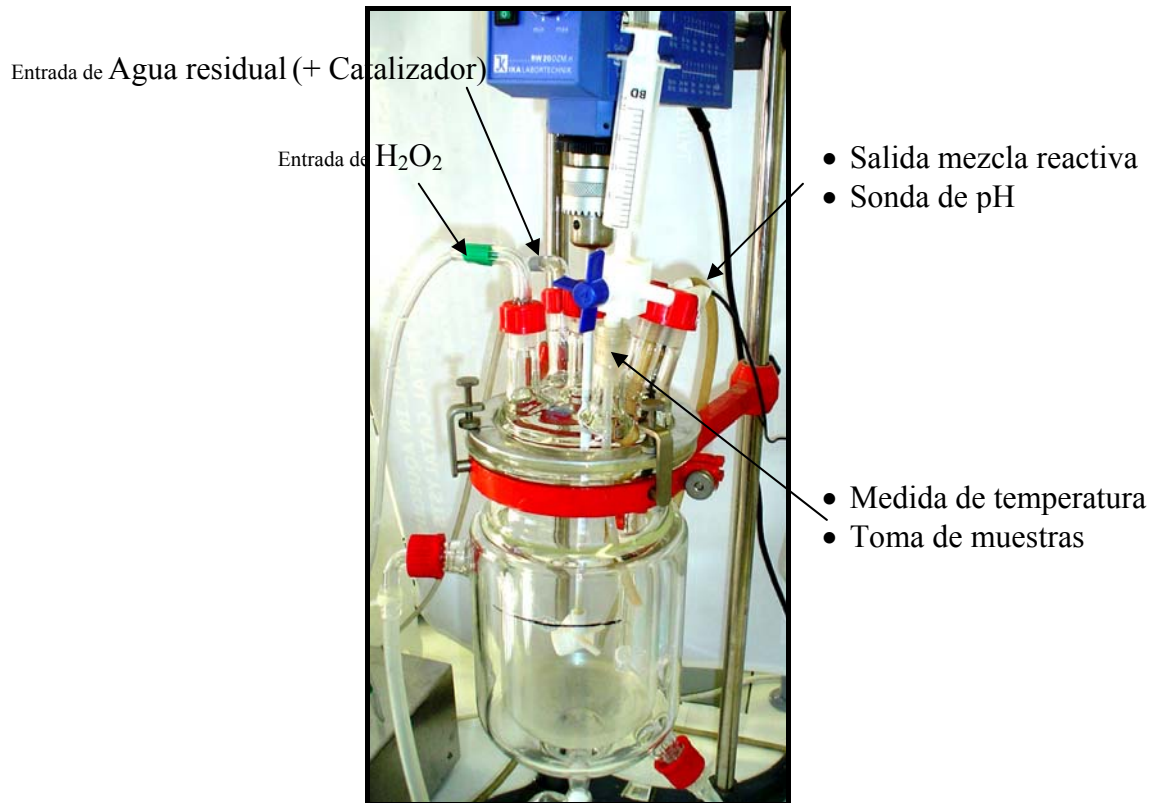


Figura 2.2. Vista del reactor empleado.

2.1.2.1.- Oxidación Fenton

La temperatura de reacción se varió entre 20 y 50 °C, y la concentración inicial de H_2O_2 entre 1 y 2 veces la cantidad estequiométrica referida a la DQO de la muestra de agua residual. En todos los casos, el pH inicial se fijó en 3 y la dosis de Fe^{2+} se varió entre 200 y 500 mg/L. En los experimentos con Fe^{3+} (pseudo-Fenton) se utilizó una dosis del mismo de 200 mg/L.

2.1.2.2.- Oxidación con H_2O_2 y catalizadores sólidos

La concentración de catalizador de Fe/γ -alúmina empleada se ha variado entre 2.500 y 5.000 mg/L, empleando en todos los casos un pH inicial de 3. La dosis de H_2O_2 se varió entre 1 y 2 veces la cantidad estequiométrica referida a la DQO del agua residual, y la temperatura entre 50 y 85 °C.

2.2.- EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS

2.2.1.- Equipos de análisis

Se han utilizado los siguientes equipos para el análisis de las muestras de reacción:

- Analizador de carbono orgánico total, con detector de infrarrojo, OI Analytic, modelo 1010.
- Espectrofotómetro UV-VIS, Shimadzu, modelo UV-1603.

2.2.2.- Métodos de análisis

2.2.2.1.- Medida de la concentración de H_2O_2

Los métodos estándar para la determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno son diversos e incluyen, entre otros, valoraciones ($KMnO_4$, KI), métodos colorimétricos ($TiCl_4$, $TiOSO_4$), o el empleo de enzimas (catalasa, peroxidasa). En este trabajo se ha optado por emplear un método colorimétrico, utilizando oxisulfato de titanio, debido a su sencillez y precisión en la medida. El $TiOSO_4$ reacciona con el H_2O_2 presente en disolución, formándose un peroxocomplejo de color amarillo, cuyo máximo de absorbancia se sitúa en torno a 410 nm. La medida puede verse alterada en muestras con un alto color amarillo de fondo, en cuyo caso resulta necesario realizar un blanco previo. El procedimiento seguido 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 $TiOSO_4$

La relación obtenida entre la concentración de H_2O_2 en disolución y la absorbancia a 410 nm, viene dada por:

$$C_{H_2O_2} \text{ (mg/L)} = 510,02 * \text{Abs (410 nm)} \quad r^2 = 0,999 \quad [2.1]$$

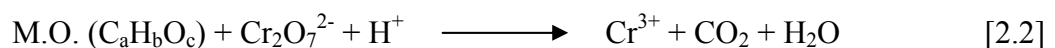
válida hasta concentraciones de 1.000 mg/L de H_2O_2 .

2.2.2.2.- Medida del carbono orgánico total (COT)

La cantidad de carbono en las muestras de reacción se determinó mediante un analizador de carbono orgánico total. La muestra a analizar (1 mL) se inyecta en un horno que opera a 90 °C, donde se acidifica con H₃PO₄ (1 M). En estas condiciones, el carbono inorgánico, que se debe a la presencia de carbonatos o bicarbonatos, se desprende en forma de CO₂, que se cuantifica mediante un detector de infrarrojo. Posteriormente, sobre la mezcla de reacción se añade Na₂S₂O₈ (200 g/L), que oxida la materia orgánica hasta CO₂. Las cantidades de ácido y oxidante, así como el tiempo de reacción para oxidar la materia orgánica y para la detección del CO₂ desprendido, son función de la naturaleza de la muestra a analizar. En el presente trabajo, las cantidades de ácido y oxidante añadidas a la muestra fueron 0,4 mL y 2 mL respectivamente. Para el carbono inorgánico, el tiempo de reacción es de 2 min y el de detección de 1,5 min. Para en carbono orgánico (COT), el tiempo de reacción empleado ha sido 5 min y el de detección 1,5 min.

2.2.2.3.- 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 (15 g/L), 3,5 mL del reactivo de ácido sulfúrico (5,5 g de Ag₂SO₄ por cada kg de H₂SO₄) y 2,5 mL de la muestra de agua residual objeto de análisis. Con este método se pueden medir hasta 500-600 mg/L 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 Lovibond, modelo ET 108.
- 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:

$$[\text{FAS}] \text{ (M)} = [\text{V disolución digestora de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ valorada (mL)} / \text{V FAS usado en la valoración (mL)}] * 0,10 * 2,08 \quad [2.3]$$

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

$$\text{DQO (mgO}_2\text{/L)} = [(A-B) * M * 8.000] / \text{V (mL) muestra} \quad [2.4]$$

donde:

A = mL de FAS utilizados para valorar el blanco.

B = mL de FAS utilizados para valorar la muestra.

M = molaridad del FAS.

2.2.2.4.- Medida de la concentración de Fe

Existen diversos métodos para la determinación de la concentración de Fe en disolución, distinguiendo entre los diferentes estados de oxidación. Generalmente, estos

métodos miden directamente una de las dos especies (Fe^{2+} ó Fe^{3+}) y la otra la calculan por diferencia, después de oxidar o reducir la muestra.

En los experimentos de oxidación con H_2O_2 mediante catalizadores sólidos, la lixiviación de la fase activa se ha calculado como Fe total. Se desestimó estudiar la evolución de las concentraciones de Fe(II) y Fe(III) a lo largo de la reacción debido a la existencia de interferencias, presumiblemente debidas a la presencia de H_2O_2 .

En este trabajo se ha utilizado un método basado en la reacción entre el tiocianato amónico (2,1 M) y el Fe(III) en medio fuertemente ácido. El complejo que se forma es de color rojo y presenta un máximo de absorbancia a 478 nm. Dicho complejo sólo es estable durante los primeros 45 min, alcanzando el valor más alto de absorbancia para una misma muestra a los 20 min. Para medir la concentración de Fe total se añade una gota de H_2O_2 concentrada, que oxida el Fe(II) a Fe(III). La concentración de Fe(II) se determinaría por diferencia. La metodología empleada ha sido la siguiente:

Fe^{3+} : 5 mL de muestra + 0,5 mL de NH_4SCN (2,1 M) + 0,5 mL de HCl (37%)

Fe_{total} : 5 mL de muestra + H_2O_2 + 0,5 mL de NH_4SCN (2,1 M) + 0,5 mL de HCl (37%)

La relación entre la concentración de Fe^{3+} - Fe_{total} en disolución y la absorbancia a 478 nm, viene dada por:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} \text{ (mg/L)} = 8,56 * \text{Abs (478 nm)} \quad r^2 = 0,999 \quad [2.5]$$

válida hasta concentraciones de 10 mg/L de Fe^{3+} .

La concentración de Fe(III) medida coincidía en todos los casos con la concentración de Fe_{total} , debido a la presencia de H_2O_2 en el medio, como se ha comentado anteriormente.

2.2.2.5.- Detección de compuestos orgánicos volátiles

El análisis de los volátiles presentes en las muestras de agua residual de la industria cosmética se realizó en un cromatógrafo de gases Varian CP-3800, dotado con

un inyector automático CP-8200/SPME (microextracción en fase sólida) y un detector de masas Varian Saturn 2200. La columna utilizada fue de tipo capilar (Factor Four VF-5ms) de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno. Como gas portador se utilizó helio con un caudal de 1 mL/min. Para llevar a cabo la microextracción en fase sólida se empleó un cartucho de fibra (Carbowax/Divinilbenceno yellow-green), siendo el tiempo de absorción de 20 min y el de desorción de 5 min. La temperatura de inyección fue de 220 °C. El programa de calentamiento empleado mantiene una temperatura de 40 °C durante 15 min, aumentándola posteriormente hasta 250 °C a una velocidad de 15 °C/min.

La técnica permitió determinar cualitativamente compuestos con una relación de masa (m/z) comprendida en el intervalo 40-600 uma, presentes en las muestras de agua residual de partida, así como en muestras correspondientes a diferentes tiempos de reacción. Los espectros de estos compuestos se compararon para la asignación de picos con los recogidos en la base de datos del equipo (Nist 98).

2.3.- CATALIZADORES SÓLIDOS

2.3.1.- Preparación de los catalizadores

En el presente trabajo se han preparado y ensayado catalizadores de Fe soportado sobre gel de sílice, carbón activo granular y γ -alúmina. Como precursor se ha empleado una disolución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, que se depositó en todos los casos sobre los diferentes soportes por impregnación a humedad incipiente. Este método consiste en ir adicionando lentamente sobre el soporte un volumen de disolución de la sal precursora, que se calcula en base al volumen de poros del soporte. Por lo general, para asegurar una distribución uniforme de la solución sobre el soporte catalítico suele utilizarse un ligero exceso, que en este trabajo ha sido del 10%. En estas condiciones, la disolución es embebida por capilaridad hacia los poros. Posteriormente, el sólido se seca para eliminar el agua retenida en los poros, con lo que la sal precursora se fija sobre el soporte. La velocidad a la que se realice el secado proporciona diferentes perfiles de distribución de la fase activa en la partícula del soporte. El catalizador, una vez seco, se calcina para descomponer la sal y obtener la fase activa que, en estas condiciones, suele ser el óxido metálico correspondiente. La temperatura de calcinación

debe seleccionarse de forma muy precisa, ya que las fases activas interactúan en mayor o menor medida con la superficie de los soportes en función de esta variable.

Los catalizadores ensayados en este trabajo se han preparado con contenidos de Fe del 4 y 8% en peso. Una vez impregnados y tras permanecer 2 h a temperatura ambiente (20-25 °C), se mantienen 12 h en estufa a 60 °C. Posteriormente se calcinan durante 4 h en atmósfera de aire, a 200, 300 ó 450 °C, dependiendo del soporte empleado.

La Tabla 2.1 resume las condiciones de preparación y la nomenclatura de cada uno de los catalizadores ensayados.

Tabla 2.1. Condiciones de preparación y nomenclatura de los catalizadores.

Catalizador			
Nomenclatura	Soporte	T_{calc} (°C)	Fe (% en peso)
Si-4%FeT ₃₀₀	gel de Sílice	300	4
C-4%FeT ₂₀₀	Carbón activo	200	4
C-8%FeT ₂₀₀			8
Al-4%FeT ₃₀₀	γ -alúmina	300	4
Al-4%FeT ₄₅₀		450	
Al-8%FeT ₃₀₀		300	8
Al-8%FeT ₄₅₀		450	

2.3.2.- Técnicas de caracterización de soportes y catalizadores

Con el fin de establecer correlaciones entre la actividad del catalizador y sus propiedades físico-químicas, se determinaron algunas de las características de los catalizadores antes y después de haber sido utilizados en el proceso de oxidación.

Las distintas técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las propiedades físico-químicas de los soportes y catalizadores preparados se resumen en la Tabla 2.2, donde se indica, en cada caso, la información que proporcionan.

2.3.2.1.- Caracterización de la estructura porosa

La estructura porosa de los catalizadores se ha determinado a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K. Esta técnica se basa en la cuantificación del gas adsorbido en el sólido para diferentes presiones relativas (calculadas como la relación entre la presión absoluta y la presión de saturación) a una temperatura constante. El equipo empleado fue un Quantachrome, modelo Autosorb 1. Las muestras (0,15 – 0,25 g) se desgasificaron previamente durante 12 h a 250 °C y una presión de $6,5 \cdot 10^{-2}$ atm.

Tabla 2.2. Técnicas de caracterización empleadas.

Técnica	Información suministrada
Adsorción-desorción de N ₂	Área superficial, volumen y distribución de tamaño de poros
Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente	Contenido en Fe del catalizador
Fluorescencia de rayos X por reflexión total	Contenido en Fe del catalizador
Análisis químico elemental	Composición química del catalizador
Difracción de rayos X	Fases cristalinas del catalizador
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	Estado de oxidación del Fe y composición superficial
Espectroscopia Mössbauer	Naturaleza y distribución de tamaño de las partículas de hierro
Microscopía electrónica de barrido	Morfología superficial

Con los datos de la isoterma, puede calcularse el área superficial y la distribución de tamaños de poro. En el presente trabajo, la superficie específica de los materiales se ha obtenido por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), descrito por Brunauer et al. (1938). Para el cálculo se han utilizado los datos correspondientes a presiones relativas de 0,05 a 0,2 en el ajuste de la ecuación BET. El volumen de microporos se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma mediante el método “t” (Lippens et al., 1964). Por otro lado, el volumen de mesoporos estrechos (diámetro < 8 nm) se obtuvo a partir del volumen de nitrógeno adsorbido entre las presiones relativas de 0,385 y 0,787. Para determinar la distribución de tamaño de poros en el rango de mesoporos se ha utilizado el modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda), propuesto por Barret et al. (1951).

2.3.2.2.- Análisis químico elemental y contenido en Fe

La composición elemental (C, H, N y S) de los catalizadores preparados se determinó 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%.

Por otro lado, la determinación cuantitativa del contenido en Fe de los catalizadores se realizó por espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP), en el caso de los catalizadores preparados con carbón activo como soporte, y mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), en el resto. La espectroscopia de emisión se basa en la excitación de los electrones más externos mediante una fuente de excitación (en este caso, de plasma). El tiempo de vida medio de un átomo excitado es breve, y su vuelta al estado fundamental va acompañada de la emisión de un fotón de radiación. Cada elemento emite esta radiación a una determinada longitud de onda, dando lugar a un espectro de emisión característico. Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Optima 3300 DV, equipado con un detector de UV para un intervalo de longitud de onda entre 165-403 nm, y un detector del espectro visible en un intervalo de longitud de onda entre 404-782 nm. En la técnica de fluorescencia de rayos X una muestra es irradiada en condiciones de reflexión total, emitiendo fotones secundarios característicos de cada uno de los átomos presentes en ella. La emisión de rayos X secundarios es medida mediante un

detector de Silicio (Li) 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.

2.3.2.3.- *Análisis mineralógico*

La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada para la identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en un catalizador sólido. Los diagramas de difracción se obtienen mediante la medida de los ángulos en los que un haz de rayos X de longitud de onda λ es difractado por la muestra. El espaciado entre dos planos (hkl), que es la base de la caracterización de fases y estructura de un material, está relacionado con el ángulo de difracción 2θ mediante la ley de Bragg (ecuación [2.6]), donde d corresponde al espaciado:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad [2.6]$$

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. Por comparación de las distancias interplanares se puede determinar la fase existente, tomando como referencia las correspondientes a los compuestos puros.

En el presente trabajo, la técnica de difracción de rayos X se ha empleado para la identificación de las distintas fases cristalinas existentes en los soportes y en los catalizadores preparados. Para identificar dichas fases se han consultado las fichas PDF de la base de datos cristalográfica PDF-4 full file de la ICDD (International Centre for Diffraction Data), correspondientes a compuestos puros.

Asimismo, se ha determinado el tamaño medio de cristalito de los óxidos de hierro, mediante la ecuación de Scherrer ([2.7]) (Scherrer, 1918). El análisis del perfil

de las líneas de difracción se llevó a cabo con el programa Diffrac-AT (Analytical X-ray Systems) para determinar la anchura a mitad de altura de los picos de difracción.

$$\Gamma = \frac{K\lambda}{\beta_{\tau}\cos\theta} \quad [2.7]$$

donde:

Γ es el tamaño de cristalito

K es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9

λ es la longitud de onda del Cu $K\alpha_1$, 1,5406 Å

β_{τ} (radianes) es la diferencia entre la anchura de pico a mitad de altura (B) y la anchura de pico instrumental (b), cuyo cálculo se ha llevado a cabo empleando Si como especie cristalina.

θ es $2\theta/2$

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 5 a 72° , con un incremento angular de $0,02^\circ$ y un tiempo de adquisición de 15 s por incremento.

2.3.2.4.- *Análisis químico superficial*

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite conocer la composición química de la superficie de una muestra, identificando los elementos presentes (a excepción del hidrógeno) y pudiendo, además, determinar el estado de oxidación de los mismos. Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra a partir de la energía de ligadura específica de cada elemento y de la relación entre la intensidad de los picos fotoelectrónicos y la concentración de dicho elemento, respectivamente.

En este trabajo se ha empleado la técnica XPS para determinar el contenido superficial de Fe, así como para determinar en qué estado químico se encuentra sobre la superficie del soporte. Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo Physical

Electronics, modelo 5700C Multitechnique System, empleando radiación de Mg-K α (1.253,6 eV) como fuente de excitación. Para todas las muestras se obtuvieron los espectros generales de la superficie, mediante un barrido energético, que llegó hasta los 1.100 eV, con el fin de determinar los elementos presentes en la superficie del catalizador.

2.3.2.5.- *Análisis estructural*

La espectroscopia Mössbauer es una técnica muy versátil, capaz de suministrar información precisa sobre propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material sólido. La técnica se fundamenta en el efecto Mössbauer, descubierto en 1957 por el científico del mismo nombre. En este trabajo se ha utilizado la técnica para estudiar la naturaleza y entorno de las especies de hierro presentes en los catalizadores preparados, así como su distribución de tamaño de partículas.

El efecto Mössbauer se basa en la absorción-emisión elástica de radiación gamma. La fuente de excitación empleada es un isótopo radiactivo de un elemento que decae a un estado excitado del isótopo que se pretende estudiar, y que alcanza su estado fundamental por emisión de radiación gamma. Muy frecuentemente, la fuente usada es ^{57}Co difundido en una matriz de Rh, que por captura electrónica se transforma en ^{57}Fe en su estado excitado ($I = 5/2$). Éste a su vez decae a su estado fundamental ($I=1/2$), directamente mediante emisión de radiación gamma de 136,3 KeV, o bien pasando por un estado intermedio de $I=3/2$, con emisión de radiación gamma de 122 KeV, para posteriormente pasar al estado nuclear no excitado, por emisión de radiación gamma de 14,4 KeV. La radiación de 14,4 KeV se usa en espectroscopia Mössbauer para evaluar los estados de oxidación y entornos eléctricos y magnéticos de los átomos de ^{57}Fe en la muestra problema. La abundancia natural del ^{57}Fe es del 2,19%. La absorción resonante sólo ocurre cuando la energía de transición entre el núcleo emisor y el receptor es exactamente la misma, lo que implica que para conseguir que se produzca es necesario modular por efecto Doppler la energía de la radiación.

Dado que los niveles energéticos en el núcleo se modifican debido a su entorno, en espectroscopia Mössbauer se consideran tres tipos diferentes de interacciones hiperfinas: desplazamiento isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y

desdoblamiento magnético (H). El desplazamiento isomérico da información acerca de la densidad electrónica en el núcleo, y por tanto de la valencia del átomo sonda (^{57}Fe), el desdoblamiento cuadrupolar informa de la simetría del campo eléctrico en el entorno nuclear, y por tanto de su estado de coordinación, y el desdoblamiento magnético hiperfino, de la presencia de un campo magnético local en la posición del núcleo. Estas tres interacciones, por separado o combinadas, son la principal característica de los espectros Mössbauer y suministran información de la naturaleza y entorno de las especies, en este caso de hierro, presentes en la muestra analizada.

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente y a 77 K fueron registrados en modo triangular en un espectrómetro convencional con fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Los espectros fueron analizados mediante un ajuste no lineal con el programa NORMOS y la calibración energética se realizó usando una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ (6 μm).

2.3.2.6.- Análisis morfológico

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan imágenes de los sólidos con una alta resolución, lo que permite estudiar su morfología y estructura. Se fundamentan en el bombardeo mediante un haz de electrones de la superficie de la muestra a analizar. En el presente trabajo se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) para la determinación de la morfología y distribución del tamaño de partícula de la fase activa de los catalizadores preparados. Dicha técnica utiliza un haz de electrones extremadamente fino, que bajo la acción de un juego de bobinas deflectoras es desplazado sobre la superficie de la muestra, rastreándola. Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, parte de los electrones es reflejada de la superficie pero otra parte penetra unas pocas capas atómicas, siguiendo una trayectoria complicada, muy diferente de una recta, antes de volver a emerger a la superficie. Es el tratamiento de la señal de estos electrones lo que conduce a la obtención de la imagen.

Se ha utilizado un microscopio Philips modelo XL 30, acoplado a un analizador EDAX DX4i. Se utilizó un voltaje de 20 kV y se trabajó con un aumento máximo de 6.000x. Las muestras se dispersaron en un portamuestras recubierto de carbono y un adhesivo para mantener fijas las partículas de sólido. Debido a la baja conductividad de

las muestras, fue necesario someterlas a un proceso de metalización para recubrir las muestras con una fina capa de oro conductor.

2.4.- AGENTES QUÍMICOS Y MATERIALES SOPORTE

A continuación se relacionan los diferentes productos empleados en la realización de este trabajo.

- Ácido clorhídrico, HCl, 37%, Panreac.
- Ácido ortofosfórico, H_3PO_4 , 85%, Fisher Scientific Company.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 96%, Panreac.
- γ -Alúmina, Merck.
- Carbón activo, Merck.
- Dicromato potásico, $K_2Cr_2O_7$, 99,5%, Panreac.
- Ftalato ácido de potasio, $C_6H_4COOHCOOK$, 99,95-100,05%, Aldrich.
- Hidróxido sódico, NaOH, 98+%, Panreac.
- Nitrato de hierro (III) noahidratado, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%, Panreac.
- o-Fenantrolina monohidrato, 99+%, Fluka.
- Oxisulfato de titanio (IV), $TiOSO_4$, Riedel-deHaën.
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , 30% w/w., Riedel-deHaën.
- Persulfato sódico, $Na_2S_2O_8$, 98%, Panreac.
- Sílice, Merck.
- Sulfato amónico de hierro (II) hexahidratado, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 99+%, Panreac.
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 99%, Panreac.
- Sulfato de mercurio (II), $HgSO_4$, 99%, Panreac.
- Sulfato de plata, Ag_2SO_4 , 99%, Riedel-deHaën.
- Tiocianato amónico, NH_4SCN , 99%, Panreac.

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA

3.- CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA

Los experimentos de oxidación Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$, en fase homogénea) y Fenton heterogéneo (Fe soportado en forma de catalizador sólido) se han realizado tanto en continuo como en discontinuo. Las aguas ensayadas corresponden al efluente de la estación depuradora de una fábrica de cosméticos, en la que se lleva a cabo un tratamiento físico-químico. El nivel de contaminación de estas aguas residuales es variable, en función de los ciclos de producción. Por este motivo, para estudiar la viabilidad y eficacia de los procesos de oxidación (homogéneo y heterogéneo) en su aplicación a este tipo de aguas, se ha trabajado con muestras obtenidas en días diferentes (N1, N2, N3 y N4).

Debido a la complejidad que presenta este tipo de efluentes es difícil obtener su composición química de forma detallada, por lo que para seguir la eficacia del proceso de oxidación se han seleccionado parámetros globales indicativos, como la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT). La caracterización de las muestras de agua residual de la industria cosmética empleadas en la presente memoria se recoge en la Tabla 3.1. Todos los efluentes analizados presentan un valor de DQO superior al máximo permitido en vertidos industriales al sistema integral de saneamiento en la Comunidad de Madrid (Ley 10/1993), además de un índice de biodegradabilidad bajo.

Tabla 3.1. Análisis de las muestras de agua residual de la industria cosmética tras ser sometidas a un tratamiento físico-químico.

Parámetro analizado	N1	N2	N3	N4	Valor límite ^b
COT (mg/L)	785	1.215	1.104	691	-
DQO (mg/L)	2.661	4.727	4.149	2.376	1.750
DBO ₅ (mg/L)	450	400	919	843	1.000
Biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO)	0,169	0,085	0,221	0,355	-
Conductividad (μS/cm)	1.850	1.840	2.326	2.780	5.000
pH	7,08	6,93	7,5	8,11	6,0-9,0

^b Valor límite de emisión de vertidos industriales al sistema integral de saneamiento según la Ley 10/1993 de la CM.

Adicionalmente se ha realizado una caracterización más detallada de estas aguas, mediante cromatografía gaseosa con detector de masas (CG/MS). Las Figuras 3.1-3.4 muestran los cromatogramas obtenidos para los cuatro efluentes empleados, donde puede observarse la gran variedad de compuestos orgánicos presentes (Tabla 3.2). Así, aparecen ciclo-alcanos, ciclo-alquenos, alcoholes, aldehídos, ácidos, compuestos aromáticos y ésteres, mayoritariamente parabenes (metilparaben, etilparaben, propilparaben y butilparaben).

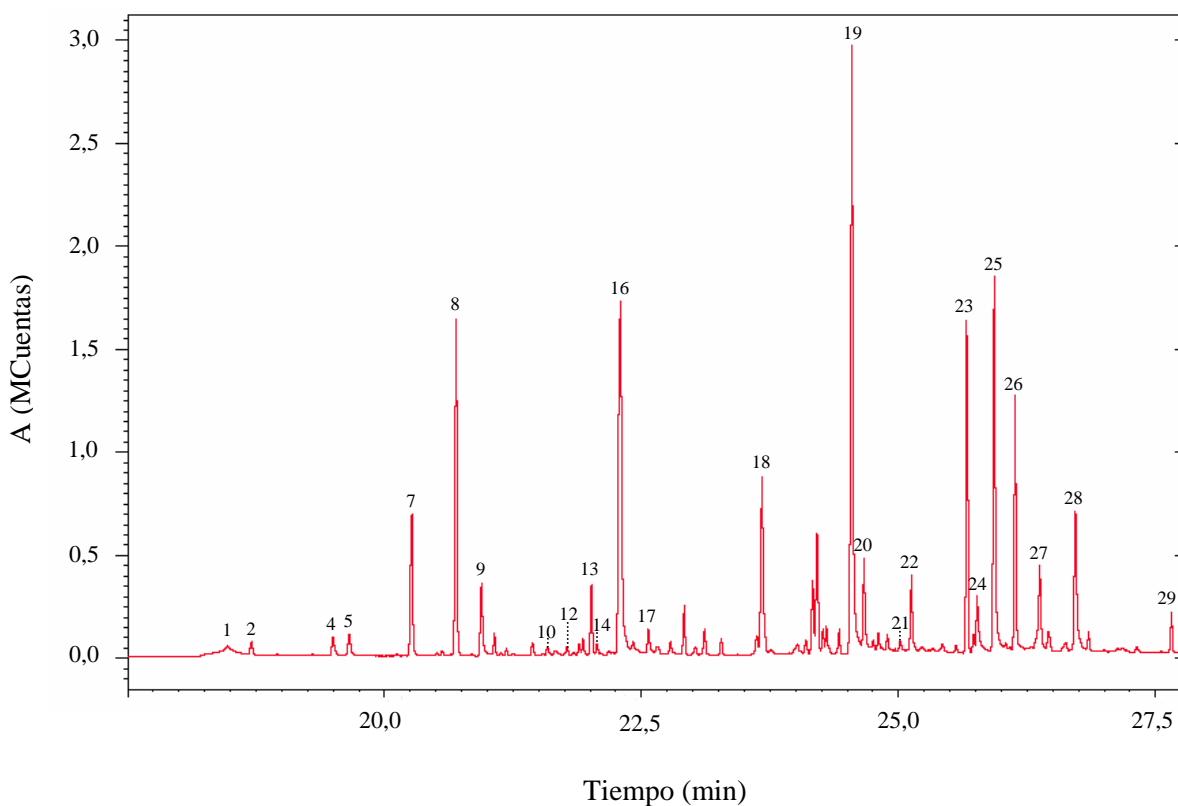


Figura 3.1. Cromatograma de CG/MS de la muestra de agua residual N1.

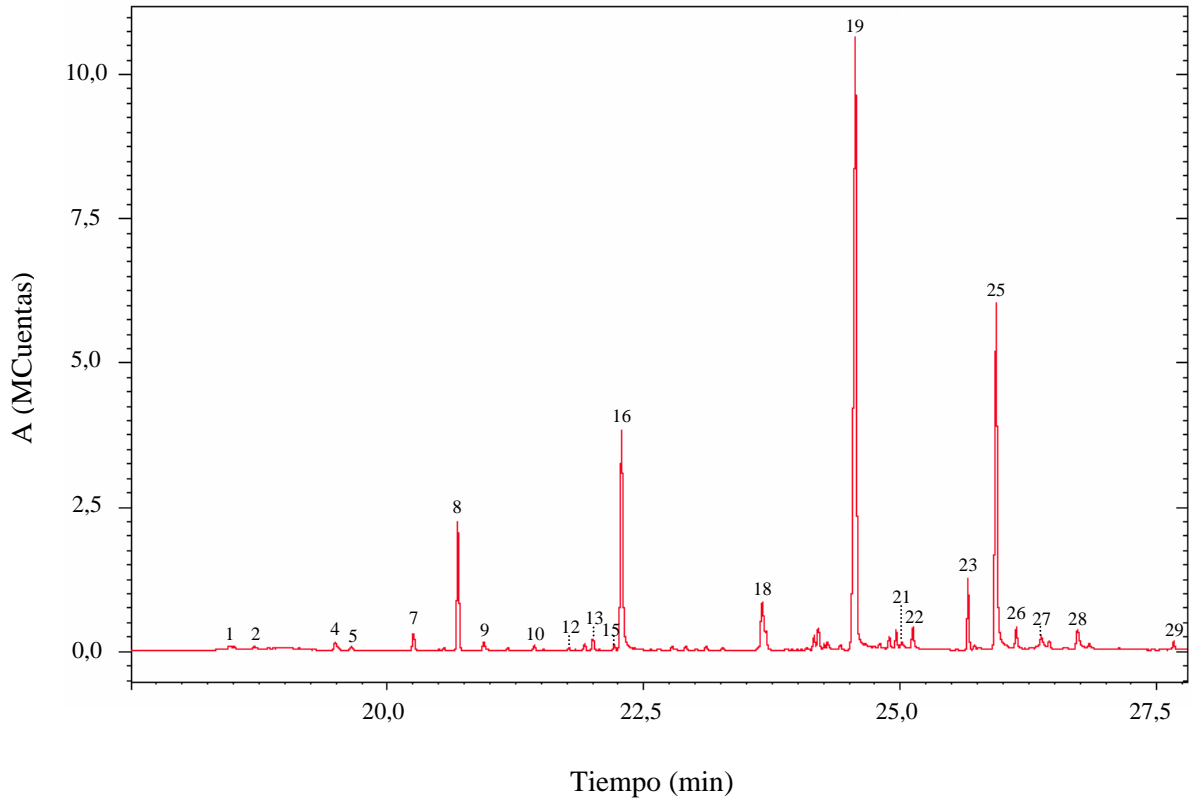


Figura 3.2. Cromatograma de CG/MS de la muestra de agua residual N2.

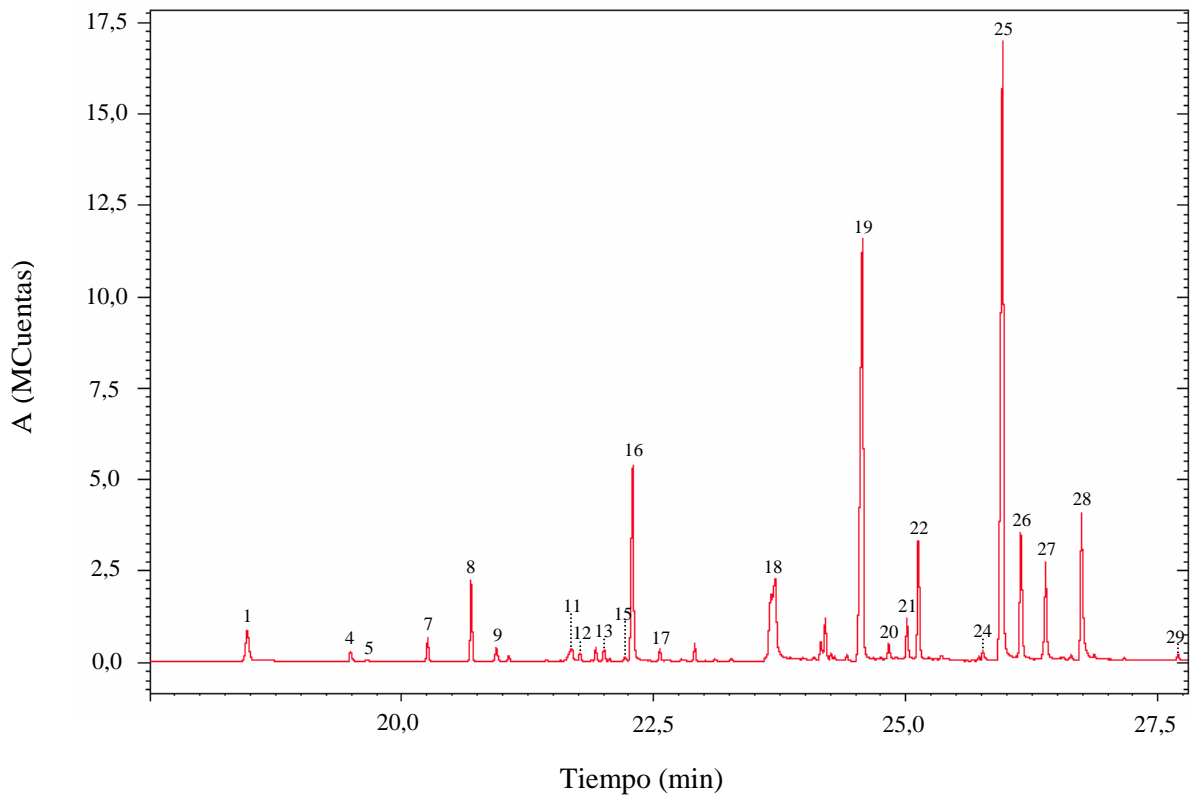


Figura 3.3. Cromatograma de CG/MS de la muestra de agua residual N3.

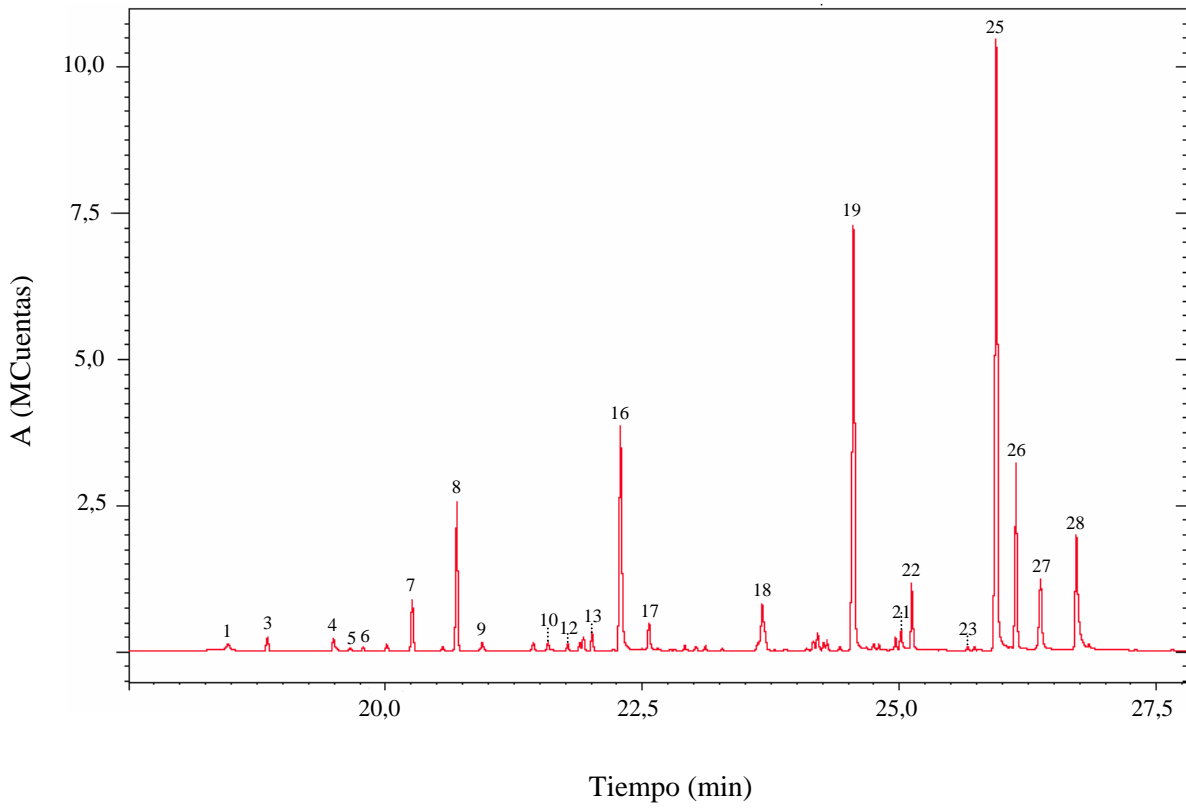


Figura 3.4. Cromatograma de CG/MS de la muestra de agua residual N4.

Tabla 3.2. Compuestos identificados en los efluentes de la industria cosmética.

Pico	Compuesto
1	ácido 4-hidroxi-bencenosulfónico
2	3-decanol
3	hexanoato de etilo
4	2-etil-1-hexanol
5	alcohol bencílico
6	2-hexenoato de etilo
7	2-metil-6-metilen-2-octanol
8	3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol
9	feniletil alcohol
10	acetato de bencilo
11	ácido octanoico
12	3,7-dimetil-1,6-nonadien-3-ol
13	1-metanol-3-ciclohexeno
14	1,5,5-trimetil-6-metilen-ciclohexeno
15	fenilacetaldehído-dimetil acetal
16	2-fenoxietanol
17	3,7-dimetil-2,6-octadien-1-ol
18	2,4-diisocianato-1-metilbenceno
19	metilparaben
20	ciclododecano
21	3-metil-ciclopentil-benceno
22	etilparaben
23	ftalato de dietilo
24	para-tert-butilfenilacetato de metilo
25	propilparaben
26	3-oxo-2-pentilciclopentanoacetato de metilo
27	isobutilparaben
28	butilparaben
29	ftalato de dibutilo

**4. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS
RESIDUALES DE LA INDUSTRIA
COSMÉTICA POR OXIDACIÓN
FENTON**

4.- TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA POR OXIDACIÓN FENTON

En este capítulo se analiza el efecto de distintas variables de operación en el proceso de oxidación Fenton, tanto en discontinuo como en continuo, de las cuatro muestras de agua residual de la industria cosmética, con niveles diferentes de materia orgánica. Las variables analizadas son: el pH, las concentraciones de H₂O₂ y de Fe²⁺ (oxidación Fenton), la temperatura, y el empleo de Fe³⁺ (pseudo-Fenton) en lugar del tradicional Fe²⁺. El pH se varió entre 2 y 4 (Kwon et al., 1999; Rivas et al., 2001) y la concentración inicial de peróxido de hidrógeno entre 0,5, 1 y 2,5 veces la cantidad estequiométrica, referida a la DQO de partida. En el proceso Fenton se emplea frecuentemente la relación estequiométrica de H₂O₂ (Guedes et al., 2003; Zazo et al., 2005); sin embargo, debido a que el elevado coste de este reactivo supone uno de los puntos débiles del proceso, en este trabajo se ha investigado un intervalo más amplio para ajustar adecuadamente la concentración óptima de este reactivo. La concentración de Fe²⁺ se varió entre 40 y 1.000 mg/L (Kang y Hwang, 2000; Barbusinski y Majewski, 2003; Lopez et al., 2004), y la temperatura de operación entre 20 y 85 °C (Flaherty y Huang, 1994; Tekin et al., 2006; Vall et al., 2007).

Las condiciones iniciales de operación empleadas en los experimentos realizados en discontinuo, para cada muestra de agua residual se resumen en las Tablas 4.1 a 4.4. Las utilizadas en los experimentos en continuo se recogen en la Tablas 4.5 y 4.6.

La cantidad de H₂O₂ correspondiente a la relación estequiométrica respecto a la DQO, se calcula mediante la ecuación:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{est}} = \frac{\text{DQO}}{8} * 17 = 2,125 * \text{DQO} \quad [4.1]$$

Tabla 4.1. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de oxidación Fenton en discontinuo del agua residual N1 ($DQO_0 = 2.395 \text{ mg/L}$).

T (°C)	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pH
25	40	5.090	3
		5.090	
	80	12.725	
		2.545	
	100	5.090	
		12.725	
		2.545	
	200	5.090	
		12.725	
		2.545	
	500	5.090	
		2.545	
	1.000	5.090	
		2.545	
50	40	5.090	
		5.090	
	100	5.090	
		12.725	
	200	5.090	
		12.725	

Tabla 4.2. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de oxidación Fenton en discontinuo del agua residual N2 (DQO₀ = 4.254 mg/L).

T (°C)	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pH	
25	40	9.040	3	
	80	9.040		
	100	4.520		
		9.040		
	200	4.520	2-4	
		9.040		
	500	4.520	3	
		9.040		
1.000		4.520		
		9.040		
50	40	9.040		3
	80	9.040		
	100	9.040		
	200	9.040		
	500	9.040		
	1.000	9.040		
75	40	9.040	3	
	80	9.040		
	100	9.040		
	200	9.040		
	500	9.040		
	1.000	9.040		

Tabla 4.3. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de oxidación Fenton en discontinuo del agua residual N3 ($DQO_o = 3.734$ mg/L).

T (°C)	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pH
25	80	7.935	3
	100	7.935	
	200	7.935	
	500	7.935	

Tabla 4.4. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de oxidación Fenton en discontinuo del agua residual N4 ($DQO_o = 2.138$ mg/L).

T (°C)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	pH
20	200	4.544	3
30		4.544	
40		4.544	
50		4.544	
85	0,5	4.544	
	1	4.544	
	100	4.544	
	200	4.544	

Tabla 4.5. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de oxidación Fenton en continuo del agua residual N3 ($DQO_o = 3.734$ mg/L).

T (°C)	Fe ²⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	t _R (h)	pH
25	200	7.935	1, 2, 3, 4	3
		15.870		
	500	3.968		
		7.935		
		15.870		
	50	200		
15.870				
500		7.935		
		15.870		

Tabla 4.6. Condiciones de operación empleadas en los experimentos de oxidación Fenton en continuo del agua residual N4 ($DQO_o = 2.138$ mg/L).

T (°C)	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	t _R (h)	pH
20	200	4.544	1, 2, 3, 4	3
		9.088		
35		4.544		
		9.088		
50		4.544		
		9.088		

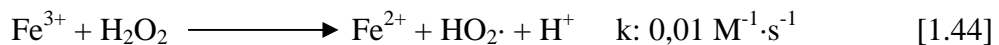
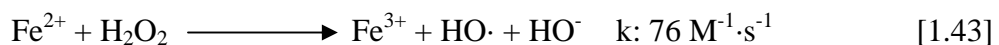
4.1.- EXPERIMENTOS EN DISCONTINUO

4.1.1.- Efecto del pH

El pH del medio de reacción tiene una influencia determinante en el proceso de oxidación Fenton. Es necesario realizar la reacción a pH ácido para generar radicales HO· y conseguir velocidades de oxidación elevadas. Numerosos autores han estudiado la influencia de esta variable en el tratamiento de diferentes efluentes industriales, encontrando el valor óptimo de pH en torno a 3 (Lin y Lo, 1997; Benítez et al., 2001; Szpyrkowicz et al., 2001; Guedes et al., 2003). No obstante, Kwon et al. (1999) no observaron diferencias apreciables entre los resultados obtenidos a valores de pH entre 2 y 4 en la oxidación Fenton del p-clorofenol. San Sebastián et al. (2003) y Beltrán de Heredia y Domínguez (2001) trabajaron con un valor inicial de pH 4 en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria farmacéutica y de la industria productora de aceituna de mesa, mientras que Rivas et al. (2001) fijaron el intervalo óptimo entre 2,5 y 3 en el tratamiento de las aguas residuales de almazaras mediante el proceso Fenton.

En la Figura 4.1 se representa la conversión de COT alcanzada a diferentes pH, mediante la oxidación Fenton, después de 4 h de reacción, a 25 °C, en el tratamiento del agua residual N2. Se ha empleado una dosis de H₂O₂ de 9.040 mg/L, que corresponde a la cantidad teórica estequiométrica referida a la DQO_o (2,125 g H₂O₂/g DQO), y una concentración inicial de Fe²⁺ de 200 mg/L, lo que supone una relación molar Fe²⁺/H₂O₂ de 0,013.

Como puede verse, las eficacias más altas se obtienen para un pH inicial comprendido entre 2,5 y 3. El efecto tan acusado del pH inicial del proceso está relacionado con el estado en el que se encuentra el hierro que, a su vez, influye sobre la formación de radicales hidroxilo, de acuerdo con las reacciones:



A valores de pH inferiores a 2,5, disminuye la producción de radicales HO· debido a la formación del complejo $[\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, que reacciona más lentamente con el H_2O_2 que la especie $[\text{Fe(II)(OH)(H}_2\text{O)}_5]^+$ (Gallard et al., 1998). Otra explicación es la propuesta por Kwon et al. (1999), que atribuyen la nula producción de radicales HO· a pH 1 a la formación del ión oxonio (H_3O_2^+), por solvatación del H_2O_2 con H^+ . Esta especie estabiliza el H_2O_2 , inhibiendo su reacción con Fe^{2+} . Además, a valores muy bajos de pH, la reacción entre los radicales HO· y los protones empieza a ser importante (Tang y Huang, 1996) y la regeneración del Fe^{2+} por reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 (reacción [1.44]) se ve inhibida (Pignatello, 1992).

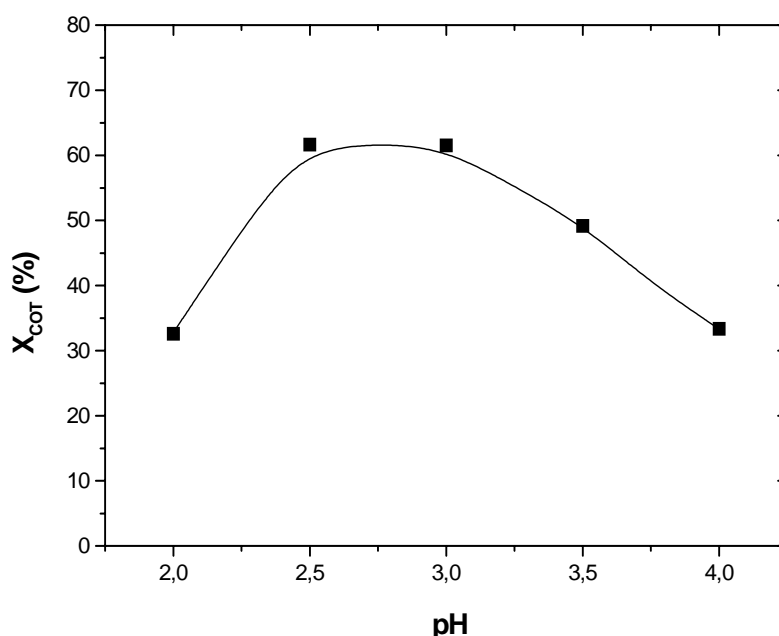


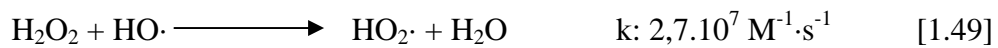
Figura 4.1. Conversión de COT en función del pH inicial para el agua N2.

La disminución de eficacia a valores de pH superiores se debe a que a que el Fe^{3+} precipita como Fe(OH)_3 , impidiendo la reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 (reacción [1.44]), y, por tanto, la regeneración del Fe^{2+} . Además, el Fe(OH)_3 descompone el H_2O_2 en O_2 y H_2O , en lugar de HO· (Szyrkowicz et al., 2001). También hay que tener en cuenta la formación de complejos de Fe(II) a altos valores de pH, lo que reduce la concentración de Fe^{2+} libre en disolución y, consecuentemente, la formación de radicales HO· (Benítez et al., 2001). Además, el potencial de oxidación del radical HO· disminuye al aumentar el pH (Kwon et al., 1999).

A la vista de los resultados obtenidos, en adelante se ha trabajado siempre a un pH inicial de 3. El valor del pH a lo largo de la reacción no se ha controlado de forma continua. Conforme evoluciona el proceso, la aparición de ácidos orgánicos puede provocar un descenso del pH, que podría afectar a la extensión de la reacción. No obstante, dicho descenso no resulta significativo para las variaciones de pH observadas, siempre de escasa cuantía, manteniéndose dicha variable, en todas las mediciones puntuales efectuadas, siempre dentro del intervalo óptimo.

4.1.2.- Efecto de la concentración de H₂O₂

En la Figura 4.2 se compara la conversión de COT obtenida para el agua N1, al cabo de 4 h de reacción, a 25 y 50 °C, para distintas concentraciones iniciales de H₂O₂ (0,5, 1 y 2,5 veces la cantidad teórica estequiométrica), manteniendo constante la dosis de Fe²⁺ en 200 mg/L. Como puede verse, el empleo de dosis de peróxido de hidrógeno por encima de la estequiométrica (5.090 mg/L, en este caso) no mejora la eficiencia global del proceso. Un exceso de H₂O₂ conduce a una mayor producción de radicales hidroxilo (reacción [1.43]) o a una mayor regeneración de Fe²⁺ (reacción [1.44]). Una mayor concentración de H₂O₂ y HO· aumenta la velocidad de reacciones que implican la desaparición de los mismos, según:



Debido a que el elevado coste del H₂O₂ es uno de los principales inconvenientes del proceso Fenton, parece interesante estudiar la eficiencia del proceso empleando una menor dosis inicial de este reactivo. Como se observa en la Figura 4.2, dosis de H₂O₂ inferiores a la estequiométrica no son suficientes para alcanzar un nivel aceptable de eliminación de materia orgánica. Incluso empleando mayores concentraciones iniciales de Fe²⁺ no se consigue mejorar la eficiencia del proceso, alcanzando conversiones de COT que no superan el 30%, con 500 ó 1.000 mg/L de Fe²⁺, a 25 °C.

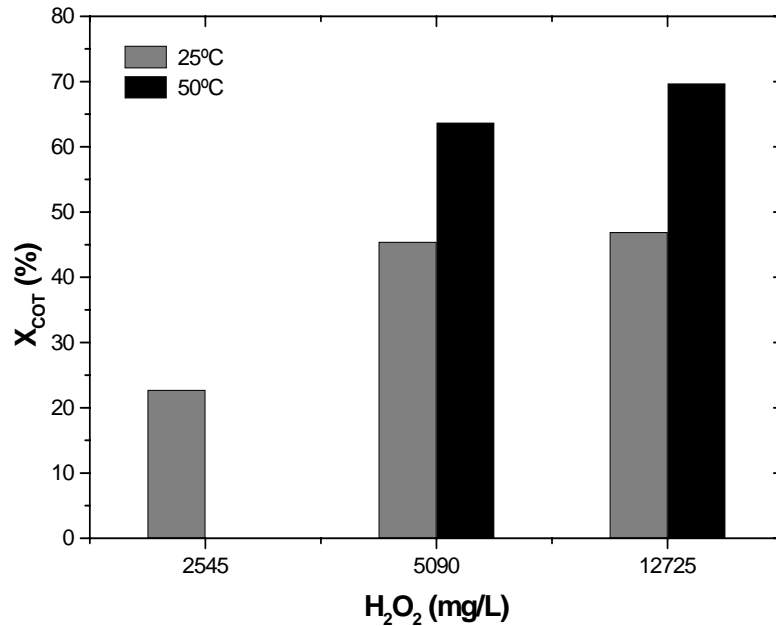


Figura 4.2. Evolución de la conversión de COT del agua N1, para distintas dosis de H_2O_2 .

Por otro lado, la concentración residual de H_2O_2 que permanece en el medio después del tratamiento aporta toxicidad (Ito et al., 1998), lo que obliga a ajustar convenientemente la dosis de peróxido de hidrógeno empleada, de forma que el efluente tratado no exceda los límites de vertido establecidos para dicho indicador (p.e., ecotoxicidad). En el caso de la Comunidad de Madrid el límite de ecotoxicidad para vertido de aguas residuales industriales al sistema integral de saneamiento es de 25 U.T., según la Ley 10/1993. En este sentido, se han realizado ensayos de ecotoxicidad (Microtox), empleando la bacteria marina luminiscente *Vibrio fischeri* (según la ISO-11348-3), que han arrojado un valor de EC_{50} de 12 mg/L para el H_2O_2 . Esto implica que la concentración de H_2O_2 residual después del tratamiento Fenton no debe exceder de 300 mg/L para cumplir con la legislación de la Comunidad de Madrid, sin tener en cuenta otras posibles contribuciones a la ecotoxicidad debidas a la presencia de subproductos contaminantes en el efluente tratado. A pesar de que el $Fe(OH)_3$ cataliza la descomposición de H_2O_2 en la etapa posterior de neutralización del efluente llevada a cabo después del tratamiento Fenton, un exceso de H_2O_2 implicaría mayores tiempos para su eliminación hasta niveles aceptables antes del vertido final del efluente.

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran la evolución de la DQO del agua N1 y de la concentración de H_2O_2 , empleando una concentración inicial de Fe^{2+} de 80 mg/L, a 50 °C, para distintas concentraciones iniciales de H_2O_2 (1 y 2,5 veces la cantidad estequiométrica, respectivamente). En ambos casos se logra una reducción significativa de la DQO, que se sitúa en un valor final en torno a 750 mg/L, muy por debajo del límite de vertido permitido en la Comunidad de Madrid (1.750 mg/L), según la Ley 10/1993.

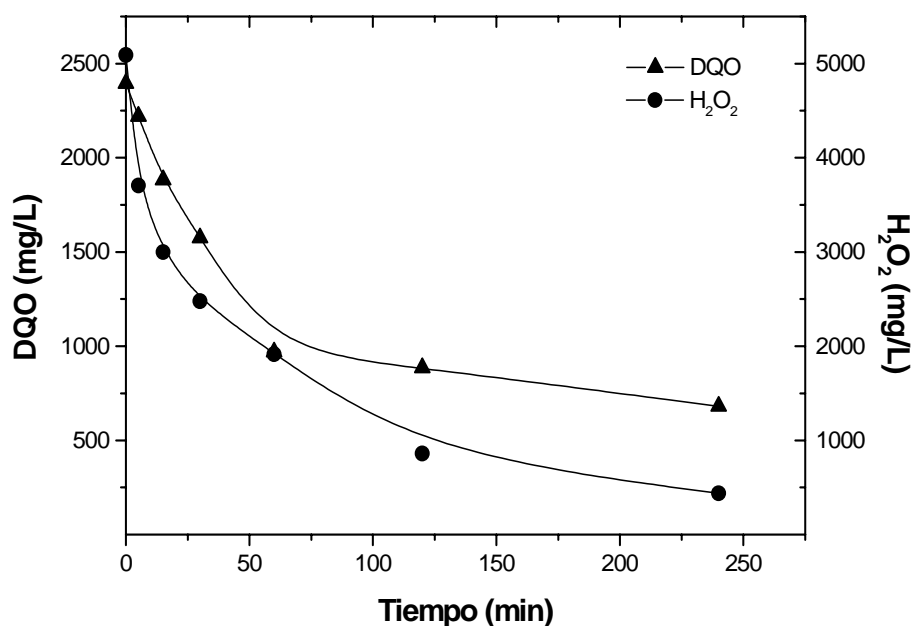


Figura 4.3. Evolución de la DQO del agua N1 y de la concentración de H_2O_2 , empleando la relación estequiométrica.

Aunque, como se ha mencionado anteriormente, el aumento de la concentración inicial de H_2O_2 por encima de la relación estequiométrica no afecta a la extensión de la reacción (evaluada al cabo de 4 h), sí influye de manera significativa en su velocidad. Así, cuando se emplea la relación estequiométrica, se alcanza una conversión de la DQO del 60% al cabo de 1 h de reacción, mientras que si se emplea una dosis 2,5 veces mayor ese mismo resultado se consigue en la mitad de tiempo (Figuras 4.3 y 4.4).

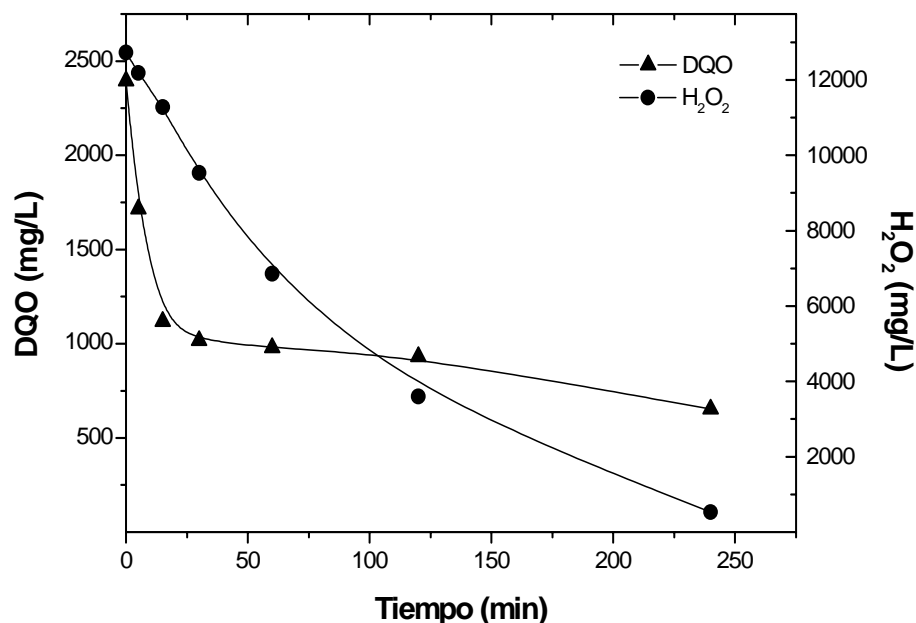


Figura 4.4. Evolución de la DQO del agua N1 y de la concentración de H₂O₂, para una relación 2,5 veces la estequiométrica.

No obstante, se observa que, independientemente de la concentración inicial de H₂O₂ empleada, este reactivo desaparece casi por completo ($\approx 95\%$) a las 4 h. Existe, por tanto, un desaprovechamiento del H₂O₂ en la reacción Fenton cuando se emplean cantidades superiores a la estequiométrica, ya que este reactivo se descompone por otras vías en especies menos reactivas frente a la materia orgánica, no participando en la oxidación (descomposición en O₂ y H₂O, reacción con los radicales HO· formados, etc). El consumo de peróxido de hidrógeno por unidad de DQO eliminada varía, por tanto, con la dosis inicial de H₂O₂ empleada y a lo largo de la reacción, alcanzando un valor final a las 4 h de 2,4 y 6,3 g H₂O₂/g DQO eliminada, según se emplee 1 ó 2,5 veces la dosis de H₂O₂ estequiométrica, respectivamente.

Por otro lado, cantidades estequiométricas de H₂O₂ son suficientes para lograr una significativa reducción de los compuestos orgánicos volátiles identificados en las aguas residuales de la industria cosmética (Tabla 3.2). Así, la oxidación Fenton a 50 °C durante 4 h, con una dosis de Fe²⁺ de 80 mg/L y la relación estequiométrica de H₂O₂ a DQO, aplicada al agua N1, consiguió una eliminación completa de todos los compuestos identificados mediante cromatografía de gases, a excepción del 2,4-diisocianato-1-metilbenceno (pico 18 de la Figura 3.2), el cual es eliminado en

aproximadamente un 27%. Queda, por tanto, de manifiesto el potencial de esta técnica para la oxidación de los COV's presentes en las aguas residuales de la industria cosmética.

4.1.3.- Efecto de la dosis de Fe^{2+}

La concentración inicial de Fe^{2+} empleada favorece la extensión de la reacción a todas las temperaturas estudiadas, debido a una mayor producción de radicales $\text{HO}\cdot$. De este modo, la conversión de COT aumenta a medida que se introduce una mayor concentración de Fe^{2+} en el sistema (Figuras 4.5 y 4.6). Sin embargo, a partir de una determinada concentración, dependiente de la temperatura de operación, no se observan mejoras significativas. Las dos muestras de agua residual estudiadas presentan un comportamiento similar en este sentido. A 25 °C (Figura 4.5) la conversión de COT a las 4 h de reacción aumenta al aumentar la dosis de Fe^{2+} desde 40 hasta 200 mg/L, manteniéndose constante a partir de este valor en torno al 50-60% según la muestra de agua residual. A 50 °C (Figura 4.6), al aumentar la concentración inicial de Fe^{2+} desde 40 hasta 80 mg/L, la conversión de COT aumenta desde un 20-25% hasta un valor comprendido entre el 50-63%, en función de la muestra de agua residual, no observándose a partir de entonces mejoras significativas. El mismo efecto se observa en la conversión de DQO con una tercera muestra de agua residual (Figura 4.7), alcanzándose un valor de conversión constante, en torno al 66% a partir de 200 mg/L de Fe^{2+} , a 25 °C.

El hecho de que a partir de una determinada concentración inicial de hierro la conversión de COT y DQO no aumente, puede estar relacionado con el efecto negativo que presenta un exceso de iones Fe^{2+} en el medio. Éstos reaccionan con los radicales $\text{HO}\cdot$, responsables de la oxidación directa de la materia orgánica, impidiendo, por tanto, el avance de la mineralización.



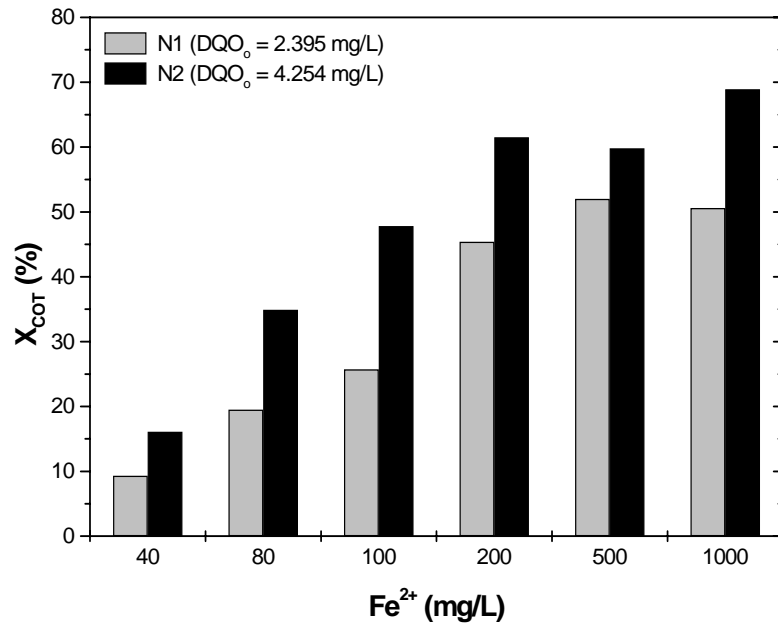


Figura 4.5. Efecto de la dosis de Fe²⁺ en el tratamiento de las aguas residuales N1 y N2, a 25 °C y con la relación estequiométrica de H₂O₂ a DQO.

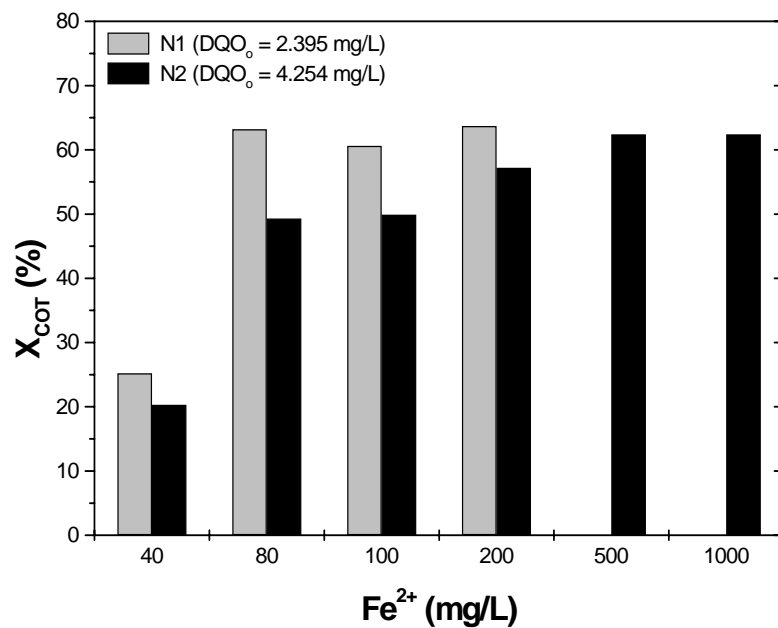


Figura 4.6. Efecto de la dosis de Fe²⁺ en el tratamiento de las aguas residuales N1 y N2, a 50 °C y con la relación estequiométrica de H₂O₂ a DQO.

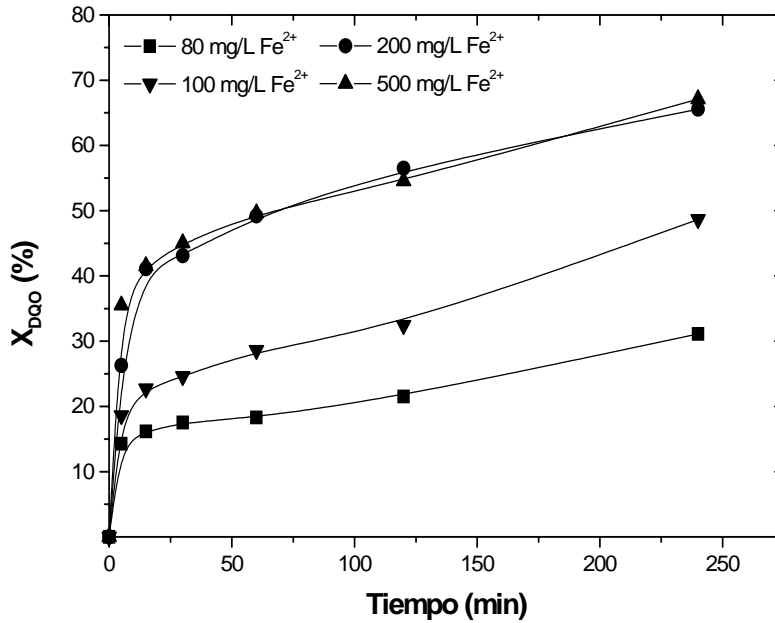


Figura 4.7. Efecto de la dosis de Fe^{2+} en el tratamiento del agua residual N3, a 25 °C ($\text{DQO}_0 = 3.734 \text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 993 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7.935 \text{ mg/L}$).

Por otro lado, el empleo de concentraciones elevadas de hierro en disolución no interesa desde un punto de vista práctico, ya que implica no sólo un mayor coste de reactivo, sino también la necesidad de aplicar un tratamiento adicional para eliminarlo. El límite de concentración de hierro para el vertido de aguas residuales industriales al sistema integral de saneamiento en la Comunidad de Madrid es de 10 mg/L (Ley 10/1993), por lo que después del tratamiento Fenton resulta, generalmente, necesario reducir la cantidad final de Fe en el efluente. No obstante, cuanto mayor sea la dosis de hierro empleada en el proceso, mayor será la cantidad de lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formados, y por tanto los costes de acondicionamiento y vertido serán mayores.

La velocidad de reacción también se ve afectada por la concentración inicial de Fe^{2+} . Como se observa en la Figura 4.8, conforme se incrementa la dosis de Fe^{2+} , la velocidad de eliminación del COT aumenta, así como el consumo de H_2O_2 (Figura 4.9). Cuando se emplea una concentración inicial de hierro de 40 mg/L, se necesitan 4 h para alcanzar una conversión de COT del 26%, mientras que este mismo resultado se consigue a los 30 min de reacción cuando se parte de una concentración inicial de hierro de 80 mg/L.

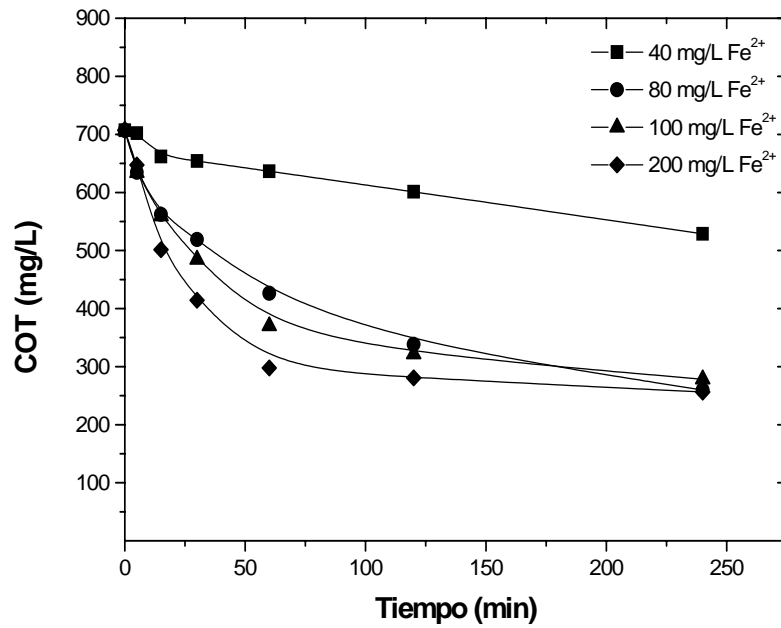


Figura 4.8. Evolución del COT del agua N1, con diferentes dosis de Fe^{2+} , a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{DQO}_0 = 2.395\text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 707\text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.090\text{ mg/L}$).

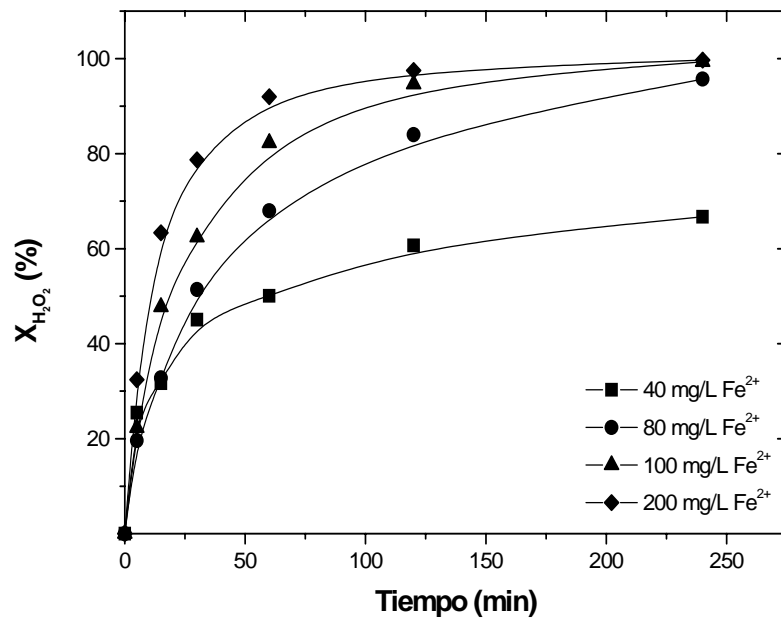


Figura 4.9. Evolución de la conversión de H_2O_2 , con diferentes concentraciones de Fe^{2+} ($\text{DQO}_0 = 2.395\text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 707\text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.090\text{ mg/L}$, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Una mayor concentración inicial de Fe^{2+} favorece una rápida formación de radicales $\text{HO}\cdot$, a partir del H_2O_2 (reacción [1.43]), y por tanto, una mayor velocidad de

oxidación de la materia orgánica. Sin embargo, para elevadas concentraciones de Fe^{2+} , el aumento de la velocidad de reacción con la dosis de hierro no se ve acompañado por un descenso del COT, debido al ya comentado efecto negativo que presenta un exceso de Fe^{2+} en el medio. De este modo, aunque el H_2O_2 desaparece completamente del mismo cuando se emplean elevadas concentraciones de Fe^{2+} (Figura 4.9), no se mejora la eficiencia del proceso en términos de mineralización.

Mediante cromatografía gaseosa se analizó el efluente resultante de tratar el agua N2, durante 5 min, a 25 °C, empleando 200 mg/L de Fe^{2+} y una concentración inicial de H_2O_2 equivalente a la relación estequiométrica. En estas condiciones, de nuevo, se consiguen eliminar completamente todos los compuestos orgánicos identificados en las aguas residuales de la industria cosmética (Tabla 3.2), a excepción del 2,4-diisocianato-1-metilbenceno (pico 18 de la Figura 3.2).

A pesar de que el proceso Fenton ha sido ampliamente estudiado, no existe un acuerdo en la bibliografía acerca de cuál es la relación inicial $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que proporciona los mejores resultados. Así, por ejemplo, Eisenhauer (1964) empleó una relación mayor del 50% en peso, para conseguir una oxidación eficiente de fenol. Tang y Huang (1996) recomendaron un valor en torno al 15% para la degradación del 2,4-diclorofenol, muy similar al que fijaron como óptimo San Sebastián et al. (2003) y Beltrán de Heredia et al. (2004) para el tratamiento de las aguas residuales generadas en la industria farmacéutica y procesado del corcho. Guedes et al. (2003) recomendaron una relación del 20% para este último tipo de efluentes, mientras que Pérez et al. (2002a) emplearon un valor mucho más bajo, en torno al 1%, para el tratamiento de los efluentes procedentes del blanqueo de pasta de papel.

En este trabajo los mejores resultados en la oxidación Fenton de las aguas residuales procedentes de la industria cosmética se han obtenido para una relación inicial $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ comprendida entre 0,9 y 3,9% en peso, que corresponde a una concentración de Fe^{2+} en el intervalo 80-200 mg/L, con una dosis de H_2O_2 equivalente a la relación estequiométrica referida a la DQO del agua residual.

4.1.4.- Efecto de la temperatura

Se ha estudiado la influencia de la temperatura en el intervalo 25-75 °C. A mayor temperatura, como cabría esperar, la velocidad de oxidación de la materia orgánica aumenta, ya que la producción de radicales hidroxilo a través de la reacción [1.43], así como la regeneración del Fe^{2+} mediante la reacción [1.44] se ven muy favorecidas. De este modo, cuando se emplean 100 mg/L de Fe^{2+} y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , a 75 °C se consigue eliminar el COT en un 50% en tan sólo 15 min, mientras que si se opera a 50 °C se necesitan 4 h para alcanzar la misma conversión (Figura 4.10). La descomposición de H_2O_2 también aumenta con la temperatura de operación. Dicha descomposición incluye, además de la producción de $\text{HO}\cdot$, la ruta hacia O_2 y H_2O , favorecida de manera significativa a partir de 40-50 °C (Nesheiwat et al., 2000).

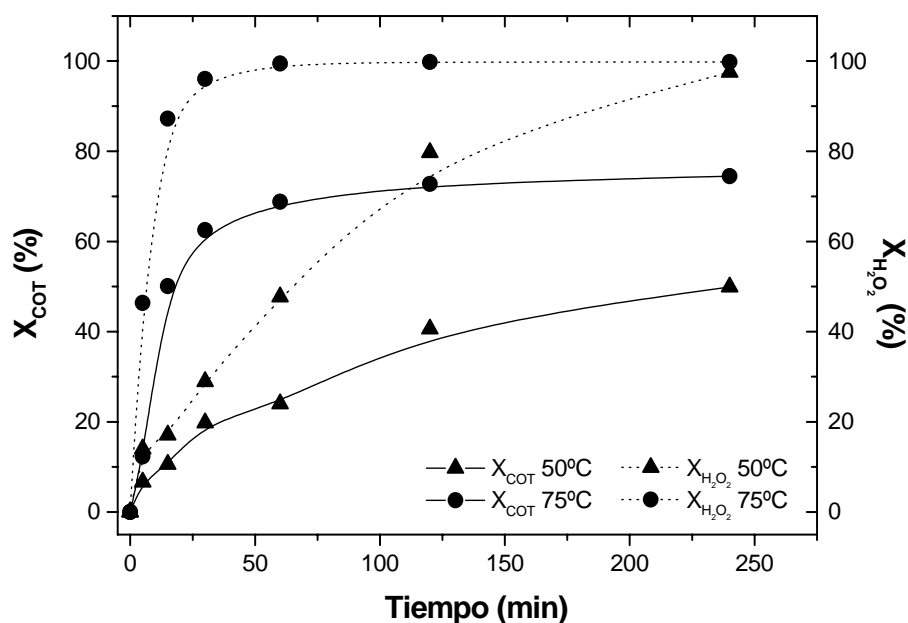


Figura 4.10. Evolución de la conversión de COT y H_2O_2 a diferentes temperaturas de operación ($\text{DQO}_0 = 4.254$ mg/L, $\text{COT}_0 = 1.094$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 9.040$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 100$ mg/L, $T = 50$ y 75 °C).

En la Figura 4.11 se compara la conversión de COT obtenida tras 4 h de reacción a diferentes temperaturas de operación, empleando tres concentraciones de

hierro distintas. Se observa que con bajas concentraciones de Fe^{2+} , un aumento de la temperatura de operación en el intervalo estudiado mejora la conversión de COT de forma significativa. Este efecto disminuye conforme se aumenta la dosis inicial de hierro; así cuando se emplea una concentración inicial de hierro de 200 mg/L, la diferencia de conversión de COT entre las tres temperaturas estudiadas no resulta significativa, obteniéndose un 62, 57 y 62% a 25, 50 y 75 °C, respectivamente. Cuando se emplean concentraciones muy elevadas de hierro un aumento de la temperatura llega a afectar negativamente la eficiencia global del proceso. De este modo, cuando se emplea una concentración de Fe^{2+} de 1.000 mg/L y la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , la conversión de COT disminuye conforme aumenta la temperatura de operación, obteniéndose valores de 69, 62 y 57% para 25, 50 y 75 °C, respectivamente. Para explicar mejor este hecho en la Figura 4.12 se compara la evolución del COT y H_2O_2 a lo largo del proceso, a 75 °C, empleando una concentración inicial de hierro de 40 (a) y 1.000 mg/L (b), respectivamente.

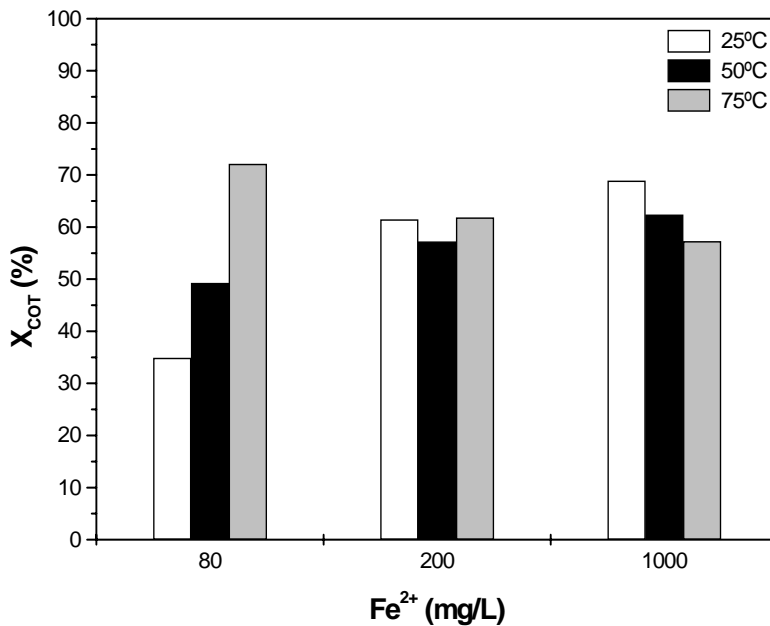


Figura 4.11. Efecto de la temperatura de operación en la conversión de COT al cabo de 4 h de reacción, para diferentes concentraciones de Fe^{2+} iniciales ($\text{DQO}_0 = 4.254$ mg/L, $\text{COT}_0 = 1.094$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 9.040$ mg/L).

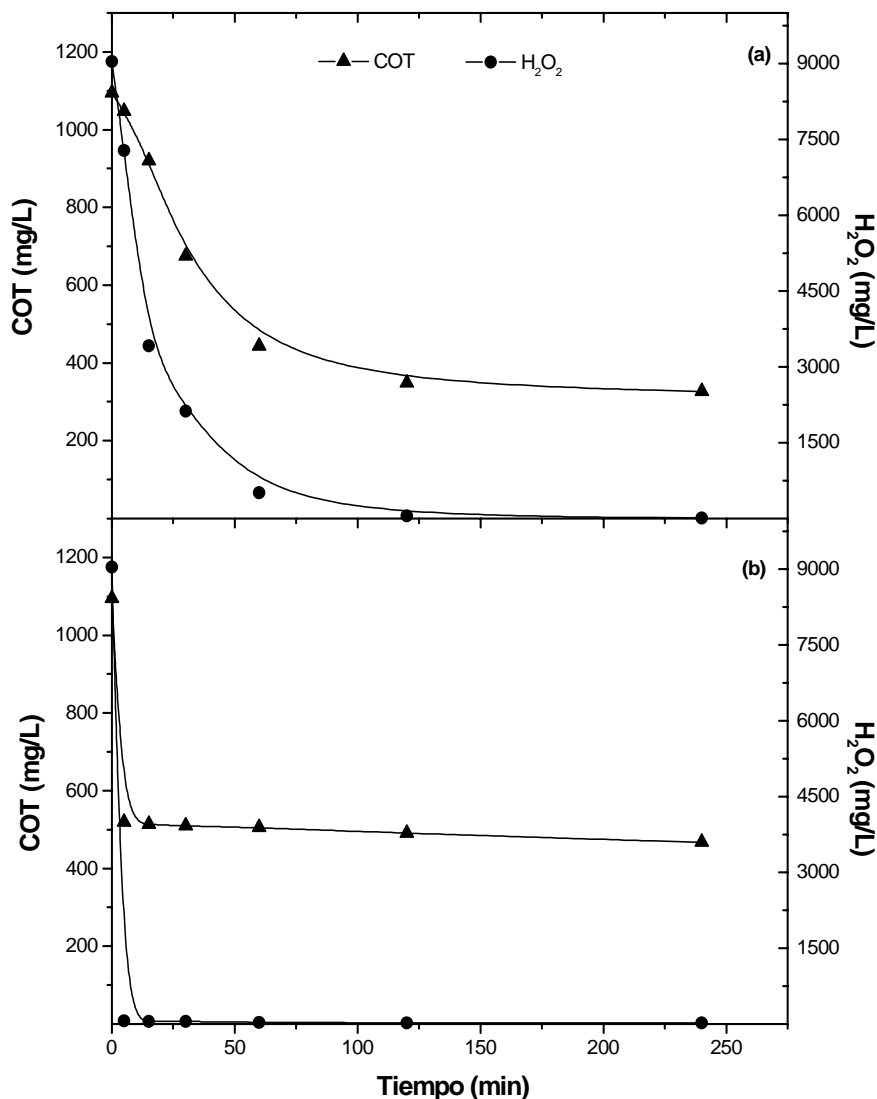


Figura 4.12. Evolución del COT del agua N2 y de la concentración de H₂O₂, empleando una [Fe²⁺]₀ = 40 mg/L (a) y 1.000 mg/L (b) (DQO₀ = 4.254 mg/L, COT₀ = 1.094 mg/L, [H₂O₂]₀ = 9.040 mg/L, T = 75 °C).

Al emplear bajas concentraciones de Fe²⁺ (Figura 4.12 (a)), el consumo de H₂O₂ y, por tanto, la disminución del COT, se produce de manera más lenta y progresiva, de forma que la oxidación de la materia orgánica tiene lugar durante un periodo más largo de tiempo, alcanzándose una conversión final más elevada (70% en 4 h). Por el contrario, cuando se emplean mayores concentraciones de hierro (Figura 4.12 (b)), el COT se elimina muy rápidamente (aproximadamente un 50%) durante los primeros 5 min de reacción, tiempo al cabo del cual el H₂O₂ ha desaparecido por completo. El empleo simultáneo de altas temperaturas y dosis de hierro acelera la descomposición de

H_2O_2 , provocando una rápida generación de radicales hidroxilo y una elevada concentración de estas especies en los primeros momentos de la reacción. Esto favorece la progresión de reacciones que implican el consumo de radicales $HO\cdot$ [1.48-1.51] en detrimento de las de oxidación de la materia orgánica. Además, como ya se ha comentado, el aumento de la temperatura favorece la descomposición de H_2O_2 en O_2 , el cual tiene una capacidad de oxidación despreciable en las condiciones experimentales empleadas en este trabajo. Como consecuencia de todo ello, se reduce rápidamente la fuente de radicales hidroxilo, y por tanto no se consigue un mayor grado de mineralización de la materia orgánica, obteniéndose una conversión de COT del 57% a las 4 h. Por lo tanto, una combinación de altas temperaturas y dosis iniciales de Fe^{2+} llega a resultar perjudicial para la eficiencia del proceso Fenton.

La cantidad óptima de Fe, como ya quedó de manifiesto en el apartado 4.1.3, disminuye con la temperatura de operación, siendo posible alcanzar la misma eficacia de oxidación de la materia orgánica con el empleo de bajas dosis de Fe^{2+} y altas temperaturas o bien con altas dosis de Fe^{2+} y temperaturas más moderadas. Así, como se observa en la Figura 4.11, se obtiene la misma conversión de COT (en torno al 70%) con 80 mg/L de Fe^{2+} a 75 °C que con 1.000 mg/L de Fe^{2+} a 25 °C. Además, en ambos casos se consigue reducir la DQO en un 75%, cumpliendo de este modo con la Ley 10/1993 de la CM. La elección de las condiciones de operación más económicas implicarán un análisis de los costes asociados a la gestión de los lodos de $Fe(OH)_3$ formados en el proceso y al consumo energético para calentar el agua a la temperatura de trabajo.

4.1.5.- Efecto del estado de oxidación del hierro

En este apartado se estudia la influencia del estado de oxidación inicial del hierro. Para ello se han realizado experimentos a diferentes temperaturas, empleando Fe^{2+} (proceso Fenton) y Fe^{3+} (pseudo-Fenton) como catalizador. En todos los casos, y en base a las dosis óptimas de reactivos establecidas anteriormente, se han empleado 200 mg/L de hierro y la dosis de H_2O_2 estequiométrica, en relación con la DQO del agua de partida. En estos experimentos, el tiempo de reacción se ha reducido a 2 h, ya que los resultados anteriores muestran que el proceso de oxidación tiene lugar en los

primeros instantes, alcanzándose alrededor del 80-90% de la conversión final de COT durante los primeros 60 min.

En las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 se compara la conversión de DQO, COT y H_2O_2 , respectivamente, obtenida tras 2 h de reacción a diferentes temperaturas de operación, empleando Fe^{2+} y Fe^{3+} . Las tres conversiones aumentan con la temperatura, entre 20 y 50 °C, tanto con Fe^{2+} como con Fe^{3+} . No obstante, con 200 mg/L de hierro, como ya quedó de manifiesto en el apartado 4.1.4, no se consiguen mejoras significativas en la conversión de DQO y COT empleando temperaturas superiores a 50 °C, debido a que a esta temperatura el H_2O_2 desaparece casi por completo a las 2 h de reacción (Figura 4.15). De este modo, las conversiones de DQO y COT alcanzadas, tanto a 50, como a 85 °C, con 200 mg/L de Fe^{2+} o Fe^{3+} se encuentran en torno al 77 y 63%, respectivamente.

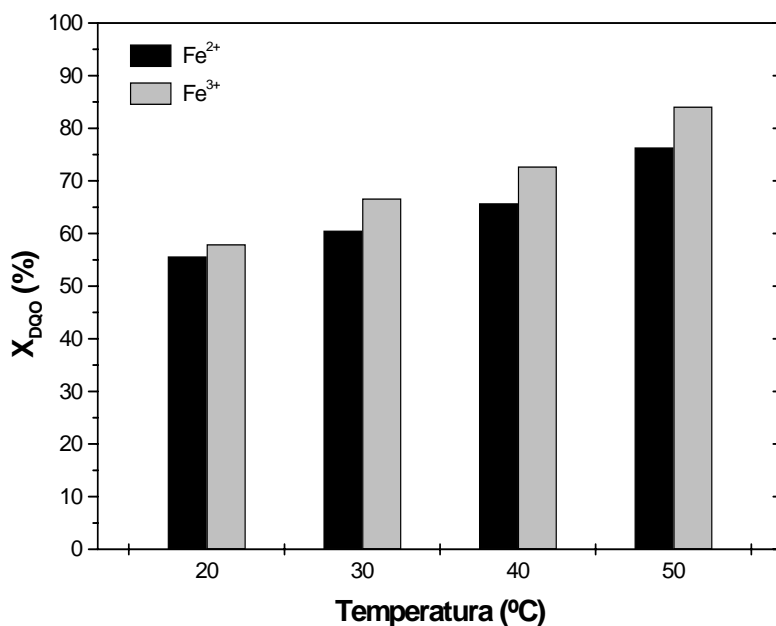


Figura 4.13. Conversión de DQO del agua N4, al cabo de 2 h, con Fe^{2+} y Fe^{3+} , a distintas temperaturas ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_o = [Fe^{3+}]_o = 200$ mg/L).

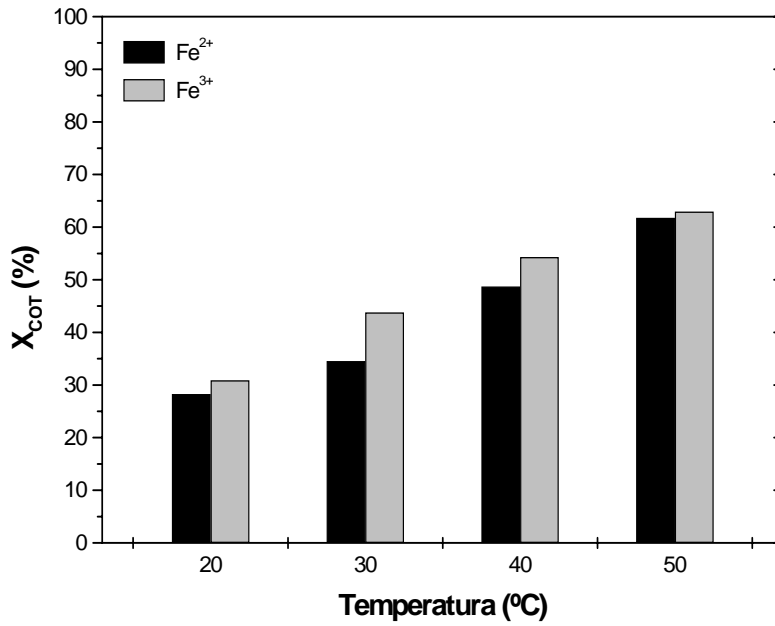


Figura 4.14. Conversión de COT del agua N4, al cabo de 2 h, con Fe²⁺ y Fe³⁺, a distintas temperaturas (DQO₀ = 2.138 mg/L, COT₀ = 622 mg/L, [H₂O₂]₀ = 4.544 mg/L, [Fe²⁺]₀ = [Fe³⁺]₀ = 200 mg/L).

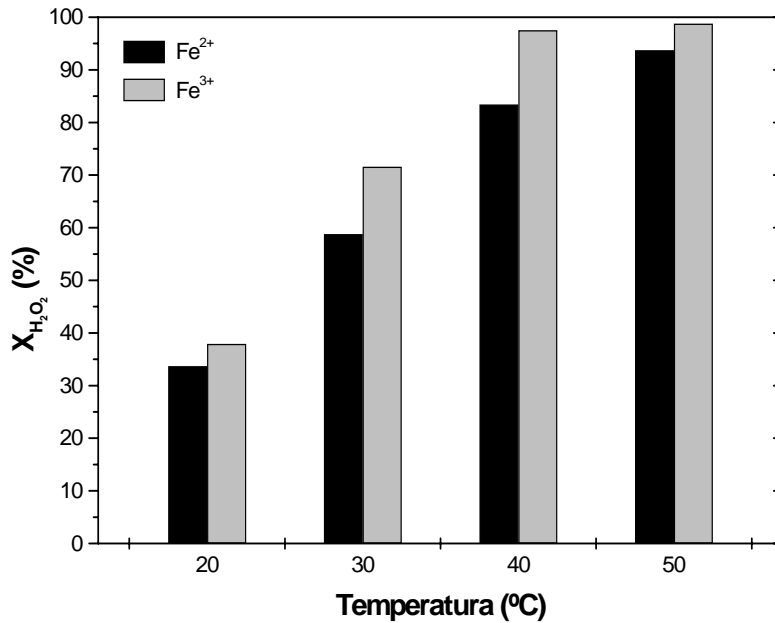


Figura 4.15. Conversión de H₂O₂ al cabo de 2 h, con Fe²⁺ y Fe³⁺, a distintas temperaturas (DQO₀ = 2.138 mg/L, COT₀ = 622 mg/L, [H₂O₂]₀ = 4.544 mg/L, [Fe²⁺]₀ = [Fe³⁺]₀ = 200 mg/L).

La mejora obtenida en la extensión de la reacción, tanto en términos de DQO como de COT, al utilizar como catalizador Fe^{3+} en vez de Fe^{2+} no es significativa, pudiendo afirmarse que el Fe^{3+} tiene propiedades catalíticas comparables al Fe^{2+} tradicional. Flaherty y Huang (1994) obtuvieron resultados similares en el tratamiento de cuatro efluentes de aguas residuales de tinción de fibras, procedentes de una planta textil en Estados Unidos. Mediante estos tratamientos fueron capaces de eliminar hasta un 60% de DQO de los efluentes a temperatura ambiente.

Además, en aplicaciones industriales puede que sea más práctico utilizar Fe^{3+} , bien en forma de FeCl_3 o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ya que estos compuestos tienen propiedades ácidas fuertes, lo que supondría un menor coste de ácido para ajustar el pH del efluente a los valores óptimos del proceso Fenton. Por otro lado, otra de las ventajas del empleo de Fe^{3+} es que los lodos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formados en la etapa posterior de neutralización podrían ser reutilizados en el proceso mediante la redisolución del Fe^{3+} , con el consiguiente ahorro.

No obstante, aunque los procesos pseudo-Fenton y el Fenton tradicional arrojan resultados muy parecidos en cuanto a la eficacia global, se observan algunas diferencias en la velocidad de oxidación, que se limitan a las etapas iniciales. Las Figuras 4.16 y 4.17 muestran la evolución de las conversiones de COT y DQO en ambos procesos, a 20 °C. La velocidad del proceso Fenton es ligeramente superior a la del pseudo-Fenton, en los primeros momentos de la reacción. Este hecho se debe a que la reacción del H_2O_2 con Fe^{3+} [1.44] posee una constante cinética menor que con Fe^{2+} [1.43] (0,01 frente a 76 $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). De este modo, el empleo de Fe^{3+} conduce inicialmente a una lenta formación de radicales perhidroxilo ($\text{OH}_2\cdot$), los cuales tienen un potencial de oxidación menor que los radicales hidroxilo formados a partir de H_2O_2 y Fe^{2+} (1,70 V y 2,80 V, respectivamente). Estos radicales perhidroxilo reaccionan con la materia orgánica más fácilmente oxidable, mientras que el Fe^{2+} formado reacciona con el peróxido de hidrógeno, para generar $\text{HO}\cdot$, que, al tener un mayor poder oxidante, consiguen un mayor grado de oxidación de los compuestos más refractarios, no observándose, por tanto, diferencias significativas en la velocidad y extensión de la reacción entre ambos procesos al cabo de un tiempo relativamente corto, en especial en lo que a la DQO se refiere.

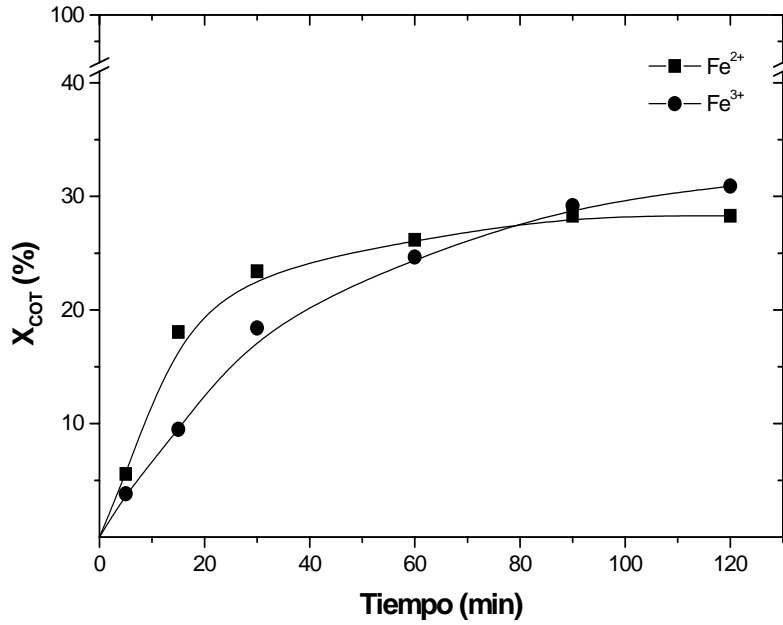


Figura 4.16. Evolución de la conversión de COT del agua N4, empleando Fe^{2+} y Fe^{3+} ($\text{DQO}_0 = 2.138 \text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 622 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.544 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

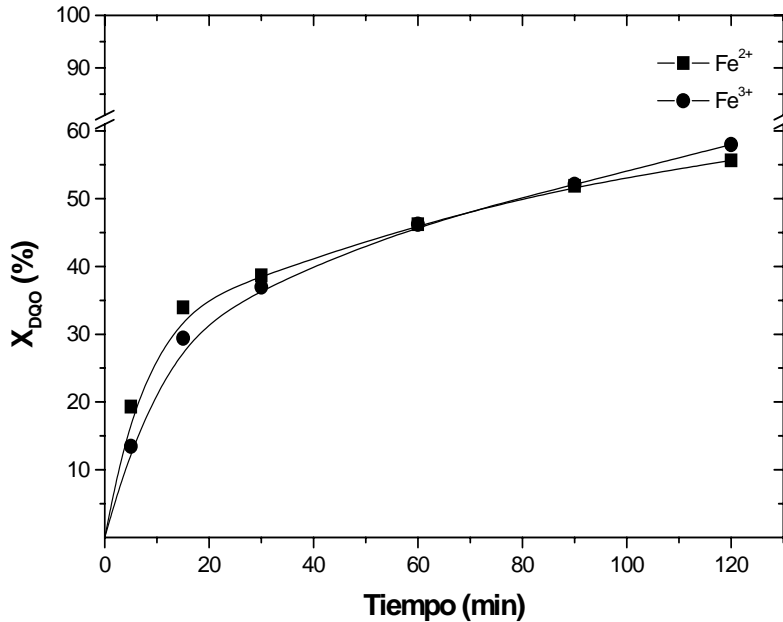


Figura 4.17. Evolución de la conversión de DQO del agua N4, empleando Fe^{2+} y Fe^{3+} ($\text{DQO}_0 = 2.138 \text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 622 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.544 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.1.6.- Consideraciones adicionales

En la Figura 4.18 se muestra la evolución de la DQO y el COT del agua N4, a 20 °C, con una relación inicial $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ estequiométrica y una dosis de Fe^{2+} de 200 mg/L. El límite de vertido de DQO para aguas residuales industriales en la Comunidad de Madrid (1.750 mg/L), se alcanza en un tiempo de reacción corto (15-30 min), pudiendo obtenerse, si fuera necesario o conveniente, un aumento considerable de la eficacia de eliminación de materia orgánica a tiempos de reacción mayores, o incluso a temperaturas más elevadas. La evolución de estos dos parámetros obtenida por oxidación Fenton y pseudo-Fenton es similar. La relación existente entre dichos parámetros en ambos procesos se muestra en la Figura 4.19, obteniéndose resultados similares en todo el intervalo de temperaturas estudiadas y con diferentes muestras de agua residual. Este cociente tiene inicialmente un valor de 3,4, el cual disminuye hasta alcanzar un valor de 2,5 después de 1 h de reacción y 2,1 al final del experimento (2 h). Esto concuerda con la esperada evolución de la materia orgánica presente en el agua residual hacia especies más oxidadas. En el proceso Fenton esta disminución de la relación DQO/COT es mayor que en el pseudo-Fenton en los primeros momentos de la reacción, debido a la ya mencionada mayor concentración inicial de radicales $\text{HO}\cdot$, los cuales tienen un mayor poder oxidante que los radicales perhidroxilo. Estos valores tan bajos alcanzados de la relación DQO/COT sugieren una presencia relativamente importante de ácidos orgánicos de cadena corta, incluyendo ácidos dicarboxílicos. Debido a la compleja composición de este tipo de aguas residuales es difícil llevar a cabo un análisis detallado de las especies químicas presentes y su evolución a lo largo del proceso Fenton, no habiendo sido posible identificar ácidos de cadena corta mediante cromatografía iónica. No obstante, se puede intentar una aproximación al tipo de ácidos carboxílicos que se forman en el proceso, a partir de un cálculo teórico de la relación DQO/COT. Así, ácidos aromáticos como el benzoico presentan una relación DQO/COT de 2,9, mientras que dicha relación varía en el caso de ácidos lineales de cadena corta como el fórmico (1,3), acético (2,7) o propiónico (3,1), o incluso ácidos dicarboxílicos como el oxálico (0,7), malónico (1,8) o maleico (2,0).

Finalmente, cabe destacar que la oxidación Fenton supone una alternativa eficaz para mejorar la biodegradabilidad de las aguas residuales de la industria cosmética. Así,

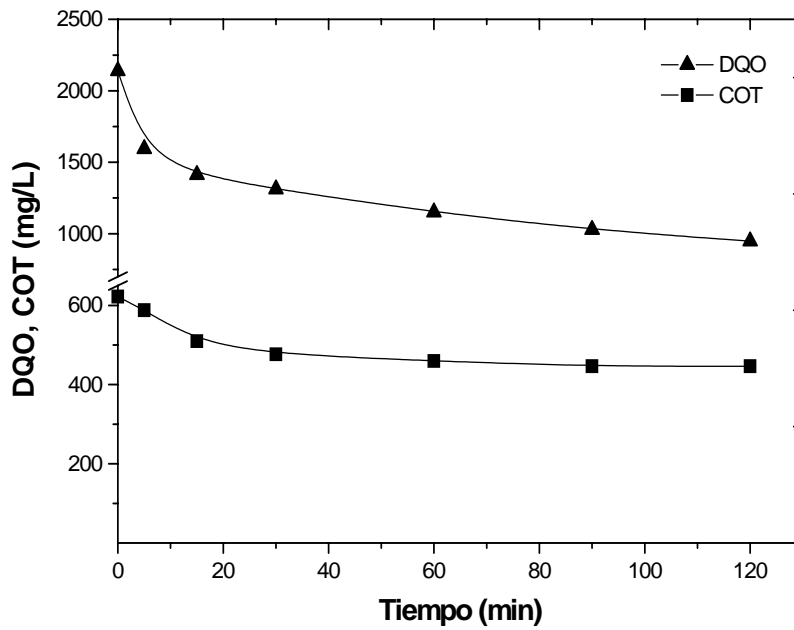


Figura 4.18. Evolución de la DQO y COT del agua N4, empleando Fe^{2+} ($\text{DQO}_0 = 2.138$ mg/L, $\text{COT}_0 = 622$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200$ mg/L, $T = 20$ °C).

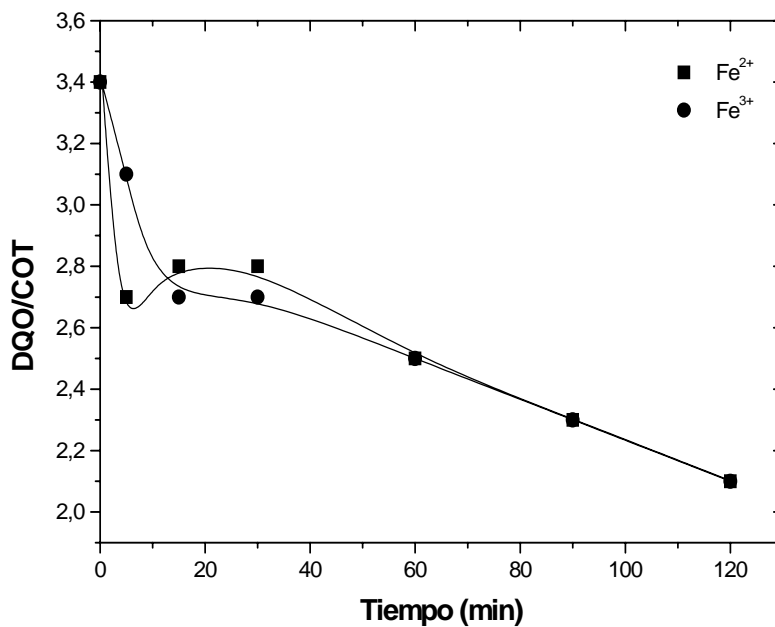


Figura 4.19. Evolución de la relación DQO/COT del agua N4, empleando Fe^{2+} y Fe^{3+} ($\text{DQO}_0 = 2.138$ mg/L, $\text{COT}_0 = 622$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 200$ mg/L, $T = 20$ °C).

por ejemplo empleando 200 mg/L de Fe^{2+} y una dosis de H_2O_2 estequiométrica, se consiguió aumentar la relación DBO_5/DQO del agua N4 desde 0,355 hasta prácticamente 1, al cabo de 4 h de tratamiento a 50 °C.

4.2.- EXPERIMENTOS EN CONTINUO

Una vez probada la efectividad de los tratamientos Fenton y pseudo-Fenton para las aguas residuales de la industria cosmética, operando en discontinuo, se procedió a ensayar dichos procesos en continuo, teniendo en cuenta las condiciones óptimas fijadas en la investigación en discontinuo. En este apartado se estudia la efectividad, tanto del tratamiento Fenton como pseudo-Fenton, operando en continuo, analizándose la influencia que ejercen la dosis de H_2O_2 y la temperatura.

4.2.1.- Efecto de la dosis de H_2O_2

Se han ensayado dos niveles diferentes de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ (1 y 2 veces la estequiométrica), para un intervalo de tiempos de residencia comprendido entre 1 y 4 h, manteniendo constantes la concentración de catalizador y la temperatura de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4.20 y 4.21.

El empleo de concentraciones de entrada de peróxido de hidrógeno por encima de la relación estequiométrica (4.544 mg/L) no mejora el proceso de oxidación, al igual que ocurría en los experimentos realizados en discontinuo. Este hecho se repite a todas las temperaturas ensayadas, en el intervalo comprendido entre 20 y 50 °C.

Nuevamente se aprecia que el Fe^{2+} y el Fe^{3+} tienen propiedades catalíticas comparables, obteniéndose resultados similares con ambos procesos (Fenton y pseudo-Fenton). Se aprecia, incluso, una ligera superioridad del proceso pseudo-Fenton (Fe^{3+}) en los experimentos a tiempos de residencia más altos. Ambos tratamientos resultan muy eficaces para la eliminación de la materia orgánica presente en las aguas residuales estudiadas, siendo suficiente el empleo de tiempos de residencia de 1 h, a temperatura ambiente, para cumplir con los límites de vertido de DQO en la Comunidad de Madrid (Ley 10/1993). La conversión de DQO aumenta con el tiempo de residencia, pasando de

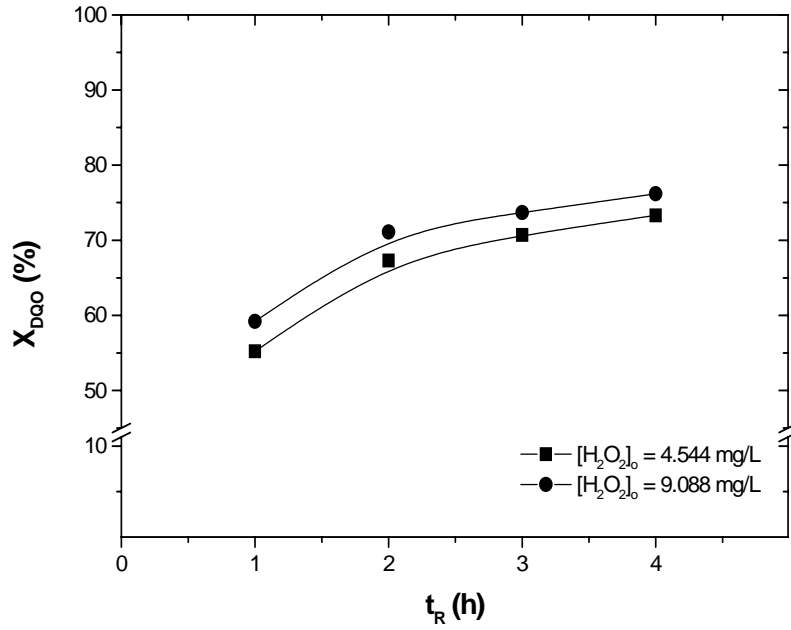


Figura 4.20. Conversión de la DQO del agua N4, en función del tiempo de residencia, mediante el tratamiento Fenton, en continuo, para diferentes dosis de H_2O_2 ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0 = 200$ mg/L, $T = 20$ °C).

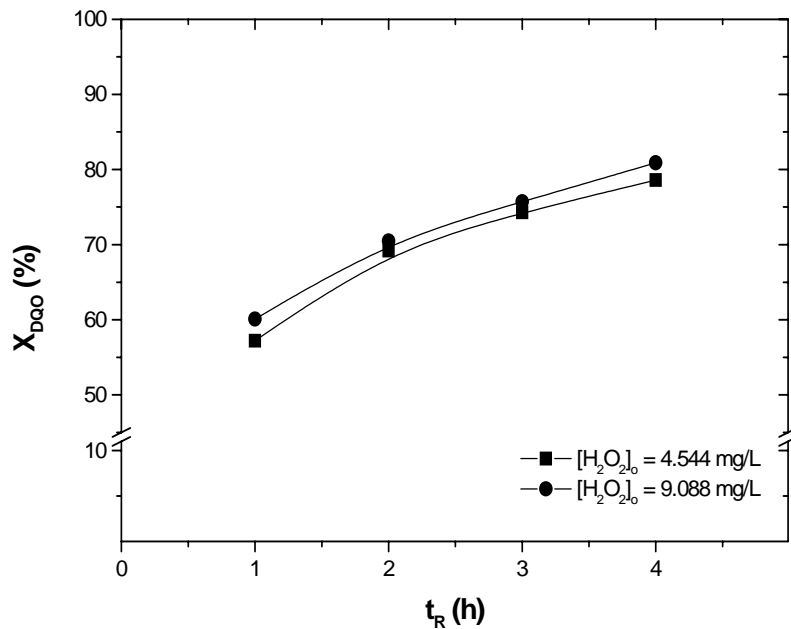


Figura 4.21. Conversión de la DQO del agua N4, en función del tiempo de residencia, mediante el tratamiento pseudo-Fenton, en continuo, para diferentes dosis de H_2O_2 ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[Fe^{3+}]_0 = 200$ mg/L, $T = 20$ °C).

valores en torno al 55-60% a 75-80%, a 20 °C, con tiempos de residencia de 1 y 4 h, respectivamente. Además, la conversión de H₂O₂ obtenida para cada tiempo de residencia fue muy similar, con independencia de la concentración de entrada, lo que sugiere nuevamente un aprovechamiento menos eficaz del H₂O₂ cuando se emplean dosis superiores a la relación estequiométrica.

Debido a que uno de los principales inconvenientes señalados para el proceso Fenton es el coste asociado al consumo de H₂O₂, se estudió el empleo de dosis más bajas de este reactivo, concluyéndose, al igual que en la experimentación en discontinuo, que dosis inferiores a la relación estequiométrica no resultan suficientes para alcanzar un nivel aceptable de eliminación de materia orgánica. Con una concentración de H₂O₂ a la entrada equivalente a la mitad de la relación estequiométrica se obtuvo, a 25 °C, tan sólo un 35% de conversión de DQO para todos los tiempos de residencia ensayados (Figura 4.22). Por el contrario, con la relación estequiométrica, la reducción de DQO aumenta progresivamente a medida que lo hace el tiempo de residencia, llegando a eliminarse el 70% de la DQO presente en el agua residual con un tiempo de residencia de 4 h. La baja conversión de DQO obtenida con el empleo de concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a la estequiométrica se debe a que en estas condiciones dicho reactivo se consume por completo (Figura 4.23), y la falta del mismo supone la interrupción del proceso de oxidación.

4.2.2.- Efecto de la temperatura

En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestra la conversión de DQO y H₂O₂, en función del tiempo de residencia, a diferentes temperaturas, mediante los procesos Fenton y pseudo-Fenton, respectivamente. En todos los casos, se han mantenido constantes las dosis de catalizador (200 mg/L) y de H₂O₂ (estequiométrica).

La conversión de DQO aumenta siempre con la temperatura de operación en el intervalo estudiado, alcanzándose valores del 73 y 93%, para un tiempo de residencia de 4 h, a 20 y 50 °C, respectivamente. Los resultados del proceso pseudo-Fenton son muy similares, aunque ligeramente superiores para los tiempos de residencia más altos.

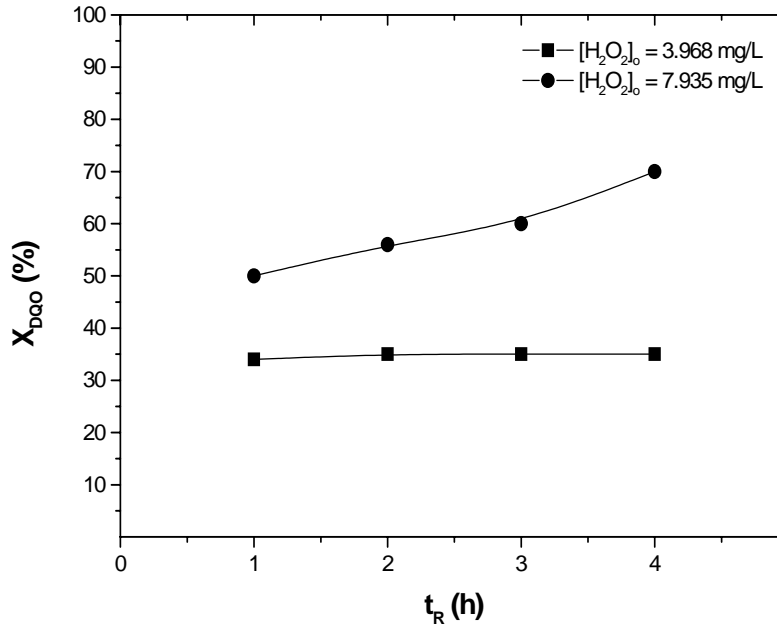


Figura 4.22. Conversión de la DQO del agua N3, en función del tiempo de residencia, mediante el tratamiento Fenton en continuo, para diferentes dosis de H_2O_2 ($DQO_0 = 3.734$ mg/L, $COT_0 = 993$ mg/L $[Fe^{2+}]_0 = 500$ mg/L, $T = 25$ °C).

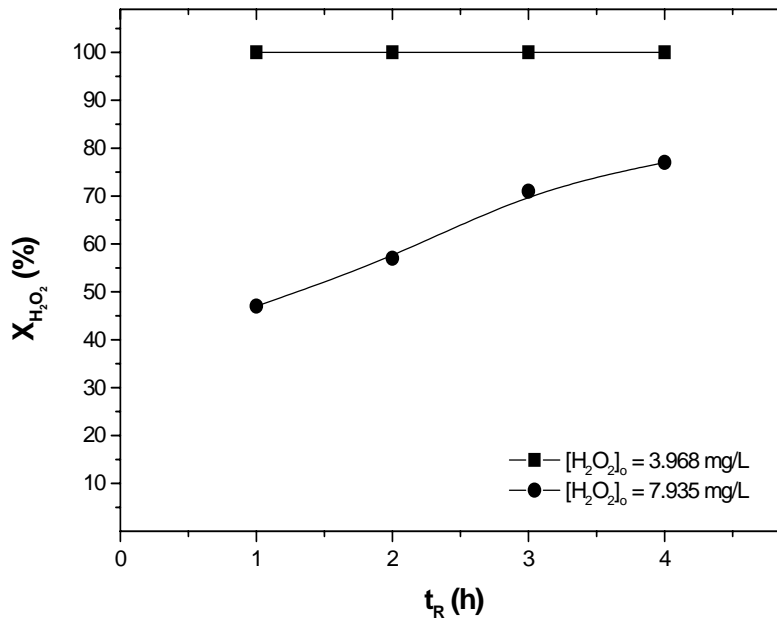


Figura 4.23. Conversión de H_2O_2 en función del tiempo de residencia en los experimentos de la Figura 4.22 ($DQO_0 = 3.734$ mg/L, $COT_0 = 993$ mg/L $[Fe^{2+}]_0 = 500$ mg/L, $T = 25$ °C).

La conversión del H_2O_2 también aumenta con la temperatura de operación, haciéndolo de manera significativa en O_2 y H_2O , a partir de los 40-50 °C (Nesheiwat et al., 2000). Por ello, a 50 °C el elevado consumo de este reactivo no está exclusivamente asociado a una mayor eliminación de la materia orgánica presente en el agua residual, sino que también se descompone por otras vías no radicálicas. De ello, se deduce, por tanto, que la eficiencia en el uso del H_2O_2 en el proceso Fenton o pseudo-Fenton disminuye con la temperatura.

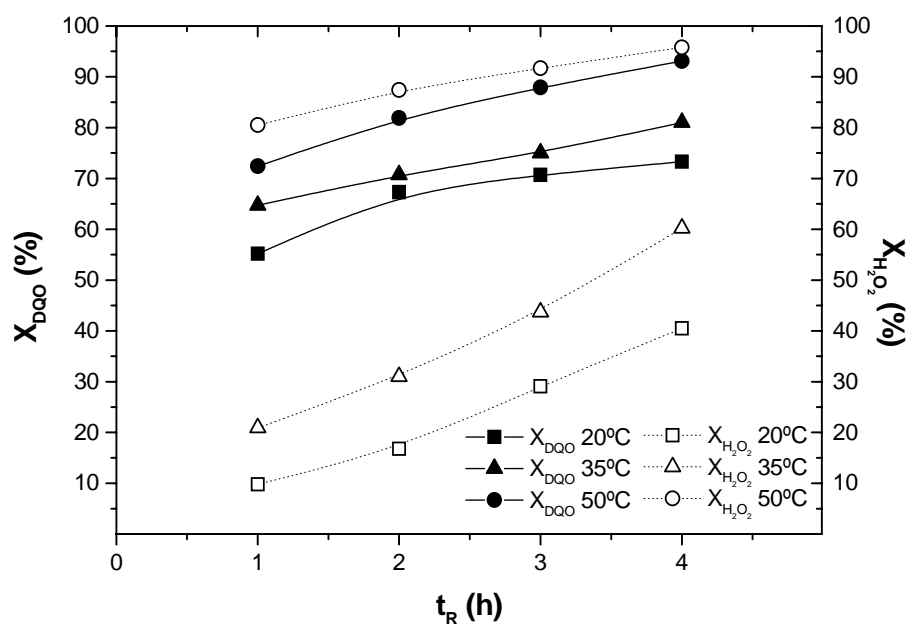


Figura 4.24. Conversión de DQO y H_2O_2 en función del tiempo de residencia, mediante el tratamiento Fenton, en continuo, a diferentes temperaturas ($\text{DQO}_0 = 2.138 \text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 622 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.544 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$).

En todos los ensayos realizados se observa que al aumentar la temperatura de operación lo hace la velocidad de eliminación de la materia orgánica, ya que se necesitan menores tiempos de residencia para alcanzar los mismos niveles de depuración. Así, por ejemplo, como se observa en la Figura 4.24, a 20 °C se consigue eliminar un 73% de la DQO con un tiempo de residencia de 4 h, mientras que esa misma reducción se consigue con 1 h de tiempo de residencia si se eleva la temperatura a 50 °C. Cabe suponer, por tanto, que este aumento de temperatura acelera las reacciones de iniciación y propagación de los radicales $\text{HO}\cdot$, así como la regeneración del Fe^{2+} por reacción entre el Fe^{3+} y el H_2O_2 .

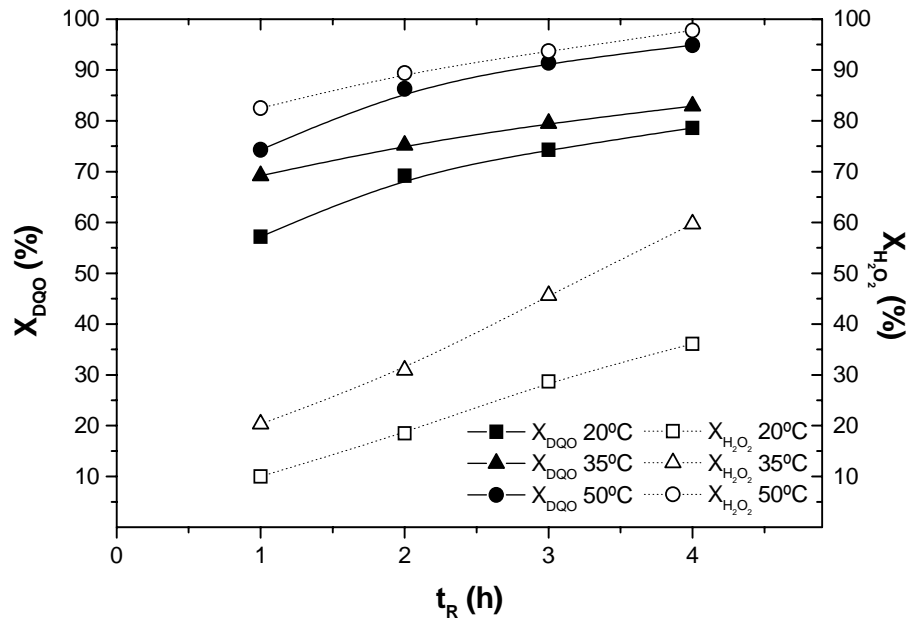


Figura 4.25. Conversión de DQO y H_2O_2 en función del tiempo de residencia, mediante el tratamiento pseudo-Fenton, en continuo, a diferentes temperaturas ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Fe^{3+}]_0 = 200$ mg/L).

5. ESTUDIO CINÉTICO

5.- ESTUDIO CINÉTICO

El proceso de oxidación Fenton transcurre a través de un sistema complejo en el que están involucradas un gran número de reacciones. En este trabajo se ha abordado la cinética de oxidación de la materia orgánica y de consumo de peróxido de hidrógeno de forma aislada, aunque la oxidación de la materia orgánica está directamente relacionada con la descomposición de H_2O_2 en radicales hidroxilo. Sin embargo, como no es posible discriminar la cantidad de peróxido de hidrógeno que se consume para producir radicales hidroxilo, ya que éste también se descompone por otras vías, no se puede realizar el análisis cinético considerando ambos procesos conjuntamente. En este estudio se ha considerado, en principio, una cinética sencilla de tipo potencial respecto del COT, obteniendo para varias muestras de agua residual los valores de la constante cinética a diferentes temperaturas de operación, con lo que se ha calculado la energía de activación aparente del proceso de oxidación. En todos los experimentos realizados en relación con el análisis cinético del proceso, las concentraciones iniciales de H_2O_2 y Fe^{2+} empleadas están comprendidas dentro de los intervalos óptimos determinados en el capítulo 4. No ha sido posible ajustar la evolución de la DQO a una cinética de tipo potencial, debido a la complejidad, en cuanto a composición química, que presentan las aguas residuales de la industria cosmética. El seguimiento de la evolución de la DQO como parámetro de calidad del agua residual no sólo proporciona información sobre el grado de mineralización de la materia orgánica, como ocurre con el COT, sino que, además, engloba la transformación de unas especies químicas a otras con diferentes grados de oxidación. Las especies que aportan DQO se pueden agrupar en una fracción más fácilmente oxidable y otra más resistente a este tratamiento. En base a estas consideraciones, el estudio cinético se completa con la propuesta de un esquema de reacción complejo para el proceso de oxidación Fenton de la materia orgánica, evaluada, en este caso, como DQO. Los experimentos cinéticos se han realizado en discontinuo.

5.1.- MODELO SIMPLIFICADO BASADO EN EL COT

La ecuación [5.1] expresa la velocidad de eliminación de la materia orgánica, medida como COT, mediante el proceso Fenton, aplicando una cinética de tipo potencial de orden “n”.

$$(-r_{COR}) = -\frac{dC_{COR}}{dt} = k \cdot C_{COR}^n \quad [5.1]$$

La concentración de radicales hidroxilo se incluye dentro de la constante cinética aparente (k):

$$k = k' \cdot C_{HO} \quad [5.2]$$

La Figura 5.1 recoge la evolución del COT del agua N1, a distintas temperaturas de operación. La disminución del COT ocurre mayoritariamente durante las primeras 1-2 h de reacción, siendo muy lenta y prácticamente constante a partir de entonces.

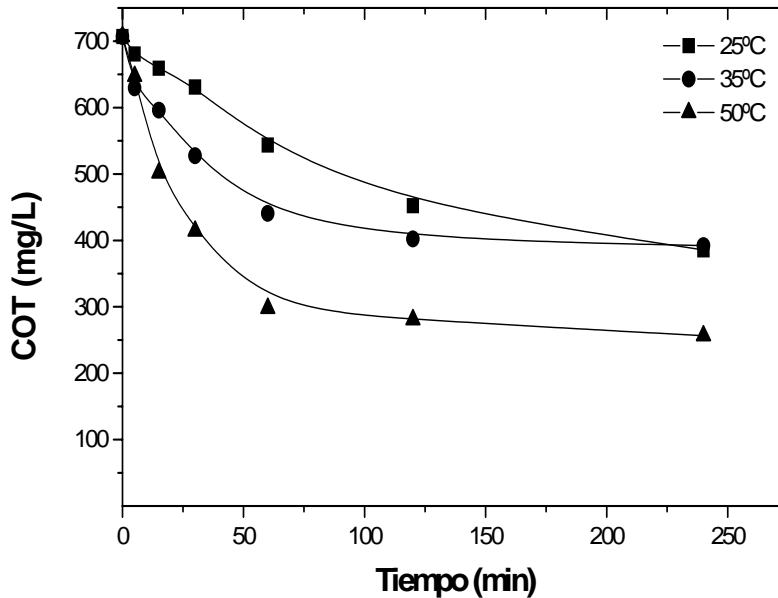


Figura 5.1. Evolución del COT del agua N1, a distintas temperaturas ($DQO_o = 2.395$ mg/L, $COT_o = 707$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 5.090$ mg/L, $[Fe^{2+}]_o = 200$ mg/L).

En todos los ensayos, la oxidación de la materia orgánica tiene lugar con una elevada relación de peróxido de hidrógeno respecto del hierro adicionado (relación óptima Fe^{2+}/H_2O_2 comprendida entre 0,9 y 3,9%, en peso). En estas condiciones, los radicales hidroxilo se producen muy rápido, según la reacción [1.43], y al reaccionar con la materia orgánica provocan una rápida disminución de COT. A medida que el Fe^{2+} se oxida, el Fe^{3+} va reaccionando con el exceso de agua oxigenada para regenerar el Fe^{2+} mediante la reacción [1.44]. Esta reacción es mucho más lenta, lo que explica la

desaceleración de la disminución de COT transcurrido el periodo inicial. Por otro lado, la reacción [1.44] conduce a la formación del radical perhidroxilo ($\text{OH}_2\cdot$), cuyo poder oxidante es muy inferior (1,70 V, frente a 2,80V del radical $\text{HO}\cdot$).

Aplicando el método diferencial, se puede obtener el orden de reacción. De la ecuación 5.1 puede escribirse:

$$\ln(-r_{\text{COT}}) = \ln k + n \cdot \ln \bar{C}_{\text{COT}} \quad [5.3]$$

La Figura 5.2 muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos a 50 °C (Figura 5.1). La pendiente de la recta obtenida tiene un valor de 2,1 (≈ 2), lo que indica que la mineralización de la materia orgánica evoluciona de acuerdo a una cinética de pseudosegundo orden respecto del COT. Algunos autores han descrito también mediante una ecuación cinética de segundo orden la eliminación de materia orgánica por oxidación Fenton, de las aguas residuales procedentes de la cocción del corcho (Guedes et al., 2003) y de la industria textil (Szpyrkowicz et al., 2001).

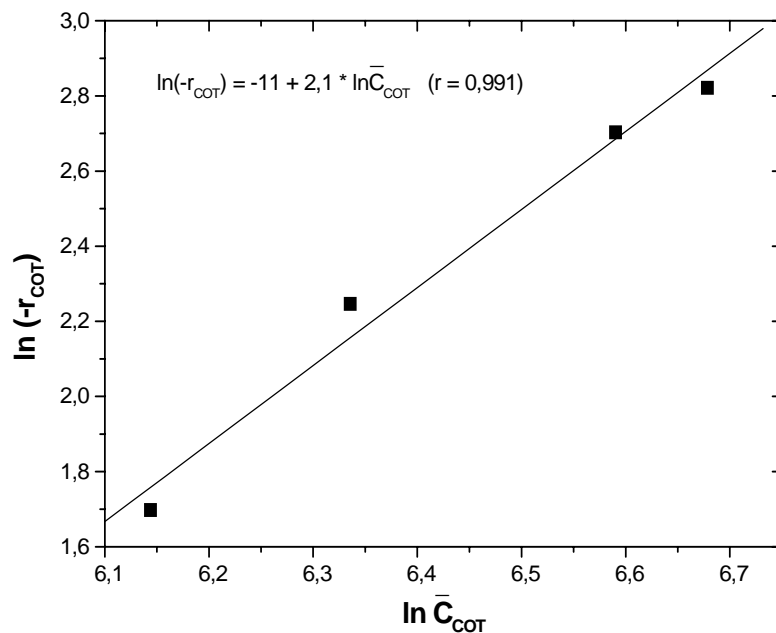


Figura 5.2. Ajuste de los datos del experimento de la Figura 5.1, a 50 °C, según el método diferencial ($\text{DQO}_0 = 2.395 \text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 707 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.090 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$, $T = 50 \text{ °C}$).

Establecido el orden de reacción, los valores de la constante cinética aparente, a distintas temperaturas, se han obtenido aplicando el método integral (para $n = 2$), que conduce a la ecuación:

$$\frac{1}{C_{COR}} = \frac{1}{C_{COR_0}} + k \cdot t \quad [5.4]$$

La Figura 5.3 muestra el ajuste de los resultados experimentales obtenidos a distintas temperaturas con el agua N1 (Figura 5.1). Los datos experimentales se ajustan bien a una cinética de pseudosegundo orden respecto del COT en un intervalo de conversión hasta el 80-90% de la total alcanzada al final de cada experimento (4 h), dependiendo de la temperatura de operación.

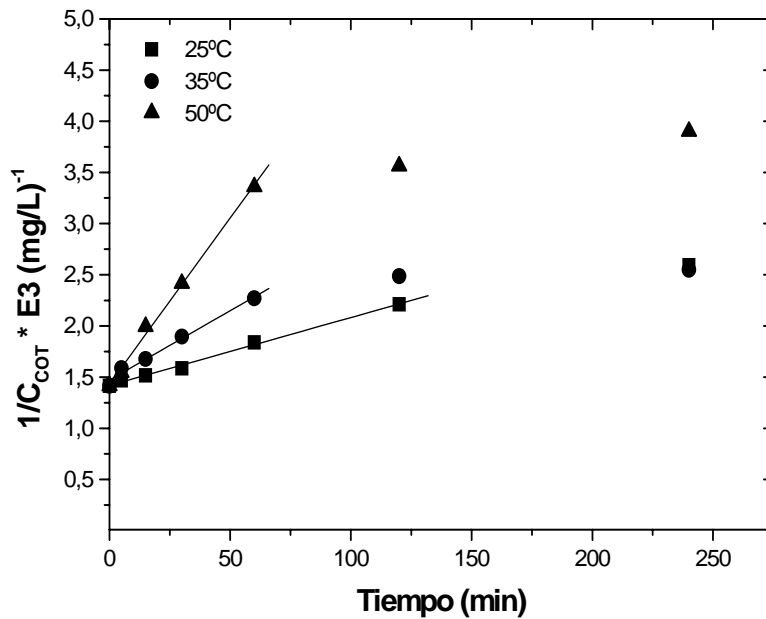


Figura 5.3. Ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudosegundo orden ($DQO_0 = 2.395$ mg/L, $COT_0 = 707$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 5.090$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0 = 200$ mg/L, $T = 50$ °C).

Los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidos a distintas temperaturas y con diferentes muestras de agua residual se recogen en la Tabla 5.1. El aumento de temperatura incrementa notablemente la velocidad de reacción, obteniéndose valores de la constante cinética muy superiores cuando se trabaja a 50 °C.

Tabla 5.1. Valores de la constante cinética aparente, k (L/mg·min), a distintas temperaturas y con diferentes muestras de agua residual. ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: Esteq., $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200$ mg/L).

	Agua N1		Agua N4	
T (°C)	k	r	k	r
20	-	-	$4,78 \cdot 10^{-6}$	0,985
25	$6,64 \cdot 10^{-6}$	0,998	-	-
30	-	-	$9,32 \cdot 10^{-6}$	0,977
35	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,993	-	-
40	-	-	$2,01 \cdot 10^{-5}$	0,974
50	$3,25 \cdot 10^{-5}$	0,998	$2,97 \cdot 10^{-5}$	0,991

La Tabla 5.2 recoge los valores de energía de activación aparente y factor preexponencial obtenidos mediante la ecuación de Arrhenius, cuyo ajuste puede verse en la Figura 5.4.

Tabla 5.2. Valores de energía de activación aparente (E_a) y factor pre-exponencial (k_0).

Muestra	k_0 (L/mg·min)	E_a (kJ/mol)	r
N1	$1,94 \cdot 10^{-4}$	50,7	0,999
N4	$3,36 \cdot 10^{-4}$	49,3	0,995

Las muestras de agua residual empleadas en los experimentos cinéticos presentan diferente composición química, ya que provienen de días distintos de tratamiento en la planta, a pesar de lo cual, los valores obtenidos para la energía de activación aparente resultan muy próximos. El valor medio, 50 kJ/mol, resulta comparable al obtenido por Guedes et al. (2003) en el tratamiento, mediante la oxidación Fenton, de las aguas residuales generadas en el procesado del corcho. Estos autores obtuvieron un valor de la energía de activación aparente del proceso de 70,7

kJ/mol, pero emplearon cantidades iniciales de reactivos muy superiores a las de este estudio (2.000 mg/L de Fe^{2+} y 10,6 g/L de H_2O_2).

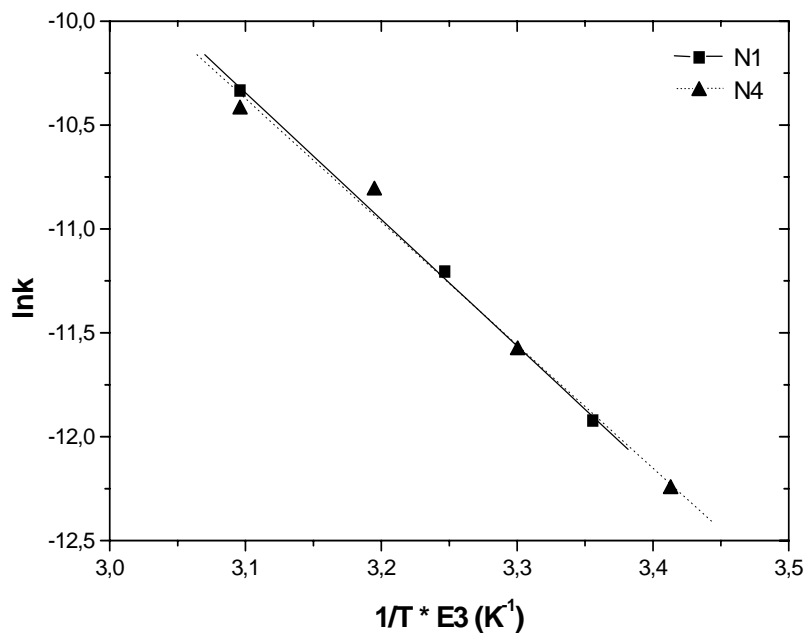


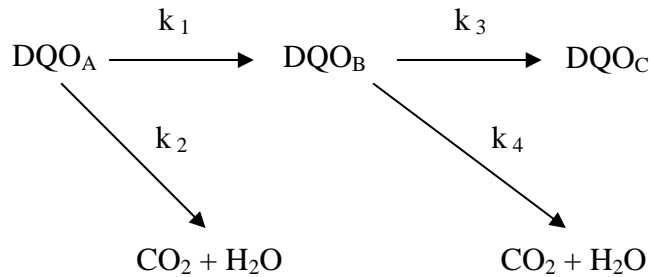
Figura 5.4. Representación de Arrhenius.

5.2.- MODELO CINÉTICO BASADO EN LA DQO

El modelo cinético potencial de segundo orden respecto del COT propuesto para explicar la mineralización de la materia orgánica presente en las aguas residuales estudiadas, tiene la limitación de que sólo es capaz de ajustar correctamente los resultados experimentales hasta un 80-90% de la conversión total obtenida, dependiendo de la temperatura empleada. En este apartado se propone un esquema de reacción que permita obtener un modelo cinético capaz de ajustar los datos experimentales en todo el intervalo de variación de la DQO. El modelo propuesto ha sido desarrollado por Casas et al. (2007) y se ha empleado para explicar el proceso de oxidación Fenton de disoluciones acuosas de fenol. El modelo tiene en cuenta que durante el proceso de oxidación de fenol (compuesto fácilmente oxidable mediante esta tecnología) se originan intermedios aromáticos, a su vez oxidables, que evolucionan finalmente hacia ácidos orgánicos, algunos de los cuales son refractarios a la oxidación Fenton (ácido acético y oxálico, principalmente), y que por tanto no llegan a mineralizarse. El proceso se resume en el esquema siguiente, donde DQO_A corresponde

a compuestos orgánicos fácilmente oxidables, DQO_B a compuestos orgánicos oxidables y DQO_C a compuestos refractarios a la oxidación Fenton.

Modelo 1:



Dado que los resultados experimentales, en el modelo sencillo anterior, se ajustan bien a una cinética potencial de pseudosegundo orden respecto del COT, en el esquema de reacción complejo de este apartado se ha propuesto igualmente una cinética de segundo orden para cada una de las etapas, con lo que resulta:

$$\frac{d_{DQO_A}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{DQO_A}^2 \quad [5.5]$$

$$\frac{d_{DQO_B}}{dt} = k_1 \cdot C_{DQO_A}^2 - (k_3 + k_4) \cdot C_{DQO_B}^2 \quad [5.6]$$

$$\frac{d_{DQO_C}}{dt} = k_3 \cdot C_{DQO_B}^2 \quad [5.7]$$

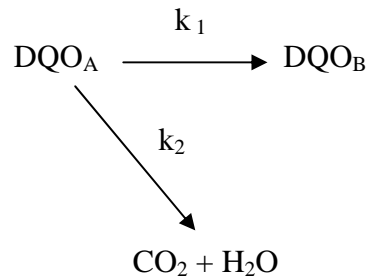
con las siguientes condiciones de contorno :

$$t = 0 \therefore DQO_A = DQO_o, DQO_B = 0, DQO_C = 0$$

La resolución de las ecuaciones diferenciales se ha realizado empleando el paquete informático Scientist 3.0. Los resultados obtenidos mediante el esquema de reacción propuesto dan lugar a unos valores de las constantes cinéticas carentes de sentido físico, como se observa en la Tabla 5.3, con algunos valores negativos y variaciones anormales con la temperatura. La constante cinética k_3 es negativa a todas las temperaturas de operación, lo que sugiere que la oxidación Fenton del agua residual

puede describirse mediante un esquema de reacción más simplificado, en el que únicamente se consideren dos tipos de DQO, una oxidable (DQO_A) y otra refractaria (DQO_B) al tratamiento Fenton, según:

Modelo 2:



del que se obtiene:

$$\frac{d_{\text{DQO}_A}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{\text{DQO}_A}^2 \quad [5.8]$$

$$\frac{d_{\text{DQO}_B}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{DQO}_A}^2 \quad [5.9]$$

con las siguientes condiciones de contorno :

$$t = 0 \therefore \text{DQO}_A = \text{DQO}_0, \text{DQO}_B = 0$$

En las Tablas 5.4 y 5.5 se recogen los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 obtenidos con el agua residual N4 ($\text{DQO}_0 = 2.138 \text{ mg/L}$), a diferentes temperaturas de operación, en ensayos de oxidación Fenton (Fe^{2+}) y pseudo-Fenton (Fe^{3+}).

Ahora, los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 aumentan siempre con la temperatura, en ambos procesos.

Tabla 5.3. Valores de las constantes cinéticas (L/mg·min) obtenidos en el ajuste del modelo 1 para la oxidación Fenton del agua residual N4 ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_o = 200$ mg/L).

T (°C)	k_1	k_2	k_3	k_4	r^2
20	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$-2,33 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	0,999
30	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	0,999
40	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$6,01 \cdot 10^{-5}$	$-4,21 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	0,999
50	$9,19 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$	$-6,44 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	0,999

Tabla 5.4. Valores de las constantes cinéticas (L/mg·min) obtenidos en el ajuste del modelo 2 para la oxidación Fenton del agua N4 ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_o = 200$ mg/L).

T (°C)	k_1	k_2	r^2
20	$1,53 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$	0,999
30	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	0,999
40	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$6,73 \cdot 10^{-5}$	0,999
50	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$	0,996

Tabla 5.5. Valores de las constantes cinéticas (L/mg·min) obtenidos en el ajuste del modelo 2 para la oxidación pseudo-Fenton del agua N4 ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $[Fe^{3+}]_o = 200$ mg/L).

T (°C)	k_1	k_2	r^2
20	$7,26 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,999
30	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$2,99 \cdot 10^{-5}$	0,999
40	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-5}$	0,999
50	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$9,12 \cdot 10^{-5}$	0,999

Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran las curvas de evolución de la DQO predichas por el modelo 2, junto con los valores experimentales. Como puede verse, el modelo describe francamente bien los resultados experimentales obtenidos, a las cuatro temperaturas ensayadas y para los dos procesos de oxidación estudiados (Fenton y pseudo-Fenton).

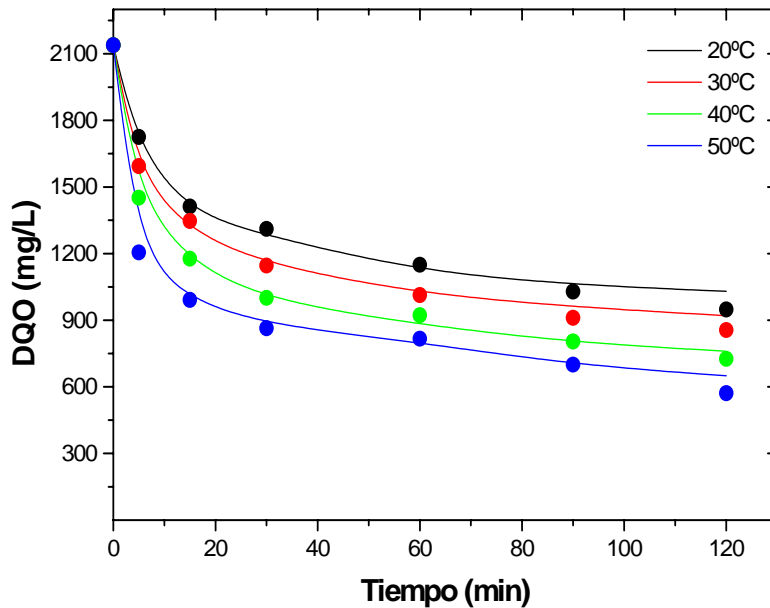


Figura 5.5. Resultados experimentales y curvas predichas por el modelo 2 para la oxidación Fenton del agua N4 ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_o = 200$ mg/L).

En ambos procesos, Fenton y pseudo-Fenton, la constante cinética k_2 es mayor que k_1 , lo que indica que la reacción tiene una mayor selectividad hacia la mineralización u oxidación completa a CO_2 . Dado que todas las reacciones son del mismo orden, se puede calcular una selectividad relativa hacia la formación de CO_2 mediante:

$$S_{CO_2} = \frac{k_2}{k_1} \quad [5.10]$$

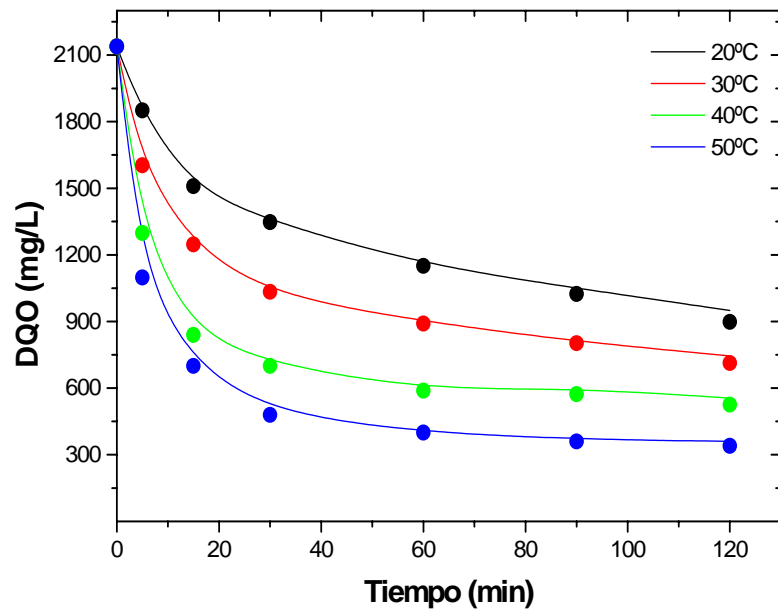


Figura 5.6. Resultados experimentales y curvas predichas por el modelo 2 para la oxidación pseudo-Fenton del agua N4 ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Fe^{3+}]_0 = 200$ mg/L).

La Tabla 5.6 recoge los valores de selectividad obtenidos. Valores de S_{CO_2} superiores a la unidad indican que la mineralización de la materia orgánica está favorecida, es decir, que la DQO_0 del agua residual está constituida por compuestos completamente oxidables mediante la técnica estudiada. En ambos procesos la reacción más favorecida es la mineralización de la materia orgánica presente en el agua residual frente a la formación de compuestos difícilmente oxidables. Además, la mineralización se ve favorecida al aumentar la temperatura.

Tabla 5.6. Valores de selectividad hacia oxidación completa (S_{CO_2}) obtenidos con el agua N4 ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0 = [Fe^{3+}]_0 = 200$ mg/L).

S_{CO_2}	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
Fenton	1,37	1,67	2,86	3,33
Pseudo-Fenton	1,85	2,33	3,33	3,85

5.3.- CINÉTICA DE DESAPARICIÓN DE H₂O₂

El peróxido de hidrógeno, como ya se ha comentado anteriormente, no sólo se descompone para producir radicales hidroxilo (reacción [1.43]), sino que también desaparece por otras vías: regeneración del Fe²⁺ (reacción [1.44]), descomposición en O₂ y H₂O₂, o reacción con los radicales HO· del medio (reacción [1.49]). No obstante, la velocidad de descomposición de H₂O₂ en el proceso Fenton se va a expresar globalmente de forma simplificada, mediante la ecuación:

$$(-r_{H_2O_2}) = -\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k \cdot C_{H_2O_2}^n \quad [5.11]$$

En la Figura 5.7 se representa la evolución de la concentración de H₂O₂ en los ensayos de oxidación Fenton a diferentes temperaturas de operación con el agua residual N1.

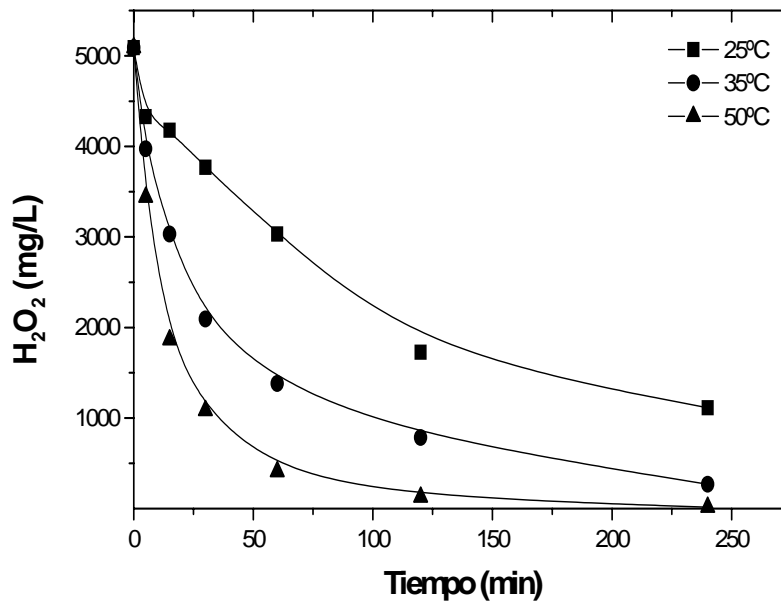


Figura 5.7. Evolución de la concentración de H₂O₂ en la oxidación Fenton del agua N1 (DQO₀ = 2.395 mg/L, COT₀ = 707 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5.090 mg/L, [Fe²⁺]₀ = 200 mg/L).

Las velocidades de desaparición más altas se dan en el periodo inicial, en consonancia con lo observado para la oxidación de la materia orgánica. Para determinar

el orden de la reacción de descomposición de H_2O_2 se ha empleado el método diferencial para todo el intervalo de tiempo estudiado (0-240 min), según la ecuación:

$$\ln(-r_{H_2O_2}) = \ln k + n \cdot \ln \bar{C}_{H_2O_2} \quad [5.12]$$

La Figura 5.8 muestra el ajuste de los resultados obtenidos. El valor de la pendiente (1,3), indica que la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno puede ajustarse con aproximación a una cinética de orden 1. Una vez obtenido el orden de reacción, el método integral permite determinar mejor el valor de la constante cinética, k . Integrando la expresión de la velocidad de reacción [5.11] para $n = 1$ se obtiene:

$$\ln(C_{H_2O_2}) = \ln(C_{H_2O_2})_o - k \cdot t \quad [5.13]$$

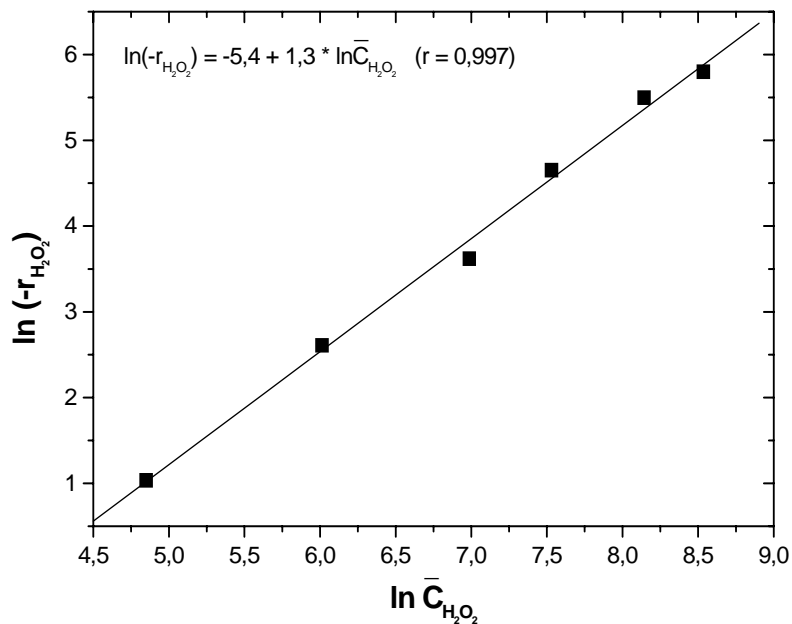


Figura 5.8. Ajuste de los datos experimentales según el método diferencial ($DQO_o = 2.395$ mg/L, $COT_o = 707$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 5.090$ mg/L, $[Fe^{2+}]_o = 200$ mg/L, $T = 50$ °C).

La Figura 5.9 muestra el ajuste de los datos experimentales obtenidos a distintas temperaturas, trabajando con el agua N1. En la Tabla 5.7 se recogen los valores de las constantes cinéticas de la descomposición de H_2O_2 en el proceso Fenton para diferentes

muestras de agua residual y temperaturas. Como puede verse, esta variable afecta de manera notable a la velocidad de desaparición de H_2O_2 . No obstante, como ya se ha comentado anteriormente, una más rápida descomposición de H_2O_2 no siempre conlleva una mayor eficacia de oxidación, ya que el aumento de temperatura favorece de manera notable la descomposición del reactivo hacia O_2 y H_2O , a partir de los 40-50 °C. Este efecto negativo de la temperatura en la eficacia de oxidación de la materia orgánica se hace particularmente visible a elevadas concentraciones iniciales de hierro, como se ha observado anteriormente (Figura 4.12 del capítulo 4).

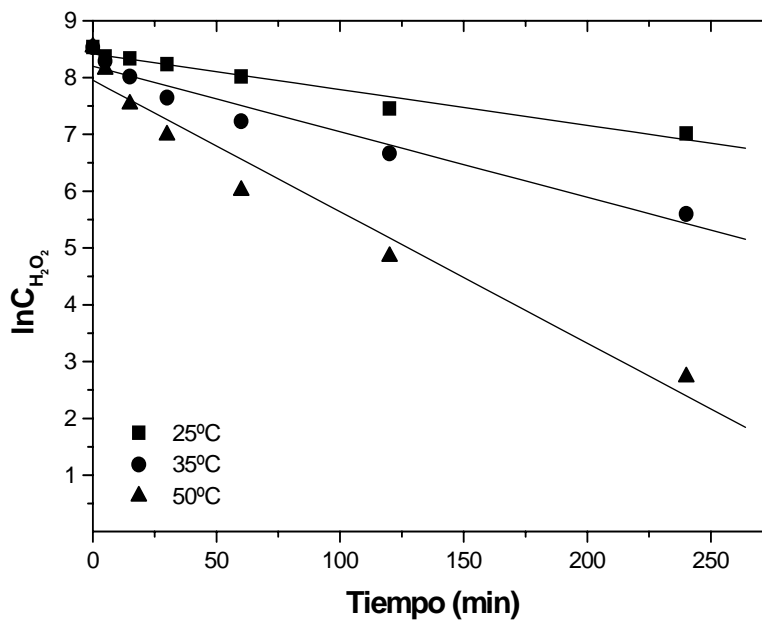


Figura 5.9. Ajuste de los datos experimentales de desaparición de H_2O_2 a una cinética de orden 1 ($\text{DQO}_0 = 2.395 \text{ mg/L}$, $\text{COT}_0 = 707 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.090 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$).

Tabla 5.7. Valores de la constante cinética (min^{-1}) para la descomposición del peróxido de hidrógeno con diferentes muestras de agua residual, entre 0 y 240 min. ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: Esteq., $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 200 \text{ mg/L}$).

T (°C)	Agua N1		Agua N4	
	k	r	k	r
20	-	-	$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,998
25	$6,29 \cdot 10^{-3}$	0,981	-	-
30	-	-	$8,80 \cdot 10^{-3}$	0,998
35	$1,15 \cdot 10^{-2}$	0,976	-	-
40	-	-	$1,66 \cdot 10^{-2}$	0,982
50	$2,32 \cdot 10^{-2}$	0,979	$2,56 \cdot 10^{-2}$	0,977

**6. TRATAMIENTO DE LAS AGUAS
RESIDUALES DE LA INDUSTRIA
COSMÉTICA CON H₂O₂ Y
CATALIZADORES DE Fe/ γ -Al₂O₃**

6.- TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA COSMÉTICA CON H_2O_2 Y CATALIZADORES DE $Fe/\gamma-Al_2O_3$

6.1.- PLANTEAMIENTO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES

La pérdida del hierro en el proceso Fenton, unido a la necesidad de disponer de unidades de precipitación para eliminarlo del efluente final, con la consiguiente producción de $Fe(OH)_3$, que genera un problema de gestión de residuos, ha dado lugar recientemente al desarrollo de alternativas, como son las basadas en sistemas catalíticos heterogéneos (Fenton heterogéneo). En este capítulo se estudia la viabilidad del empleo de catalizadores sólidos, con Fe soportado como fase activa, para la oxidación, con H_2O_2 , de la materia orgánica presente en las aguas residuales de la industria cosmética. Una vez seleccionado el soporte catalítico más adecuado para inmovilizar el hierro (sílice, carbón activo o alúmina), se evaluará la influencia de las condiciones de preparación y empleo de los catalizadores, así como la estabilidad de los mismos, tanto en ensayos en discontinuo como en continuo. Concretamente, en relación con las condiciones de preparación de los catalizadores, se analiza la influencia de la temperatura de calcinación (200-450 °C) y el contenido en hierro (4-8%), mientras que como variables de operación se analiza la temperatura (50-85 °C) y las concentraciones de catalizador (1.000-25.000 mg/L) y de peróxido de hidrógeno (0,5-2,5 veces la relación estequiométrica referida a la DQO de partida).

Las condiciones experimentales se recogen en las Tablas 6.1 y 6.2, para los ensayos en discontinuo y en continuo, respectivamente. La nomenclatura empleada para los catalizadores incluye el contenido nominal de Fe de los mismos (%) y la temperatura de calcinación, en °C (T_{xxx}). Los soportes se identifican por Si (sílice), Al (γ -alúmina) y C (carbón activo). El pH inicial de operación se ajustó en todos los casos a 3.

Tabla 6.1. Condiciones experimentales de los ensayos en discontinuo.

Catalizador	Agua residual (DQO, mg/L)	T (°C)	Concentración de catalizador (mg/L)	Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	
Si-4%FeT ₃₀₀	N2 (4.254)	50	5.000	9.040	
			25.000		
Al-4%FeT ₃₀₀	N4 (2.138)	55	5.000	4.544	
		70			
		85	1.250		
			2.500		
			10.000		
Al-4%FeT ₄₅₀	N2 (4.254)	50	5.000	9.040	
			25.000		
	N4 (2.138)	85	5.000	4.544	
Al-8%FeT ₃₀₀	N3 (3.734)	50	2.500	7.935	
				15.870	
			5.000	7.935	
				25.000	7.935
					15.870
		75	2.500	7.935	
				15.870	
			5.000	7.935	
				25.000	7.935
			15.870		
N4 (2.138)	85	5.000	4.544		
Al-8%FeT ₄₅₀	N4 (2.138)	85	5.000	4.544	

Tabla 6.1. Continuación.

Catalizador	Agua residual (DQO, mg/L)	T (°C)	Concentración de catalizador (mg/L)	Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)
C-4%FeT ₂₀₀	N1 (2.395)	50	1.000	5.090
			2.500	5.090
				12.725
	N2 (4.254)	50	5.000	9.040
			25.000	
C-8%FeT ₂₀₀	N1 (2.395)	50	1.000	5.090
			2.500	5.090
				12.725
	N3 (3.734)	50	5.000	15.870
			25.000	7.935
				15.870
		75	5.000	15.870

Tabla 6.2. Condiciones de operación empleadas en los experimentos en continuo (catalizador: Al-4%FeT₃₀₀; agua residual: N4 (DQO₀ = 2.138 mg/L)).

T (°C)	Concentración de catalizador (mg/L)	Tiempo espacial (kg _{cat} ·h/kg _{DQO})	Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)
50	2.500	1,2, 2,3, 3,5, 4,7	4.544
	5.000	2,3, 4,7, 7,0, 9,4	4.544
			9.088
70	2.500	1,2, 2,3, 3,5, 4,7	4.544
	5.000	2,3, 4,7, 7,0, 9,4	4.544
			9.088

Tabla 6.2. Continuación.

T (°C)	Concentración de catalizador (mg/L)	Tiempo espacial (kg _{cat} ·h/kg _{DQO})	Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)
85	2.500	1,2, 2,3, 3,5, 4,7	4.544
	5.000	2,3, 4,7, 7,0, 9,4	4.544
			2.272

6.2.- ESTUDIOS PRELIMINARES: SELECCIÓN DEL SOPORTE CATALÍTICO

En este apartado se presentan los resultados relativos a la selección del soporte empleado en la preparación de los catalizadores. Se han ensayado tres soportes distintos, ya referenciados por otros autores para este proceso: gel de sílice (Cuzzola et al., 2002), carbón activo (Dantas et al., 2006; Zazo et al., 2006) y alúmina (Al-Hayek et al., 1985; Al-Hayek y Doré, 1990; Liu y Sun, 2007). Con dichos soportes se prepararon catalizadores, empleando Fe como fase activa (entre un 4 y un 8% en peso), y se llevaron a cabo ensayos de adsorción y de actividad catalítica, con las aguas residuales objeto de estudio. Se empleó inicialmente una concentración de catalizador de 5.000 mg/L, que supone una concentración de hierro en el sistema de 200 ó 400 mg/L, según el contenido en Fe del catalizador, valores que se encuentran próximos al intervalo óptimo obtenido en los experimentos realizados en fase homogénea. Se empleó una concentración de H₂O₂ estequiométrica con respecto a la DQO inicial de las muestras de agua residual y una temperatura de operación de 50 °C.

El catalizador preparado con gel de sílice como soporte (Si-4%FeT₃₀₀), mostró una conversión de COT prácticamente nula en los ensayos de actividad, consistente con la evolución de la concentración de H₂O₂, inalterada a lo largo del proceso (Figura 6.1). En los experimentos de adsorción tampoco se observó disminución del COT, por lo que se descartó completamente el uso de este catalizador para el tratamiento de las aguas residuales objeto de estudio. Cuzzola et al. (2002) tampoco alcanzaron niveles de

conversión significativos en la oxidación de ácidos sulfónicos alquibencénicos lineales (LAS), empleando catalizadores de hierro soportado sobre sílice y H_2O_2 como oxidante.

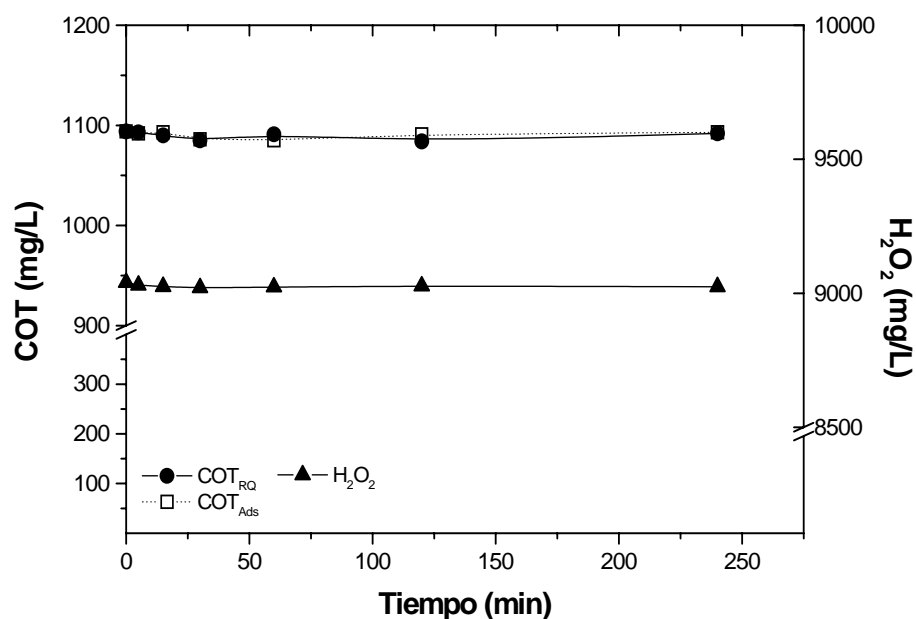


Figura 6.1. Evolución del COT y de la concentración de H_2O_2 en los experimentos con el catalizador de Fe/sílice ($DQO_0 = 4.254$ mg/L, $COT_0 = 1.094$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 9.040$ mg/L, $[Si-4\%FeT_{300}] = 5.000$ mg/L, $T = 50$ °C).

Empleando carbón activo como soporte se prepararon catalizadores con un contenido nominal de hierro del 4 y 8%, C-4%FeT₂₀₀ y C-8%FeT₂₀₀, respectivamente. La estructura porosa, así como el contenido en hierro de los mismos, se recogen en la Tabla 6.3. En general, los catalizadores muestran una disminución de la superficie específica y del volumen de poros, principalmente de mesoporos, tras la impregnación de la fase activa y el tratamiento térmico a 200 °C en atmósfera de aire. Concretamente, el área BET y el volumen de mesoporos se reducen, respecto al soporte, en torno a un 10 y 18%, respectivamente, en el catalizador con un 4% de Fe, y un 19 y 40%, respectivamente, en el catalizador con un 8% de Fe. Esta disminución de área BET es ligeramente superior en el catalizador con mayor contenido en hierro (C-8%FeT₂₀₀), ya que los óxidos de hierro depositados sobre la superficie del soporte ocultan los poros de menor tamaño, y además presentan una superficie específica relativamente pequeña, del orden de 66 m²/g (Oliveira et al., 2002).

Tabla 6.3. Estructura porosa de los catalizadores de Fe/Carbón activo (Fe/CA).

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{macro} (cm ³ /g)	V _{total} (cm ³ /g)	Fe ICP (%)
Carbón activo soporte	974	0,341	0,190	0,222	0,753	-
C-4%FeT ₂₀₀	881	0,317	0,156	0,274	0,747	4,33
C-8%FeT ₂₀₀	794	0,291	0,114	0,196	0,600	7,77

Los catalizadores de Fe/CA no resultaron activos para la oxidación de la materia orgánica, ya que, en todos los ensayos realizados, la ligera disminución del COT observada (entre un 15-20%) es debida a la adsorción de parte de la materia orgánica presente sobre la superficie del carbón activo. La Figura 6.2 recoge las curvas de evolución del COT del agua residual, tanto la debida exclusivamente al proceso de adsorción sobre el catalizador C-4%FeT₂₀₀, como la obtenida en el ensayo de oxidación. Como puede observarse, ambas curvas son prácticamente coincidentes, por lo que la eliminación de materia orgánica por oxidación puede considerarse despreciable. Lo mismo ocurre con el catalizador C-8%FeT₂₀₀, así como para diferentes concentraciones iniciales de H₂O₂ y catalizador, e incluso con distintas muestras de agua residual. La ausencia de mineralización de la materia orgánica con los catalizadores de Fe/CA puede explicarse por la rápida desaparición del H₂O₂ que tiene lugar en los primeros instantes de la reacción (Figura 6.2), principalmente por efecto del carbón activo, que cataliza su descomposición a O₂, cuya capacidad oxidante en las condiciones de operación empleadas es prácticamente nula. Únicamente se produce, por tanto, una ligera adsorción de compuestos orgánicos, que incluso puede bloquear centros activos del catalizador, viéndose mermada la descomposición del H₂O₂ hacia radicales HO·.

Con el fin de corroborar la eficacia de los catalizadores de Fe/CA en procesos de oxidación con peróxido de hidrógeno (Dantas et al., 2006; Zazo et al., 2006), se realizó un ensayo con un contaminante tipo, como el fenol. Se empleó una concentración inicial de dicho compuesto de 1.000 mg/L, para partir de un COT inicial en torno a 750 mg/L, próximo al empleado en los experimentos realizados con el efluente industrial. A diferencia de lo que ocurría con las aguas residuales de la industria cosmética, el fenol es eliminado con estos catalizadores en un 90%, siendo aproximadamente un 60%

debido a un fenómeno de adsorción. La Figura 6.3 muestra los resultados obtenidos. A pesar de que el H_2O_2 también se descompone rápidamente, llegando a agotarse completamente al cabo de 1 h, la mayor adsorción del fenol sobre la superficie del carbón en comparación con los compuestos orgánicos de las aguas residuales, provoca una disminución de la descomposición del H_2O_2 por la superficie del carbón activo (descomposición a $O_2 + H_2O$), permitiendo, por tanto, una mayor generación de radicales $HO\cdot$. La concentración del fenol sobre la superficie en la que se generan los radicales favorece una oxidación más eficaz.

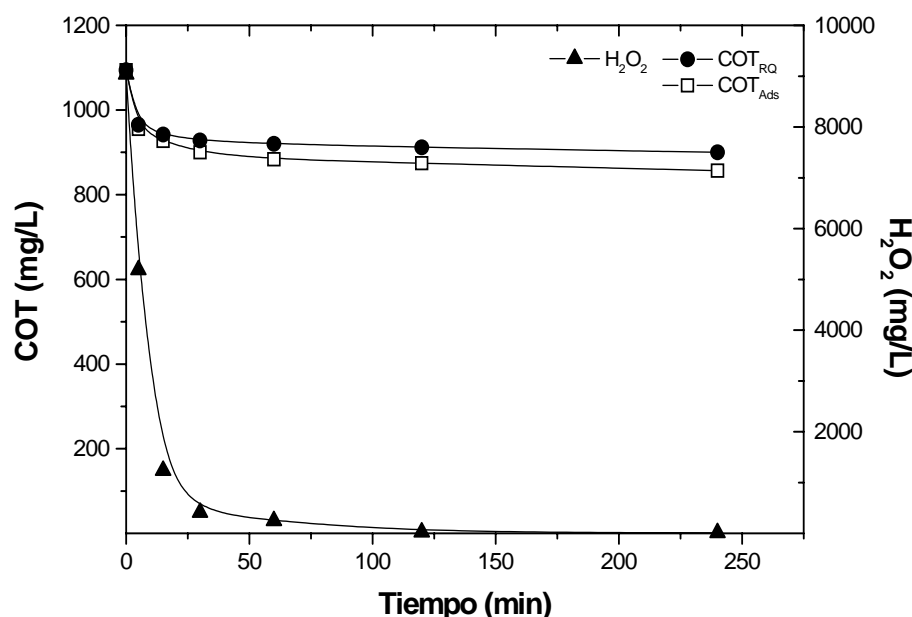
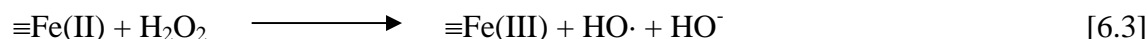
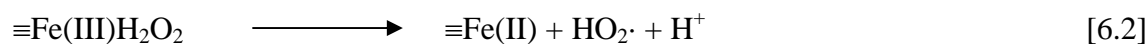
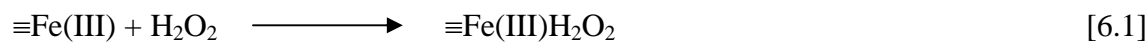


Figura 6.2. Evolución del COT y de la concentración de H_2O_2 en los experimentos con el catalizador de Fe/CA con 4% de Fe ($DQO_0 = 4.254$ mg/L, $COT_0 = 1.094$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 9.040$ mg/L, $[C-4\%FeT_{200}] = 5.000$ mg/L, $T = 50$ °C).

Los catalizadores preparados con γ -alúmina ($\gamma-Al_2O_3$) como soporte fueron los únicos que resultaron activos en la oxidación de la materia orgánica presente en el agua residual (Figura 6.4). Por ello, se seleccionó dicho soporte para llevar a cabo el estudio de la viabilidad del proceso Fenton heterogéneo para el tratamiento de este tipo de efluentes. Al igual que con la sílice, tampoco se apreció adsorción de compuestos orgánicos del agua residual sobre los catalizadores de $\gamma-Al_2O_3$. El mecanismo de descomposición del H_2O_2 por óxidos e hidróxidos de hierro ha sido descrito recientemente por Kwan (2003), mediante el esquema:



La etapa controlante sería la reacción superficial entre el peróxido de hidrógeno adsorbido en la superficie del catalizador y los óxidos de hierro. Por tanto, la velocidad de formación de radicales hidroxilo (HO·) va a depender del contenido en óxidos de hierro. Los radicales HO· formados mediante [6.3] pueden oxidar los compuestos orgánicos del agua residual que se encuentren en los alrededores de la superficie del catalizador, o incluso en el seno de la fase líquida, o reaccionar con el H₂O₂ en dicha fase para formar radicales hidroperoxilo (Kang et al., 2002), que reaccionan más lentamente con los compuestos orgánicos.

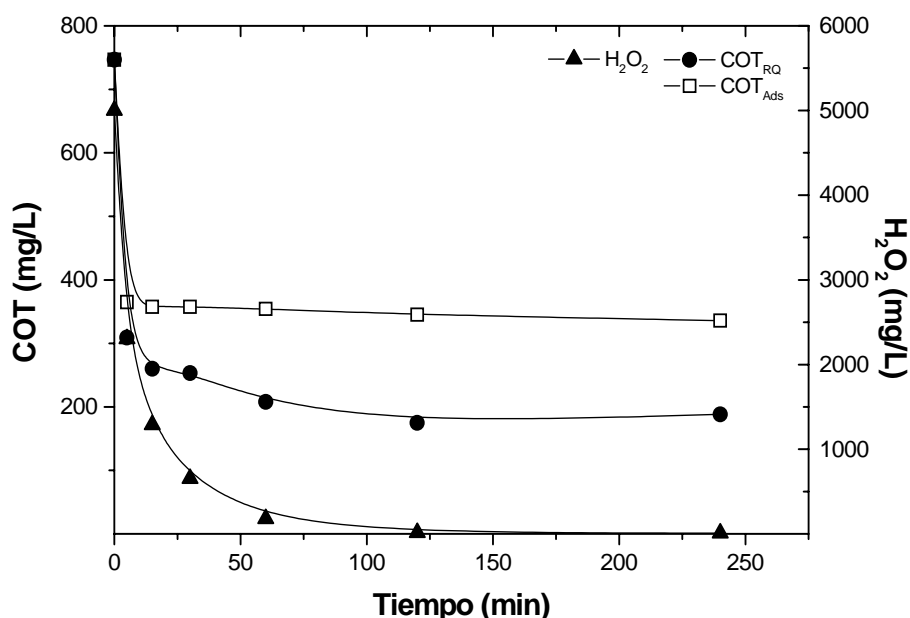


Figura 6.3. Evolución del COT y de la concentración de H₂O₂ en los experimentos con fenol y el catalizador de Fe/CA ([Fenol]₀ = 1.000 mg/L, [H₂O₂]₀ = 5.000 mg/L, [C-4%FeT₂₀₀] = 5.000 mg/L, T = 50 °C).

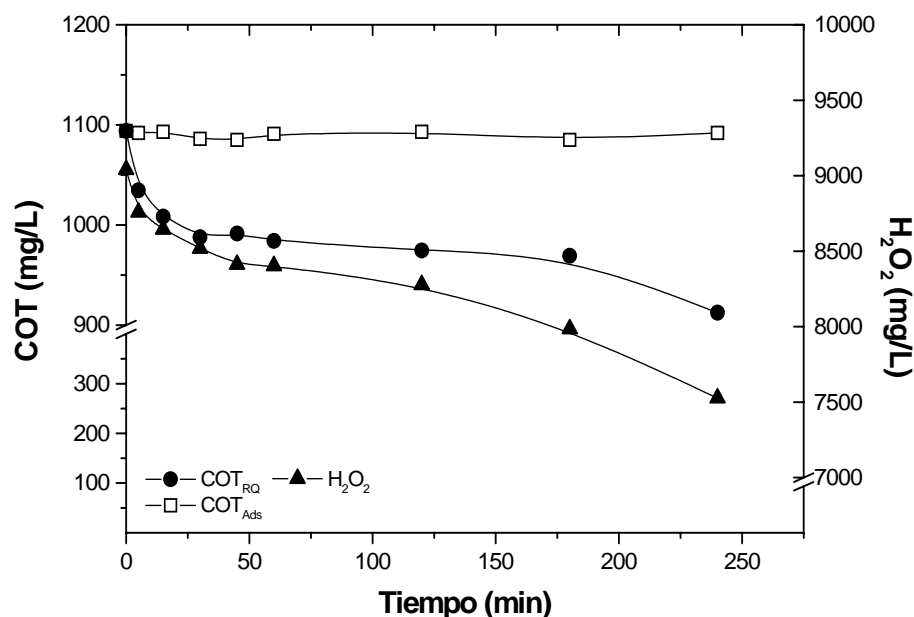


Figura 6.4. Evolución del COT y de la concentración de H_2O_2 con el catalizador de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ ($DQO_0 = 4.254$ mg/L, $COT_0 = 1.094$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 9.040$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{450}] = 5.000$ mg/L, $T = 50$ °C).

6.3.- PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE $Fe/\gamma-Al_2O_3$

Se prepararon catalizadores de Fe soportado sobre $\gamma-Al_2O_3$ mediante el método de impregnación a humedad incipiente, como ya se ha descrito anteriormente, en el capítulo 2.3. Tras la impregnación se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de aire de 300 ó 450 °C (Al-Hayek et al., 1985, Al-Hayek y Doré, 1990; Liu y Sun, 2007). Los catalizadores se prepararon con contenidos nominales de Fe del 4 y 8%. En la Tabla 6.4 se recoge el contenido en Fe, determinado por TXRF, así como el área BET y área externa de los catalizadores preparados y de la $\gamma-Al_2O_3$ empleada como soporte.

En la Figura 6.5 se muestran la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del soporte $\gamma-Al_2O_3$ y de los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$. La introducción de la fase activa no afecta significativamente a la distribución de poros, obteniéndose para todos los catalizadores isotermas similares y reducciones en el área BET inferiores al 14%,

respecto a la del soporte. A medida que aumenta el porcentaje de hierro en el catalizador la cantidad de N₂ adsorbido disminuye, lo que indica una reducción de la superficie específica (Tabla 6.4), al igual que ocurría en los catalizadores de Fe/CA. Asimismo, se observa una pequeña disminución del área BET, en torno a un 2%, al aumentar la temperatura de calcinación. La similitud entre los valores de área BET y área externa (Tabla 6.4) implica que no se trata de sólidos microporosos. La forma de la isoterma es del tipo IV según la clasificación de BDDT (Brunauer et al., 1940). Esta isoterma es propia de sólidos mesoporosos, y muestra en primer lugar la formación de una monocapa. El progresivo aumento de la presión provoca la condensación en los poros de cada vez mayor tamaño hasta el llenado total de los mismos. Todas las isotermas muestran un ciclo de histéresis, propio del mencionado carácter mesoporoso.

Tabla 6.4. Contenido en Fe y superficie específica de los catalizadores de Fe/ γ -alúmina.

Catalizador	T _{calcinación} (°C)	Fe _{TXRF} (%)	S _{BET} (m ² /g)	A _t (m ² /g)
Soporte γ -Al ₂ O ₃	-	0,01	142	140
Al-4%FeT ₃₀₀	300	3,79	131	114
Al-4%FeT ₄₅₀	450	4,09	128	111
Al-8%FeT ₃₀₀	300	7,78	125	123
Al-8%FeT ₄₅₀	450	7,92	122	122

Mediante difracción de rayos X (DRX) se ha analizado la naturaleza de las distintas fases cristalinas del soporte y de los catalizadores de Fe/ γ -Al₂O₃. En la Figura 6.6 se recogen los difractogramas del soporte y del catalizador Al-4%FeT₃₀₀. En el primero únicamente aparece la fase cristalina correspondiente a la γ -Al₂O₃ (Al), mientras que en el catalizador Al-4%FeT₃₀₀, al igual que en el resto de catalizadores preparados, aparece también la hematita (α -Fe₂O₃) (Fe). Para identificar dichas fases se han consultado las fichas PDF 00-050-0741 y 01-072-6226 de la base de datos PDF-4 full file de la ICDD. La naturaleza de la fase activa de Fe como hematita ha sido presentada con anterioridad por otros autores (Al-Hayek et al., 1985; Melero et al., 2007).

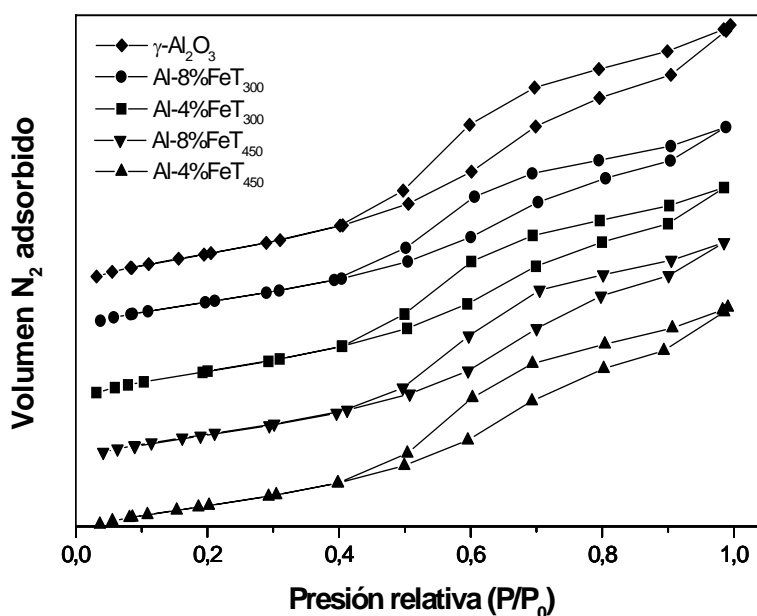


Figura 6.5. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores de Fe/ γ -alúmina (representaciones superpuestas).

En la ficha PDF 00-050-0741 los tres picos de mayor intensidad relativa, correspondientes a la fase cristalina de la $\gamma-Al_2O_3$, aparecen a valores del ángulo 2θ de 37,5381, 45,6665 y 66,6001. Los picos de mayor intensidad relativa correspondientes a la fase cristalina del $\alpha-Fe_2O_3$ aparecen, según la ficha PDF 01-072-6226, a unos ángulos 2θ de 33,3876, 35,8302 y 54,4543.

La presencia de la fase activa de hierro en los catalizadores como $\alpha-Fe_2O_3$ se ha confirmado mediante espectroscopia Mössbauer y espectroscopia electrónica de rayos X (XPS). La Figura 6.7 muestra los espectros XPS de Fe_{2p} de los catalizadores de Fe/ $\gamma-Al_2O_3$. Aparece un pico bien definido a una energía de ligadura de 710,9 eV, característico de la banda $2p_{3/2}$ del óxido de hierro (III), y además su doblete, $2p_{1/2}$, a una distancia de 13,6 eV, que coinciden con los datos tabulados para este óxido.

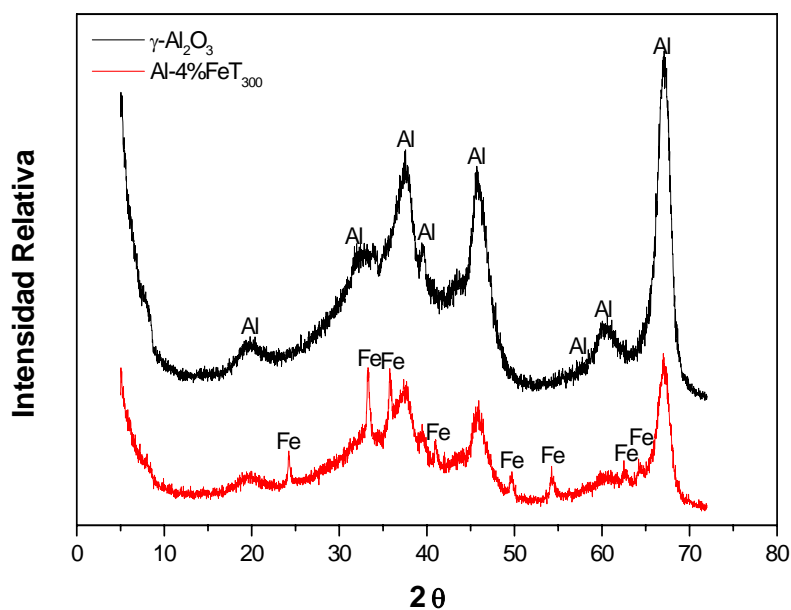


Figura 6.6. Difractogramas de Rayos X del soporte $\gamma-Al_2O_3$ y del catalizador Al-4%FeT₃₀₀.

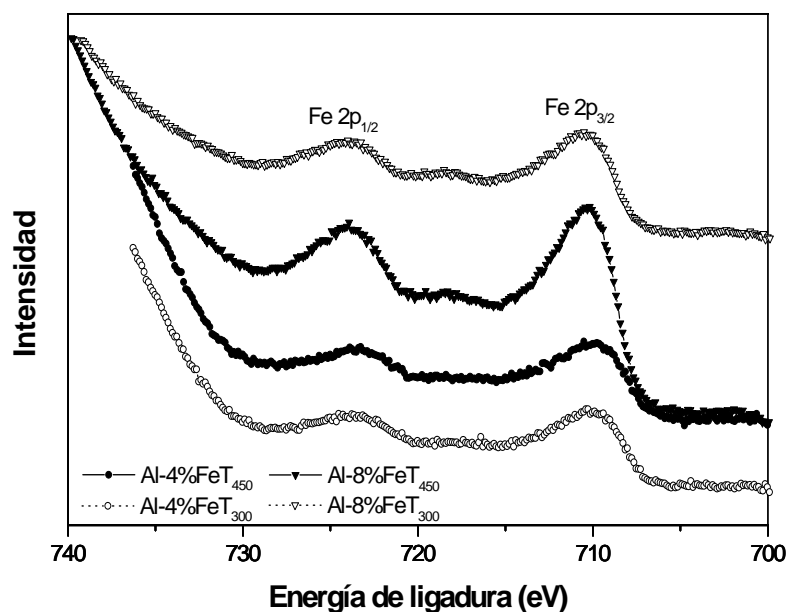


Figura 6.7. Espectros XPS de Fe_{2p} de los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$.

La morfología superficial de los catalizadores puede verse en la Figura 6.8, que muestra las micrografías obtenidas para el catalizador Al-4%FeT₃₀₀ por microscopía

electrónica de barrido (SEM). Se observa que las partículas de $\alpha-Fe_2O_3$ están homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$, siendo su tamaño bastante uniforme (Figura 6.8 a). Las partículas del catalizador de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ (Figura 6.8 b) tienen un diámetro inferior a $100 \mu m$, ya que éste ha sido tamizado.

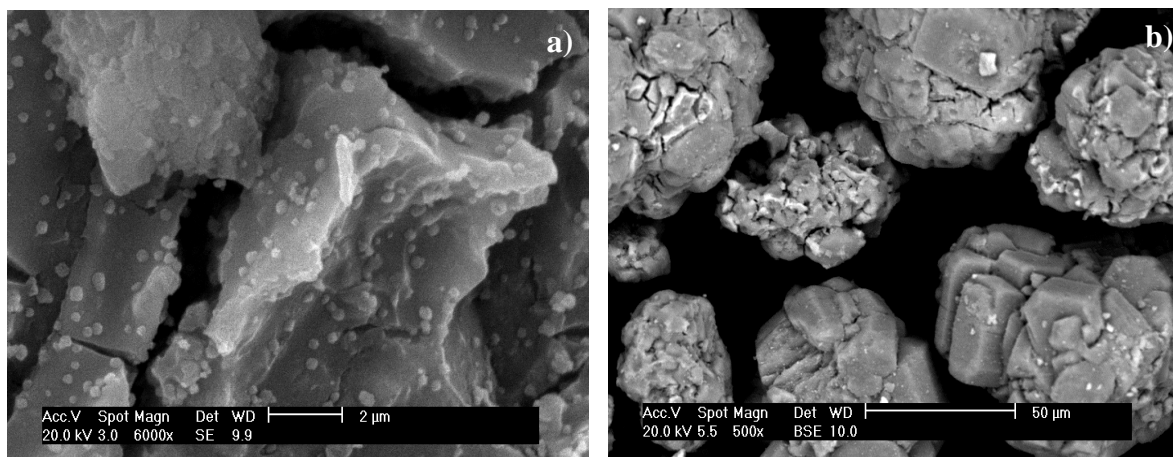


Figura 6.8. Micrografías obtenidas por SEM del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ a diferentes aumentos: a) 6.000x y b) 500x.

6.4.- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE $Fe/\gamma-Al_2O_3$. EXPERIMENTOS EN DISCONTINUO

En un primer análisis del comportamiento de estos catalizadores se han comparado los resultados obtenidos en la oxidación con H_2O_2 , con el catalizador Al-4%FeT₃₀₀ y sin él (blanco de reacción) en ensayos en discontinuo. La Figura 6.9 muestra la evolución de las concentraciones de DQO, COT y H_2O_2 con el tiempo de reacción. En principio, se puede afirmar que el catalizador Al-4%FeT₃₀₀ presenta una aceptable actividad a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándose reducciones de la DQO y COT del 26 y 17%, respectivamente, al cabo de 4 h. En ausencia de catalizador, el H_2O_2 apenas desaparece, por lo que no se observan reducciones en la DQO y COT. Al emplear el soporte $\gamma-Al_2O_3$ en sustitución del catalizador se obtuvieron resultados similares a los del blanco de reacción, en las mismas condiciones de operación, lo que confirma que el Fe es la fase activa responsable de la descomposición del H_2O_2 en radicales $HO\cdot$. La Figura 6.10 muestra los resultados obtenidos en experimentos de descomposición del H_2O_2 con el

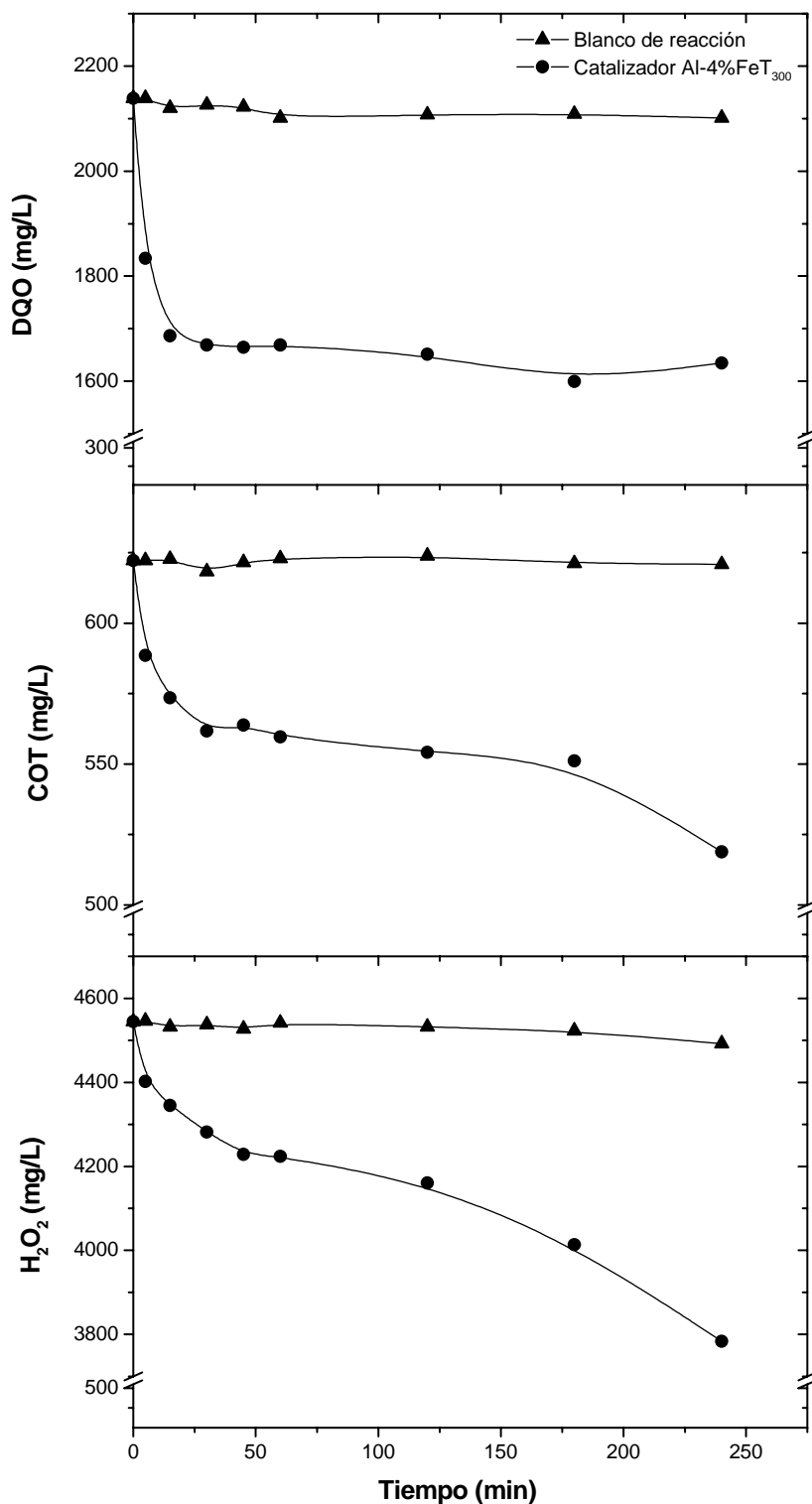


Figura 6.9. Evolución de la DQO, COT y de la concentración de H_2O_2 con y sin catalizador ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L, $T = 55^\circ C$).

catalizador Al-4%FeT₃₀₀ en ausencia de materia orgánica. A diferencia de lo que ocurría con los catalizadores de Fe/CA, esta descomposición es más gradual, permitiendo una mayor disponibilidad de los radicales HO·. No obstante, conviene destacar que la velocidad de desaparición del H₂O₂ es inferior en los experimentos realizados con agua residual, debido a que la presencia de materia adsorbible en el agua bloquea, en parte, el acceso del H₂O₂ a los centros activos capaces de promover su descomposición en radicales HO·.

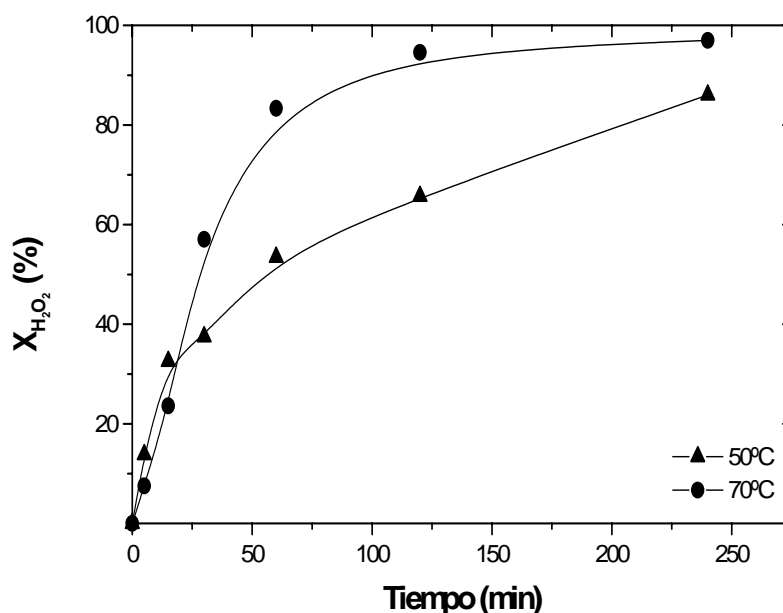


Figura 6.10. Descomposición del H₂O₂ en ausencia de agua residual ($[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L).

En la Figura 6.11 se compara el comportamiento del sistema heterogéneo con el observado en condiciones homogéneas. En ambos casos la concentración de hierro en el sistema es de 200 mg/L. Aunque la conversión final de DQO alcanzada es muy similar en ambos tratamientos (en torno al 80%), el proceso homogéneo transcurre a una velocidad muy superior a la del sistema $Fe/\gamma-Al_2O_3/H_2O_2$, alcanzándose el valor final de DQO en tan sólo 30 min de reacción, momento en el que el H₂O₂ se agota por completo. Estos mismos resultados de conversión de DQO se alcanzan incluso en condiciones de operación más suaves (50 °C) en el sistema homogéneo. Por lo tanto, el empleo de catalizadores sólidos de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ conlleva la necesidad de condiciones de operación más severas en comparación con el proceso Fenton. Por otro lado, el grado de

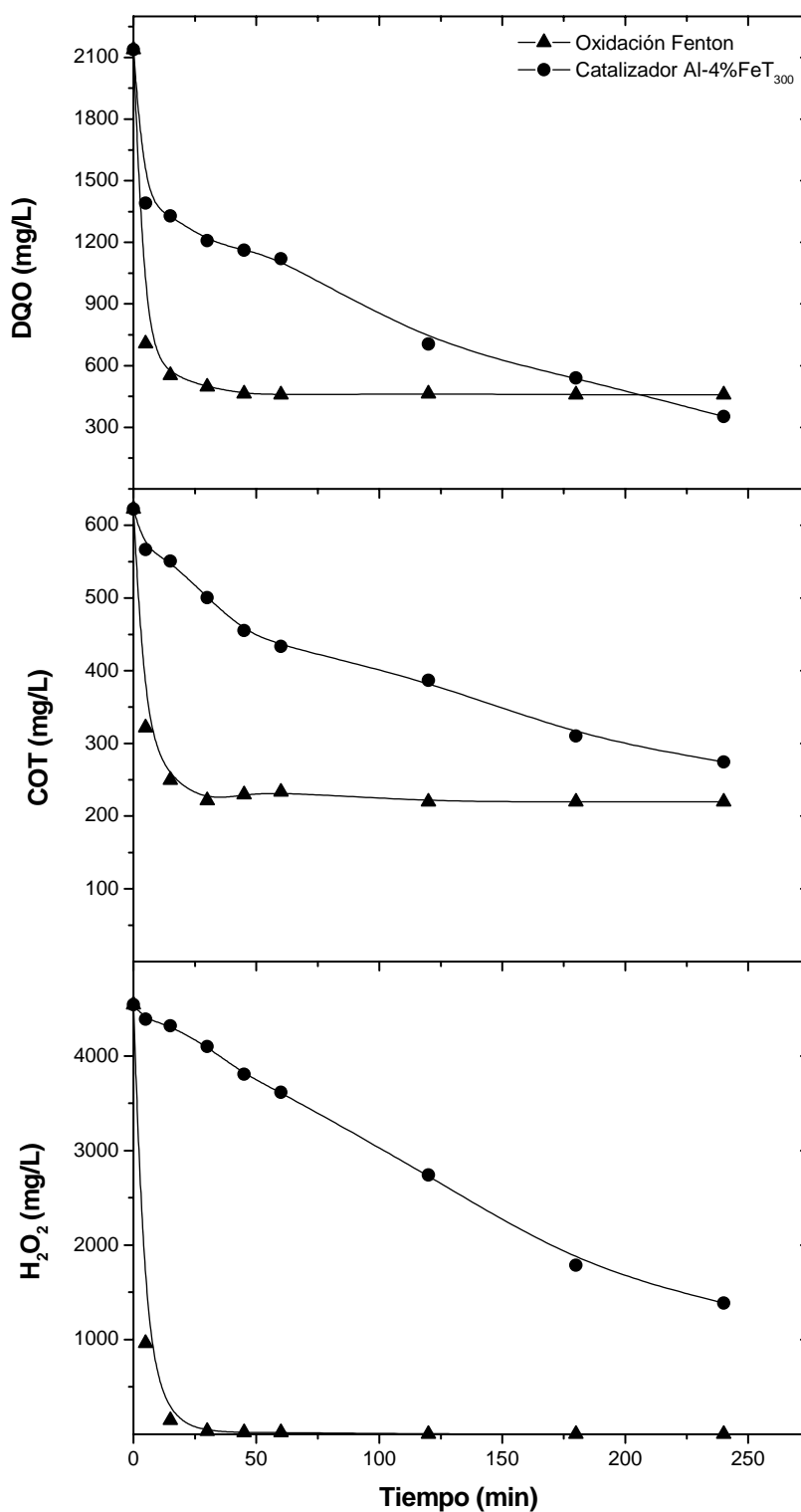


Figura 6.11. Evolución de la DQO, COT y de la concentración de H_2O_2 en el proceso de oxidación homogéneo y heterogéneo ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0 = 200$ mg/L ó $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L, $T = 85$ °C).

mineralización de las aguas residuales es ligeramente superior con el proceso Fenton, siendo la conversión final de COT de un 65%, respecto al 56% alcanzado con el sistema heterogéneo (Figura 6.11). Esto puede deberse a una mayor capacidad del proceso homogéneo para eliminar productos de condensación, de carácter ácido, formados en la oxidación. De hecho se observaron sensibles diferencias en la evolución del color y el pH del medio de reacción en uno y otro proceso. En el homogéneo, el pH disminuye hasta 1,8 durante los primeros 5 min, para ir aumentando posteriormente, hasta estabilizarse, al cabo de unos 30 min en un valor de 2,7, próximo al inicial. El color, que varía entre amarillo y anaranjado durante los primeros 30 min, desaparece, a partir de dicho tiempo. En el proceso heterogéneo, el pH desciende inicialmente a un valor de 2,1, en el que se mantiene durante las 4 h de reacción y el color amarillo que aparece desde los primeros instantes permanece a lo largo de todo el experimento.

La cantidad de hierro lixiviado del catalizador en el proceso heterogéneo es muy pequeña (0,5 mg/L de Fe en disolución a las 4 h de reacción, que corresponde a un 0,26% del Fe inicialmente presente en el catalizador), lo que supone una ventaja frente al proceso Fenton, ya que no se pierde el Fe y se evita la necesidad de tratamientos posteriores para reducir su concentración por debajo de los límites de vertido (10 mg/L, según la Ley 10/1993 de la CM). Estos catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ han mostrado, por tanto, en comparación con otros, una gran estabilidad en cuanto a la fijación de la fase activa. Así, por ejemplo, Zazo et al. (2006) cuantificaron un 12% de Fe lixiviado al emplear, durante 4 h a 50 °C, 500 mg/L de catalizador de Fe/CA, con un 4% de fase activa, para la oxidación de fenol con H_2O_2 . Estos autores observaron una relación directamente proporcional entre la cantidad de Fe lixiviada y la concentración de ácido oxálico en disolución. Molina et al. (2006) estudiaron la oxidación de fenol a 25 °C, con H_2O_2 y arcillas pilareadas con Al-Fe y Zr-Fe, obteniendo en torno a un 1 y 2 % de lixiviación de Fe, respectivamente. Al-Hayek et al. (1985) cuantificaron, tras 2 h de reacción, 6,5 mg/L de Fe en disolución al emplear catalizadores de Fe/Al_2O_3 para la oxidación de fenol con H_2O_2 , mientras que Fajerweg et al. (2000) obtuvieron 5 mg/L al emplear catalizadores de Fe/zeolita ZSM-5 a 90 °C, para el mismo proceso.

Con el fin de cuantificar la posible contribución del Fe lixiviado en el proceso catalítico estudiado, en la Figura 6.12 se compara la evolución de las concentraciones de

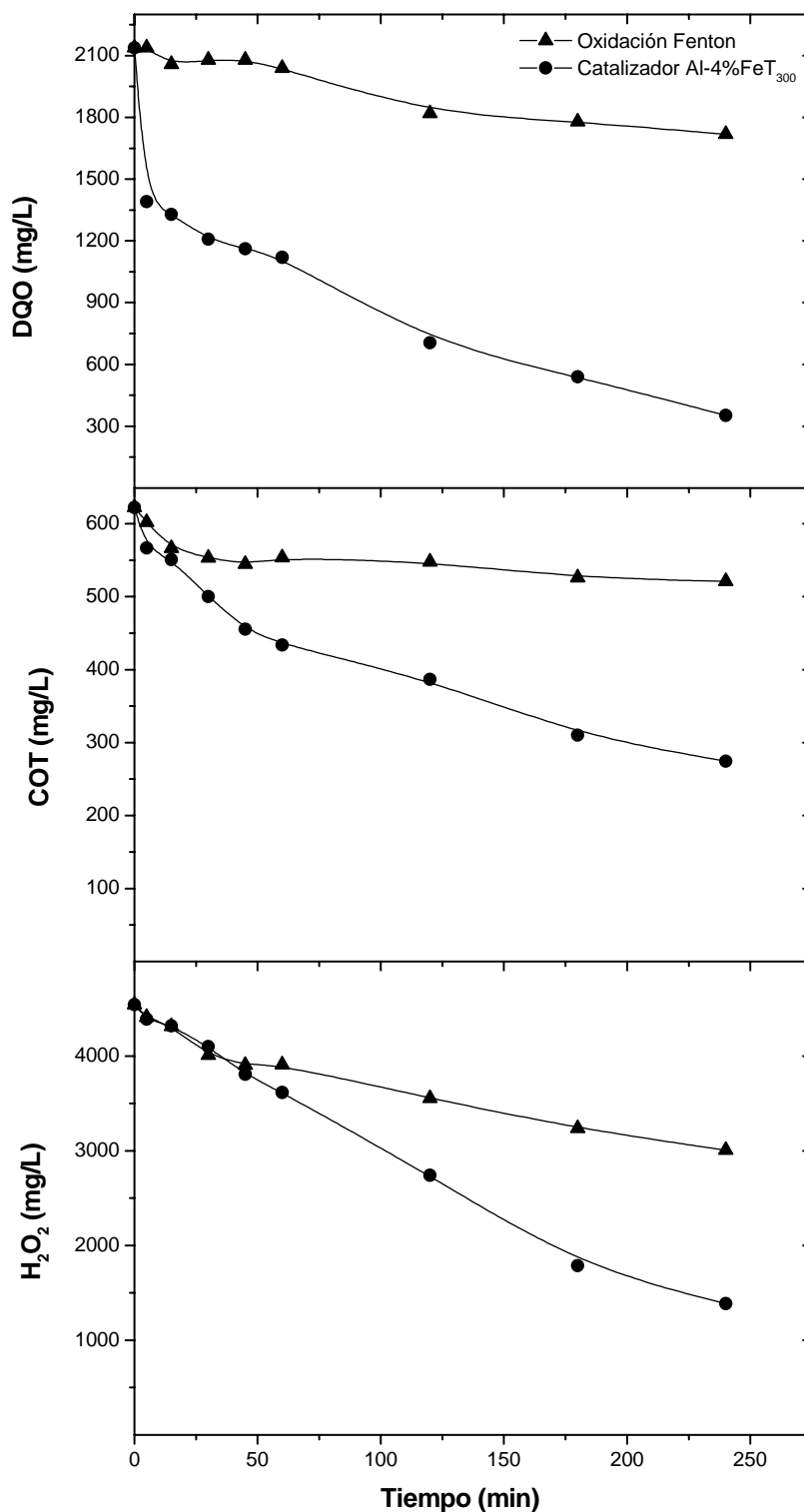


Figura 6.12. Contribución del Fe lixiviado en el proceso catalítico ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0 = 0,5$ mg/L ó $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L, $T = 85$ °C).

DQO, COT y H_2O_2 en un experimento de catálisis heterogénea con la alcanzada por oxidación Fenton, empleando la cantidad de hierro lixiviada en el primero (0,5 mg/L). Como puede verse, las conversiones de DQO, COT y H_2O_2 observadas con la cantidad lixiviada de fase activa (20, 16 y 34%, respectivamente) son muy inferiores a las obtenidas con el catalizador Al-4%FeT₃₀₀ (84, 56 y 70%, respectivamente).

6.4.1.- Optimización de las condiciones de preparación de los catalizadores de Fe/ γ - Al_2O_3

Una vez confirmada la viabilidad de los catalizadores de Fe/ γ - Al_2O_3 para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética por oxidación con H_2O_2 , se procedió a realizar un análisis de las condiciones de preparación, temperatura de calcinación y el contenido en Fe, sobre el comportamiento de los catalizadores.

6.4.1.1.- Efecto de la temperatura de calcinación

Los catalizadores, una vez impregnados, son sometidos a un tratamiento térmico para fijar la fase activa sobre la superficie del soporte. La temperatura a la que se realiza la calcinación puede influir tanto sobre las propiedades del soporte, como sobre el estado que adopta la fase activa. Se ha evaluado el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad del catalizador, comparando los resultados obtenidos con los catalizadores Al-4%FeT₃₀₀, calcinado a 300 °C, y Al-4%FeT₄₅₀, calcinado a 450 °C, ambos con idéntica cantidad de hierro (4% en peso). La evolución de la conversión de DQO y COT a 85 °C y con 5.000 mg/L de catalizador se muestra en la Figura 6.13 y la 6.14 recoge la lixiviación de Fe para ambos catalizadores. Los resultados obtenidos al cabo de 4 h de reacción se resumen en la Tabla 6.5.

Existen diferencias significativas en el comportamiento de ambos catalizadores. La velocidad de oxidación de la materia orgánica es muy superior con el catalizador calcinado a 300 °C, debido a su mayor capacidad para descomponer el peróxido de hidrógeno (Tabla 6.5). Por otro lado, aunque la lixiviación de la fase activa es prácticamente despreciable en ambos catalizadores, es menor en el calcinado a 450 °C. Como ya se vio anteriormente, la temperatura de calcinación en el intervalo estudiado parece no afectar propiedades texturales de los catalizadores preparados, obteniéndose

valores similares de área superficial y externa, independientemente de la temperatura de calcinación (Tabla 6.4).

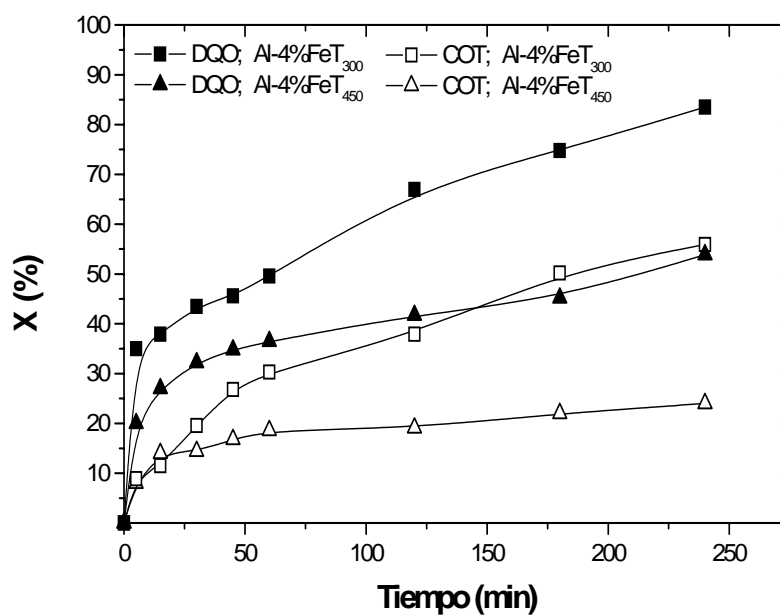


Figura 6.13. Resultados obtenidos con los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ preparados a distintas temperaturas de calcinación ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, [catalizador] = 5.000 mg/L, $T = 85$ °C).

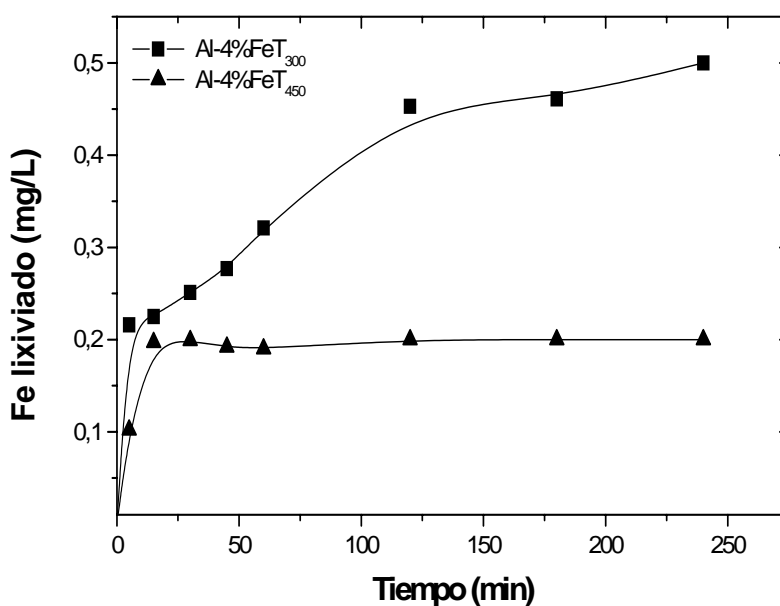


Figura 6.14. Lixiviación de Fe en los ensayos de la Figura 6.13 ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, [catalizador] = 5.000 mg/L, $T = 85$ °C).

Tabla 6.5. Efecto de la temperatura de calcinación en el comportamiento de los catalizadores.

Catalizador	X _{DQO} (%)	X _{COT} (%)	X _{H2O2} (%)	Fe lixiviado (mg/L)	Fe lixiviado (%)
Al-4%FeT ₃₀₀	83,5	55,9	69,5	0,5	0,26
Al-4%FeT ₄₅₀	53,9	24,0	42,7	0,2	0,10

La composición superficial de estos catalizadores se analizó por XPS. En la Tabla 6.6 se recogen los resultados obtenidos. La concentración de Fe en la superficie de los catalizadores resulta similar (en torno a un 4 ó 5%), y muy próxima al valor global obtenido por TXRF (Tabla 6.4). Este hecho sugiere una distribución homogénea del Fe en ambos catalizadores, por lo que el diferente comportamiento observado en cuanto a su actividad no puede atribuirse a diferencias significativas en cuanto a la dispersión de la fase activa. El nitrógeno cuantificado en la superficie de los catalizadores procede de la sal precursora de Fe empleada en su preparación.

Tabla 6.6. Composición superficial y relación Fe_{superficial}/Fe_{global} (Fe_{XPS}/Fe_t) de los catalizadores.

Catalizador	Composición superficial (XPS)				Fe _{XPS} /Fe _t
	O (%)	Al (%)	Fe (%)	N (%)	
Al-4%FeT ₃₀₀	49,96	45,20	4,61	0,22	1,22
Al-4%FeT ₄₅₀	48,96	46,96	3,91	0,17	0,95

Los catalizadores se analizaron mediante espectroscopia Mössbauer con el fin de conocer la naturaleza y la distribución de tamaño de las partículas de hierro. En la Tabla 6.7 se recogen los parámetros más importantes del espectro Mössbauer, a temperatura ambiente (295 K) y a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) para los catalizadores Al-4%FeT₃₀₀ y Al-4%FeT₄₅₀.

Tabla 6.7. Parámetros Mössbauer de los catalizadores.

T (K)	Catalizador	IS* (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	%	Componente espectral
295	Al-4%FeT ₃₀₀	0,32	0,84	-	43	doblete
		0,36	-0,22	49,4	57	distribución de campos**
	Al-4%FeT ₄₅₀	0,32	0,87	-	36	doblete
		0,35	-0,22	49,5	64	distribución de campos**
77	Al-4%FeT ₃₀₀	0,421	0,96	-	33	doblete
		0,469	-0,14	52,5	66	sextete
	Al-4%FeT ₄₅₀	0,420	1,07	-	26	doblete
		0,460	-0,14	52,4	74	sextete

* El desplazamiento isomérico es relativo a α -Fe.

** Valores promedio de la distribución de campos magnéticos hiperfinos.

El espectro a temperatura ambiente de ambos catalizadores (Figura 6.15a) consta de un doblete central y una distribución de campos magnéticos hiperfinos. El valor promedio de campo de dicha distribución ($H \sim 49,5$ T) es típico de partículas pequeñas de hematita (α -Fe₂O₃) (Kündig et al., 1966), inferiores al tamaño bulk, el cual presenta un valor de campo típico de 51,5 T (Greenwood y Gibb, 1971). La existencia de una distribución de campos magnéticos (representada en la Figura 6.15a como probabilidad frente a H (T)) evidencia que el tamaño de partícula de α -Fe₂O₃ no es uniforme. No obstante, a temperatura ambiente, el diámetro de partícula crítico a partir del cual se da una ordenación antiferromagnética en α -Fe₂O₃, y por tanto un espectro Mössbauer de seis líneas, es 13,5 nm (Gruverman y Seidel, 1976). Por debajo de ese valor, el sextete del espectro Mössbauer colapsa en dos líneas, dando lugar a un doblete, característico de nanopartículas con un comportamiento superparamagnético. A bajas temperaturas, sólo las partículas más pequeñas permiten una relajación rápida del campo magnético

efectivo, es decir, sólo aquellas con un diámetro inferior a 5-7,5 nm (Gruverman y Seidel, 1976), permanecen superparamagnéticas. Por esta razón, como se observa en la Tabla 6.7, en los espectros Mössbauer de $\alpha-Fe_2O_3$ a baja temperatura (77 K) disminuye el área atribuible al doblete superparamagnético, en favor del sextete característico de la forma antiferromagnética (Long, 1984).

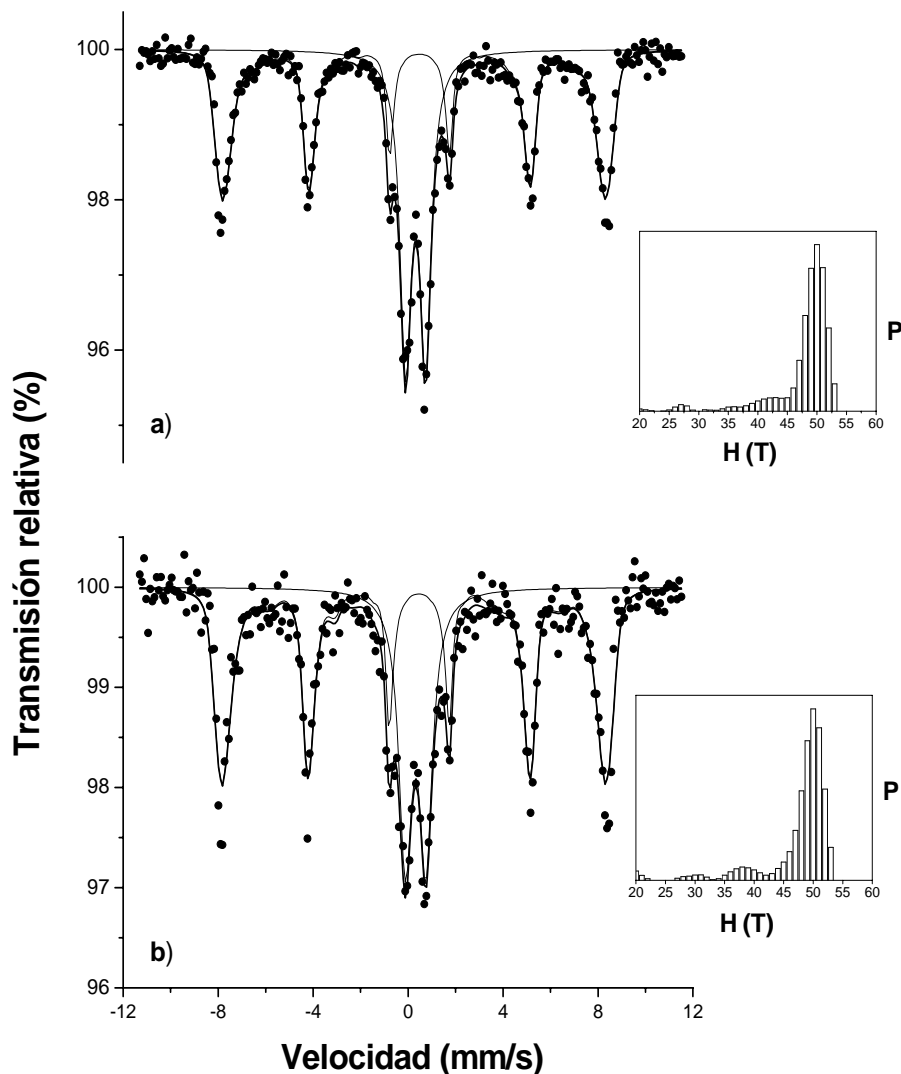


Figura 6.15a. Espectros Mössbauer de los catalizadores a) Al-4%FeT₃₀₀ y b) Al-4%FeT₄₅₀ a temperatura ambiente. También se muestra la distribución de campos magnéticos hiperfinos a temperatura ambiente (rectángulo).

Los espectros Mössbauer a 77 K de los catalizadores preparados, obtenidos para poder definir con mayor precisión el tamaño de partícula, se muestran en la Figura 6.15b. Constan de un doblete central y de un sextete magnético, con unos parámetros Mössbauer (Tabla 6.7) típicos de partículas pequeñas de $\alpha-Fe_2O_3$ (Greenwood y Gibb, 1971). Ambos espectros difieren ligeramente en la intensidad relativa del doblete, presentando el catalizador calcinado a menor temperatura (Al-4%FeT₃₀₀) un mayor porcentaje de nanopartículas de $\alpha-Fe_2O_3$, de diámetro $\leq 5-7,5$ nm (33%), en comparación con el catalizador sometido a una mayor temperatura de calcinación (Al-4%FeT₄₅₀), con un 26%. Este hecho podría justificar el diferente comportamiento observado en cuanto a actividad catalítica en los dos catalizadores (Figura 6.13). La presencia de una mayor proporción de nanopartículas parece ser la responsable de la mayor actividad catalítica observada con el catalizador Al-4%FeT₃₀₀, ya que proporciona una mayor superficie activa para la reacción.

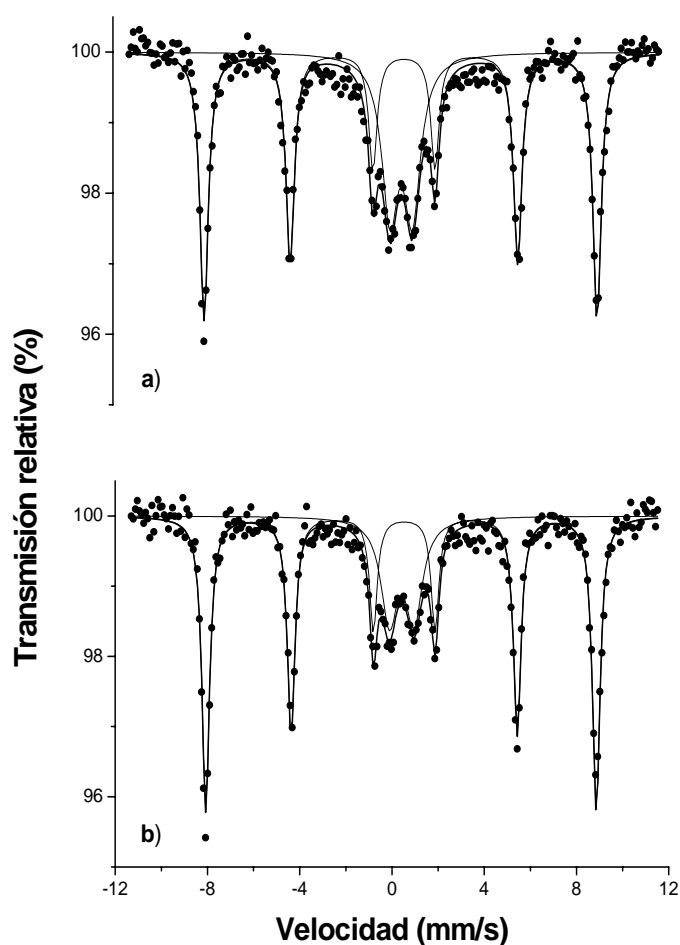


Figura 6.15b. Espectros Mössbauer de los catalizadores a) Al-4%FeT₃₀₀ y b) Al-4%FeT₄₅₀ a 77 K.

No obstante, el tamaño medio de cristalito de $\alpha-Fe_2O_3$, calculado mediante la ecuación de Scherrer, descrita en el capítulo 2.3, es muy similar en los dos catalizadores, situándose en torno a 20 nm.

En base a los mejores resultados de actividad obtenidos con el catalizador Al-4%FeT₃₀₀, cabe seleccionar como temperatura de calcinación 300 °C.

6.4.1.2.- Efecto del contenido en Fe del catalizador

Una vez fijada la temperatura de calcinación en 300 °C, el siguiente paso ha sido estudiar cómo afecta el contenido en fase activa del catalizador. Para ello, se han comparado los resultados obtenidos con los catalizadores Al-4%FeT₃₀₀ y Al-8%FeT₃₀₀, con un 4 y 8% de Fe, respectivamente. Las Figuras 6.16 y 6.17 muestran los resultados obtenidos y la Tabla 6.8 resume los valores al cabo de 4 h de reacción.

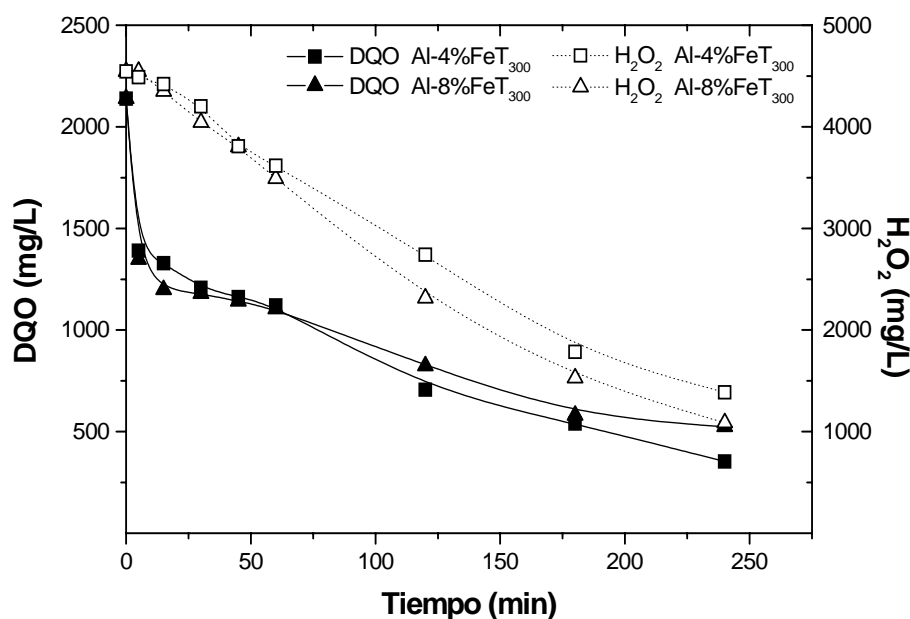


Figura 6.16. Evolución de la DQO y la concentración de H₂O₂ en función del contenido en Fe en el catalizador (DQO₀ = 2.138 mg/L, COT₀ = 622 mg/L, [H₂O₂]₀ = 4.544 mg/L, [catalizador] = 5.000 mg/L, T = 85 °C).

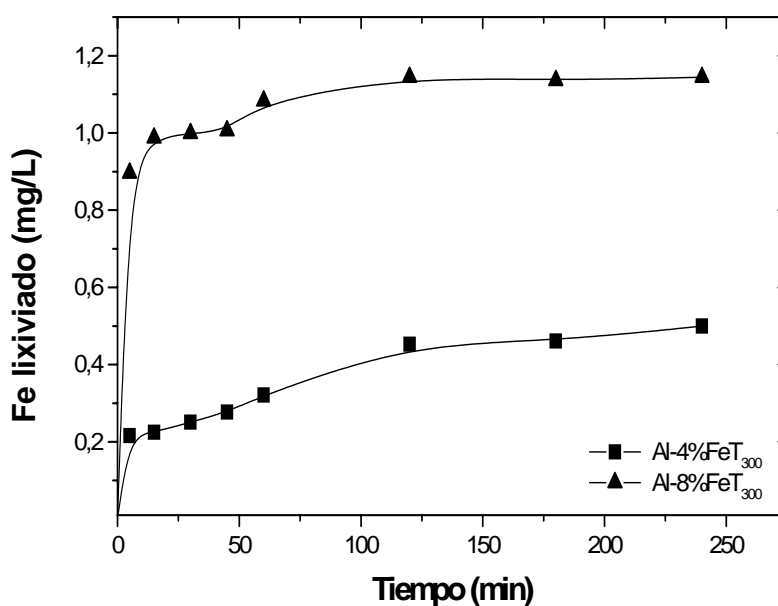


Figura 6.17. Lixiviación de Fe en los experimentos de la Figura 6.16.

Tabla 6.8. Resultados de los experimentos de la Figura 6.16 al cabo de 4 h de reacción.

Catalizador	X _{DQO} (%)	X _{COT} (%)	X _{H₂O₂} (%)	Fe lixiviado (mg/L)
Al-4%FeT ₃₀₀	83,5	55,9	69,5	0,5
Al-8%FeT ₃₀₀	75,5	52,0	76,1	1,1

Un contenido en Fe en el catalizador superior al 4% en peso no mejora los resultados obtenidos en la oxidación de la materia orgánica. Además, la lixiviación de Fe es similar, y prácticamente despreciable, en ambos catalizadores (inferior a un 0,3%). La dispersión de la fase activa sobre la superficie de la alúmina puede verse modificada en función de la cantidad de Fe introducida, creándose agregados que no contribuyen a aumentar la actividad catalítica (Figura 6.18). En la Figura 6.19 se comparan las micrografías obtenidas por SEM de ambos catalizadores. En el catalizador con un 8% de fase activa se observa que el Fe forma agregados sobre la superficie de la alúmina, apreciándose una mejor dispersión en el catalizador Al-4%FeT₃₀₀.

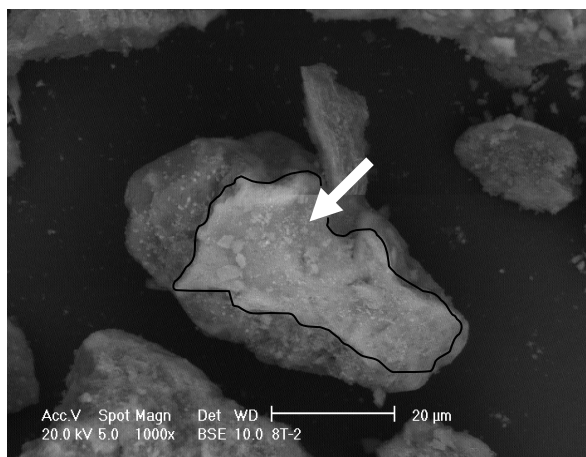


Figura 6.18. Micrografía obtenida por SEM del catalizador Al-8%FeT₃₀₀. El agregado de α -Fe₂O₃ es la mancha blanquecina señalada con una flecha.

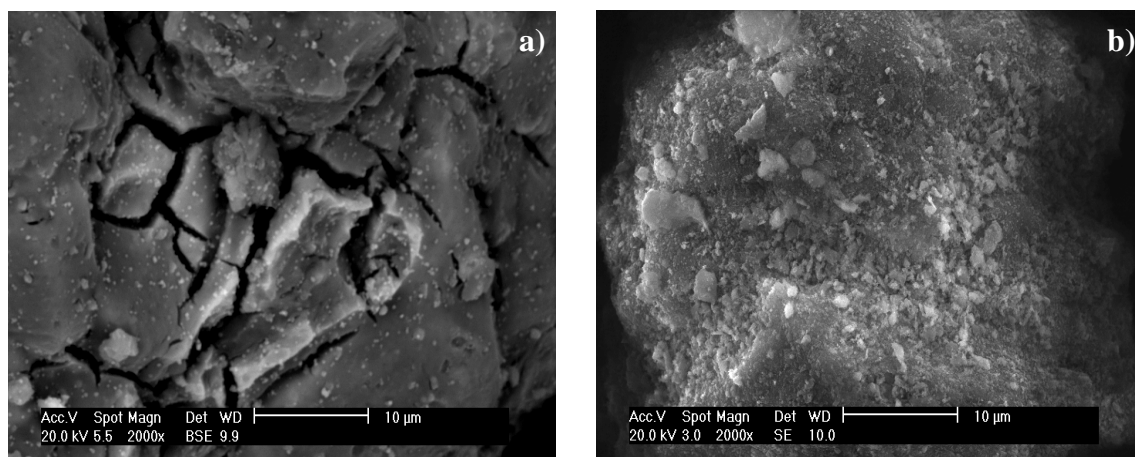


Figura 6.19. Micrografías obtenidas por SEM de los catalizadores Al-4%FeT₃₀₀ (a) y Al-8%FeT₃₀₀ (b).

Como se vio anteriormente, las propiedades texturales de los catalizadores preparados apenas varían con el contenido en fase activa (Tabla 6.4), si bien el área BET es ligeramente inferior en el catalizador con mayor contenido en hierro (Al-8%FeT₃₀₀), ya que, como ya se ha comentado, la deposición de óxidos de hierro en sólidos porosos, en general disminuye el área BET (Oliveira et al., 2002).

La estructura cristalina tampoco se ve afectada por el contenido en Fe de los catalizadores (Figura 6.20). No obstante, un mayor contenido en fase activa da lugar a una mayor intensidad del pico de $\alpha-Fe_2O_3$ (señalado como Fe en el difractograma).

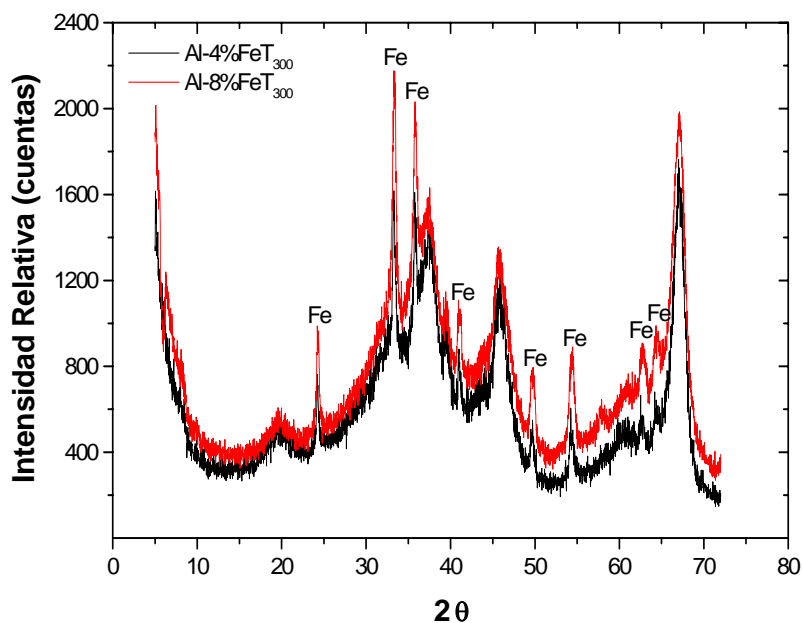


Figura 6.20. Difractogramas de Rayos X de los catalizadores Al-4%FeT₃₀₀ y Al-8%FeT₃₀₀.

Sin embargo, la composición superficial de estos catalizadores analizada por XPS muestra algunas diferencias, como puede verse en la Tabla 6.9. La concentración de Fe en la superficie del catalizador es mayor en el Al-8%FeT₃₀₀ (en torno a un 15%, frente a un 5% en el Al-4%FeT₃₀₀), lo que sugiere una distribución menos homogénea de la fase activa. Esto podría justificar que concentraciones de Fe en peso superiores al 4% no mejoren la actividad catalítica de los catalizadores preparados. Por ello, se ha seleccionado el catalizador Al-4%FeT₃₀₀, con un 4% de fase activa, para evaluar la influencia del resto de las variables de operación.

Tabla 6.9. Composición superficial y relación Fe_{XPS}/Fe_t de los catalizadores.

Catalizador	Composición superficial (XPS)				Fe_{XPS}/Fe_t
	O (%)	Al (%)	Fe (%)	N (%)	
Al-4%FeT ₃₀₀	49,96	45,20	4,61	0,22	1,22
Al-8%FeT ₃₀₀	47,22	37,83	14,77	0,17	1,90

6.4.2.- Optimización de las condiciones de operación

Se analiza en esta sección el efecto de la temperatura y de la concentración de catalizador sobre la eficacia del proceso de oxidación.

6.4.2.1.- Efecto de la temperatura de operación

Se han realizado experimentos a tres temperaturas, 55, 70 y 85 °C, con el catalizador Al-4%FeT₃₀₀. Los resultados se muestran en la Figura 6.21, y la Tabla 6.10 recoge los valores obtenidos al cabo de 4 h de reacción.

Los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ necesitan temperaturas de operación por encima de las normalmente empleadas en el proceso Fenton, para conseguir niveles significativos de oxidación de la materia orgánica. Al aumentar la temperatura, aumenta significativamente la velocidad de reacción, observándose también un ligero incremento de la lixiviación de Fe (Tabla 6.10). La velocidad de oxidación y la disminución de DQO dependen en gran medida de la concentración de radicales $HO\cdot$ formados, la cual normalmente aumenta con la temperatura de operación. Sin embargo, temperaturas muy elevadas podrían favorecer la descomposición térmica del H_2O_2 a O_2 . Por tanto, la velocidad y extensión de la oxidación de la materia orgánica van a depender del balance entre ambas vías de descomposición de H_2O_2 . Liou et al. (2005) obtuvieron conclusiones similares en la oxidación de fenol con catalizadores de Fe(III) soportado sobre resinas de intercambio catiónico, empleando H_2O_2 como oxidante. En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo, parece que la velocidad de formación de radicales $HO\cdot$ supera a la de descomposición térmica del H_2O_2 en el intervalo de

temperaturas estudiado. Se ha seleccionado, por tanto, una temperatura de 85 °C para llevar a cabo el resto de experimentos de este estudio.

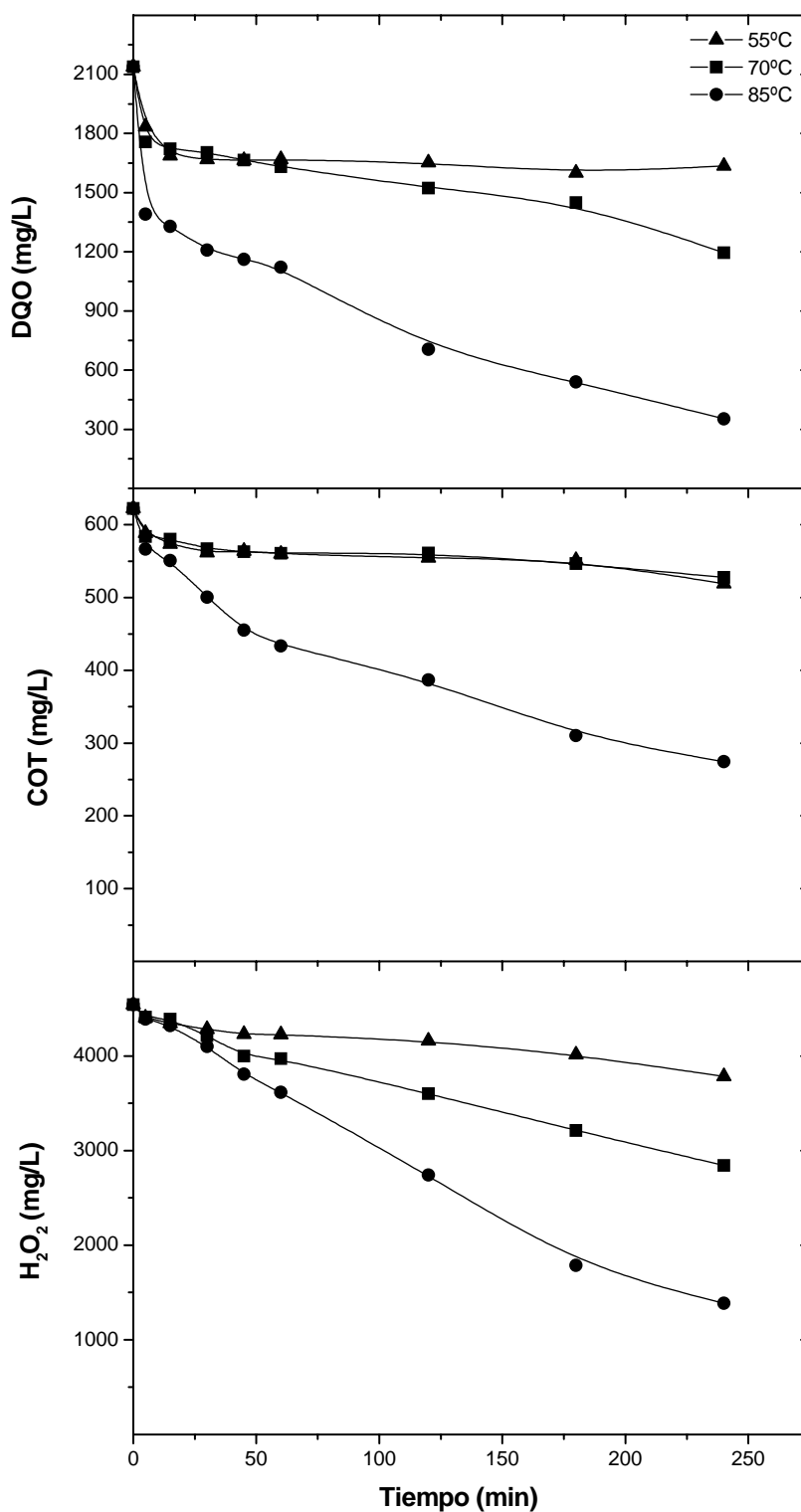


Figura 6.21. Efecto de la temperatura de operación sobre la actividad del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L).

Tabla 6.10. Resultados de los experimentos de la Figura 6.21, al cabo de 4 h de reacción.

Temperatura (°C)	X_{DQO} (%)	X_{COT} (%)	$X_{H_2O_2}$ (%)	Fe lixiviado (mg/L)	Fe lixiviado (%)
55	23,6	16,6	12,3	0,1	0,05
70	44,1	15,2	37,4	0,3	0,16
85	83,5	55,9	69,5	0,5	0,26

6.4.2.2.- Efecto de la concentración de catalizador

Se han realizado experimentos con cuatro dosis diferentes del catalizador Al-4%FeT₃₀₀, comprendidas entre 1,25 y 10 g/L. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.22, y en la Tabla 6.11 se resumen los valores alcanzados al cabo de 4 h de reacción.

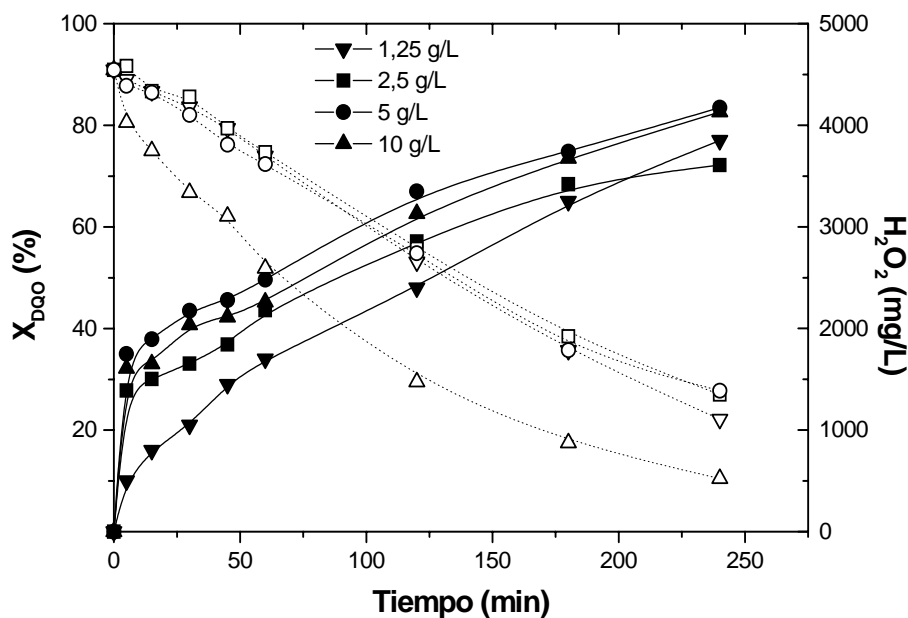
**Figura 6.22.** Resultados obtenidos con distintas concentraciones del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $T = 85$ °C).

Tabla 6.11. Resultados de los experimentos de la Figura 6.22 al cabo de 4 h de reacción.

Concentración (g/L)	X _{DQO} (%)	X _{COT} (%)	X _{H2O2} (%)
1,25	77,0	51,6	75,7
2,5	72,2	56,6	70,3
5,0	83,5	55,9	69,5
10	82,6	55,8	88,5

La velocidad de oxidación de la DQO aumenta con la concentración de catalizador empleada (Figura 6.22), si bien no se aprecian diferencias significativas en el grado de mineralización (reducción de COT) tras 4 h de reacción (Tabla 6.11). El incremento relativo de la velocidad de desaparición de DQO decrece al aumentar la dosis de catalizador, debido a un aprovechamiento menos eficaz de los radicales HO· formados por descomposición del H₂O₂ sobre los centros activos. Altas concentraciones de HO· favorecen las reacciones de desaparición de los mismos por vías diferentes a la oxidación de la materia orgánica.

En base a los resultados obtenidos, una concentración del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ no superior a 5 g/L parece un valor recomendable, y será el empleado en los siguientes estudios de actividad catalítica. Aunque la diferencia en cuanto a conversión de materia orgánica con respecto a la obtenida con dosis inferiores no es significativa al cabo de 4 h de reacción, sí permite mejorar sensiblemente los resultados a tiempos cortos. Esta dosis supone una concentración de Fe en el sistema igual a la seleccionada como óptima para el proceso homogéneo (200 mg/L).

6.4.3.- Estabilidad del catalizador

Una vez establecidas las condiciones de operación seleccionadas como óptimas ([Al-4%FeT₃₀₀] = 5.000 mg/L, [H₂O₂]₀ : estequiométrica, T = 85 °C), se llevó a cabo un estudio de la estabilidad del catalizador. Para ello, se reutilizó tres veces consecutivas el catalizador Al-4%FeT₃₀₀ en ensayos en discontinuo, empleando las condiciones de

operación anteriormente indicadas. La evolución de la DQO y de la concentración de H_2O_2 se muestra en la Figura 6.23. Los resultados obtenidos tras 4 h de reacción se resumen en la Tabla 6.12.

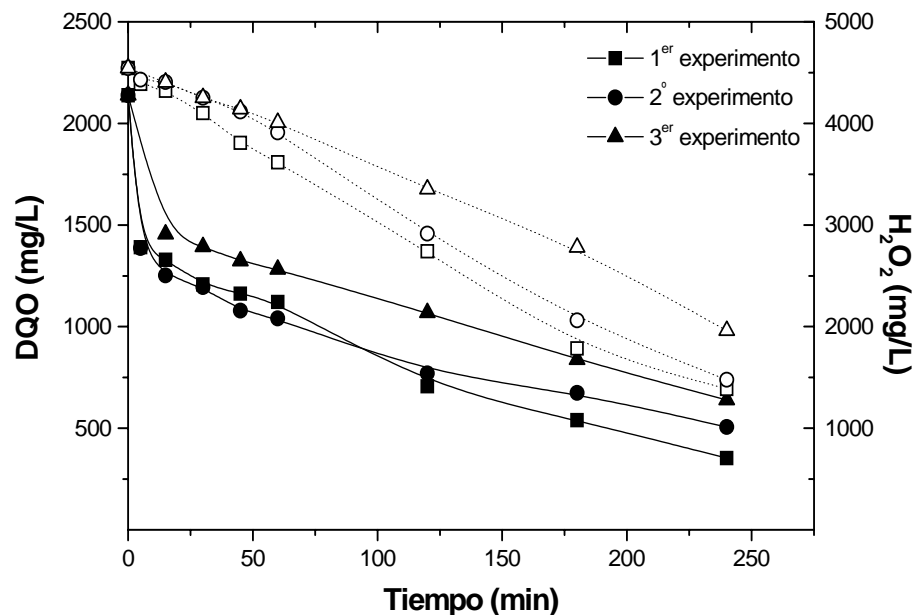


Figura 6.23. Evolución de la concentración de DQO (—) y de H_2O_2 (.....) en tres ciclos de uso sucesivos del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_o = 5.000$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $T = 85$ C).

La eficiencia en la eliminación de la materia orgánica presente en las aguas residuales disminuye ligeramente de un ciclo a otro, reduciéndose las conversiones de DQO y COT, entre el primer y tercer ensayo, en torno a un 16 y un 14%, respectivamente (Tabla 6.12). Este hecho es consistente con una menor descomposición del H_2O_2 , la cual podría estar justificada, en parte, por la pérdida de Fe que tiene lugar por lixiviación tras cada reutilización, aunque ésta se mantiene siempre en niveles muy bajos (Tabla 6.13). Además, los resultados del análisis elemental (Tabla 6.14) muestran un ligero aumento del contenido en C y S del catalizador con el uso, lo que sugiere que una posible causa de la pérdida de actividad del catalizador podría ser la acumulación de algunas especies sobre la superficie del mismo, que bloquearían centros activos. Los resultados de Liu y Sun (2007) en la oxidación húmeda catalítica de un colorante azoderivado con catalizadores de $Fe_2O_3-CeO_2-TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ apuntan también en esta dirección. Melero et al. (2007) también concluyeron, en el tratamiento de fenol

mediante oxidación húmeda catalítica con H₂O₂, que la presencia de compuestos orgánicos residuales adsorbidos en la superficie de los catalizadores de Fe₂O₃/SBA-15 tiene un efecto negativo en cuanto a sus posibilidades de reutilización sucesiva.

Tabla 6.12. Resultados de los experimentos de la Figura 6.23 al cabo de 4 h de reacción.

Experimento	X _{DQO} (%)	X _{COT} (%)	X _{H₂O₂} (%)
1 ^{er} experimento	83,5	55,9	69,5
2 ^o experimento	76,3	53,5	67,5
3 ^{er} experimento	70,1	48,0	56,9

Tabla 6.13. Contenido en Fe, analizado por TXRF, del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ y Fe lixiviado en los tres ensayos sucesivos realizados en discontinuo.

Catalizador	Fe _{TXRF} (%)	Fe lixiviado (mg/L)	Fe lixiviado (%)
Fresco	3,79	-	-
Usado 1 vez	3,76	0,5	0,26
Usado 2 veces	3,41	0,6	0,35
Usado 3 veces	3,05	0,8	0,52

Tabla 6.14. Análisis elemental del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ fresco y usado en los tres ensayos sucesivos realizados en discontinuo.

Catalizador	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Fresco	0,00	0,77	0,51	0,00
Usado 1 vez	0,26	0,85	0,06	0,50
Usado 2 veces	0,48	0,84	0,08	0,47
Usado 3 veces	1,03	0,86	0,08	0,54

En la Figura 6.24 se comparan los difractogramas de Rayos X obtenidos con el catalizador $Al-4\%FeT_{300}$, fresco y tras ser reutilizado tres veces en experimentos sucesivos. Se observa la aparición de un pico nuevo a un ángulo 2θ de 18° , que desapareció al calcinar el catalizador usado a $550^\circ C$ (Figura 6.25). Estas observaciones apoyan la hipótesis de una posible deposición de algún polímero orgánico sobre la superficie del catalizador, que reduciría la actividad del mismo con el tiempo de uso. No obstante, la superficie específica del catalizador no experimentó variaciones significativas tras su empleo en el proceso de oxidación estudiado, incluso después de las tres aplicaciones sucesivas.

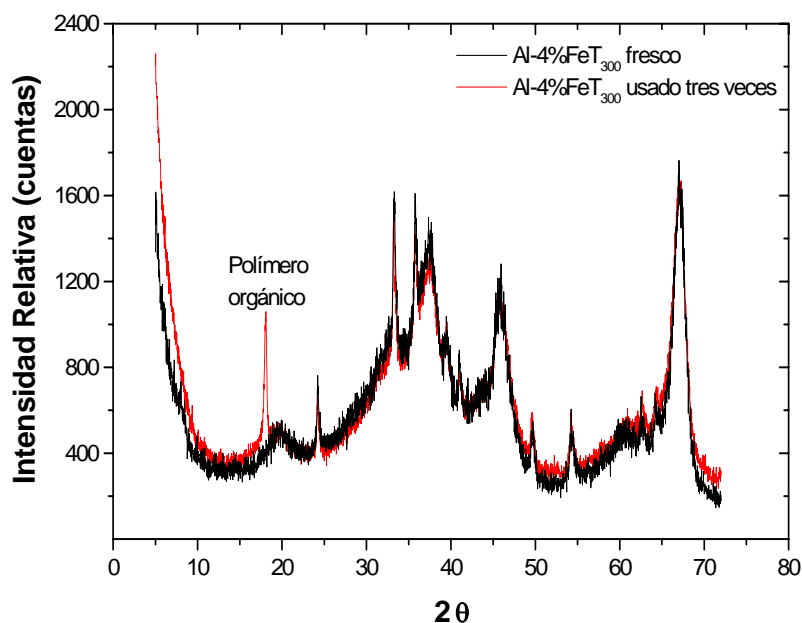


Figura 6.24. Difractogramas de Rayos X del catalizador $Al-4\%FeT_{300}$, fresco y después de usado en tres experimentos sucesivos.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la morfología superficial del catalizador $Al-4\%FeT_{300}$ usado en tres experimentos sucesivos en discontinuo se muestra en la Figura 6.26. Como puede observarse, el catalizador usado muestra una superficie más irregular, probablemente debida, en buena parte, a erosión mecánica.

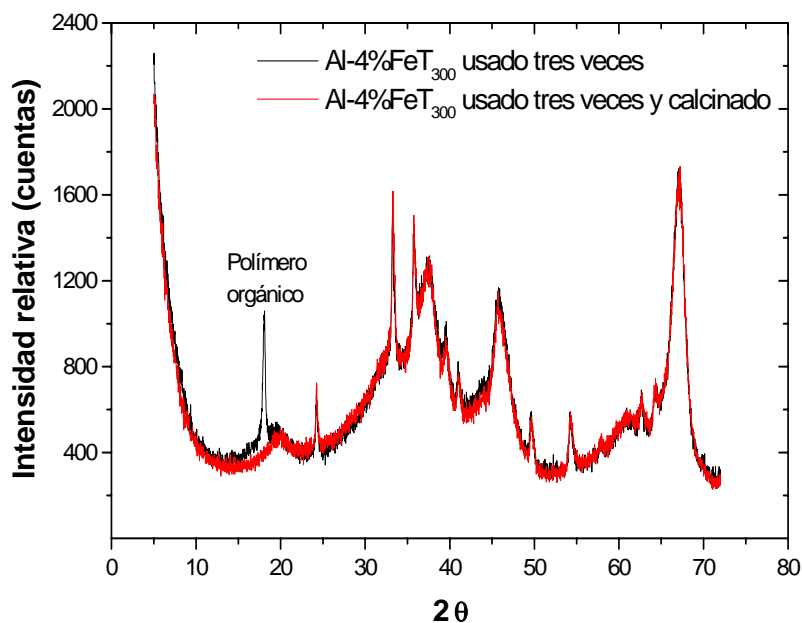


Figura 6.25. Difractogramas de Rayos X del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ después de usado en tres ensayos sucesivos, con y sin un tratamiento de calcinación posterior.

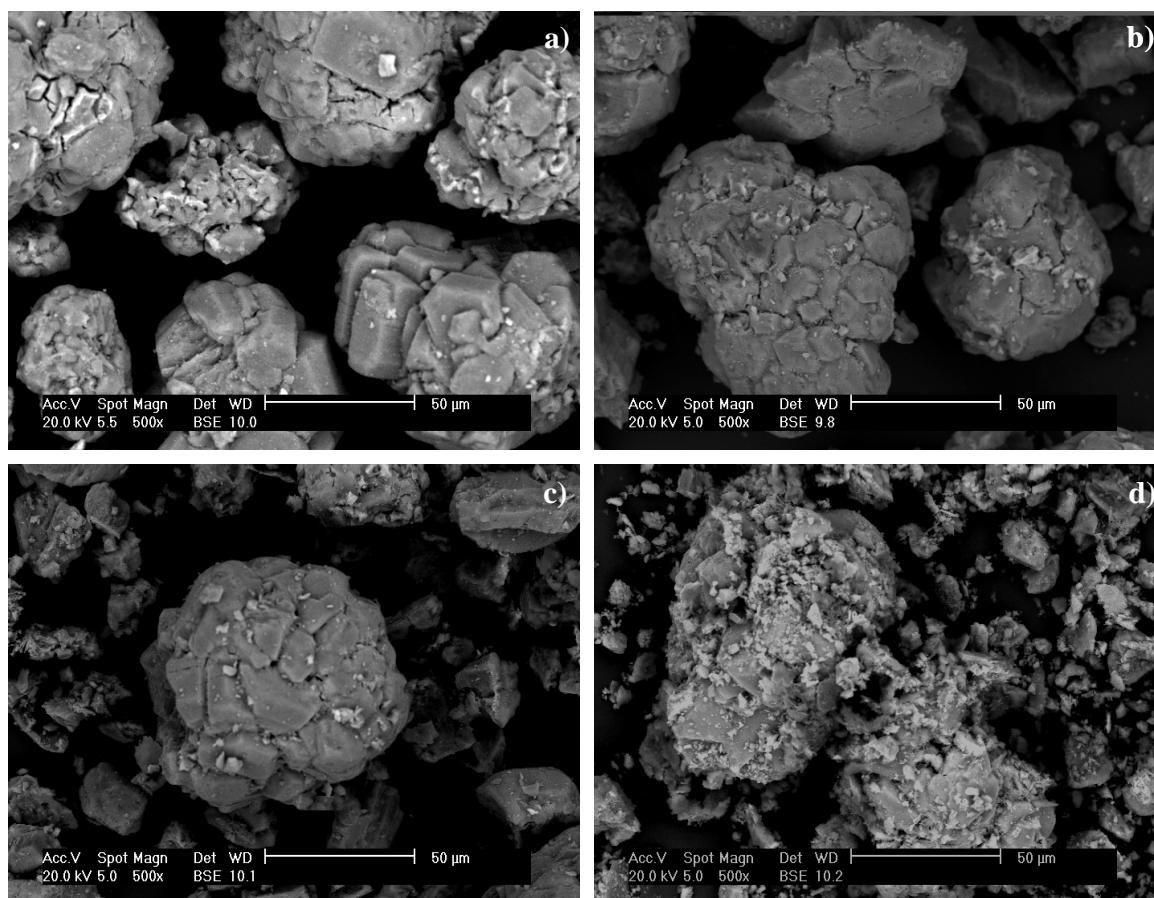


Figura 6.26. Micrografías obtenidas por SEM del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ fresco (a), usado una vez (b), usado dos veces (c) y usado tres veces (d).

En la Figura 6.27 se muestran los espectros Mössbauer a 77 K del catalizador Al-4%FeT₃₀₀, fresco y después de usado tres veces. Los parámetros Mössbauer más importantes se resumen en la Tabla 6.15. En general no se observan grandes diferencias entre el catalizador fresco y el usado. Los espectros Mössbauer de ambos catalizadores constan de un doblete central y de un sextete magnético, con unos parámetros Mössbauer (Tabla 6.15) típicos de partículas pequeñas de $\alpha-Fe_2O_3$, inferiores al tamaño bulk (Greenwood y Gibb, 1971). No obstante, se observa una ligera diferencia en el porcentaje de nanopartículas de $\alpha-Fe_2O_3$ de diámetro $\leq 5-7,5$ nm, siendo ligeramente inferior en el catalizador reutilizado tres veces (27% frente a un 33% en el catalizador fresco). Es posible que las partículas de hematita se hayan agregado como consecuencia del uso prolongado del catalizador a 85 °C, formando partículas con un tamaño de cristalito mayor. Este hecho podría justificar la ligera pérdida de actividad observada en el catalizador usado, ya que un mayor tamaño de cristalito proporciona una menor superficie de fase activa para la reacción.

No obstante, la actividad del catalizador se mantiene razonablemente alta después de tres aplicaciones sucesivas, alcanzando un 70 y un 48% de conversión de DQO y COT, respectivamente (Tabla 6.12). Por tanto, puede afirmarse que los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ preparados muestran una buena actividad y estabilidad en el tratamiento de oxidación con H_2O_2 de las aguas residuales ensayadas.

6.5.- EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE $Fe/\gamma-Al_2O_3$ EN CONTINUO

Una vez estudiado el sistema $Fe/\gamma-Al_2O_3/H_2O_2$ en ensayos en discontinuo, se investigó el comportamiento del catalizador en experimentos en continuo. En primer lugar, se analizó la estabilidad del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ y, posteriormente, se llevaron a cabo diferentes ensayos de actividad, variando algunas condiciones de operación, como la temperatura y las concentraciones de catalizador y de H_2O_2 , con el fin de validar los intervalos seleccionados como óptimos en los ensayos en discontinuo. El tiempo espacial se ha variado en el intervalo entre 1,2 y 9,4 $kg_{cat}.h/kg_{DQO}$.

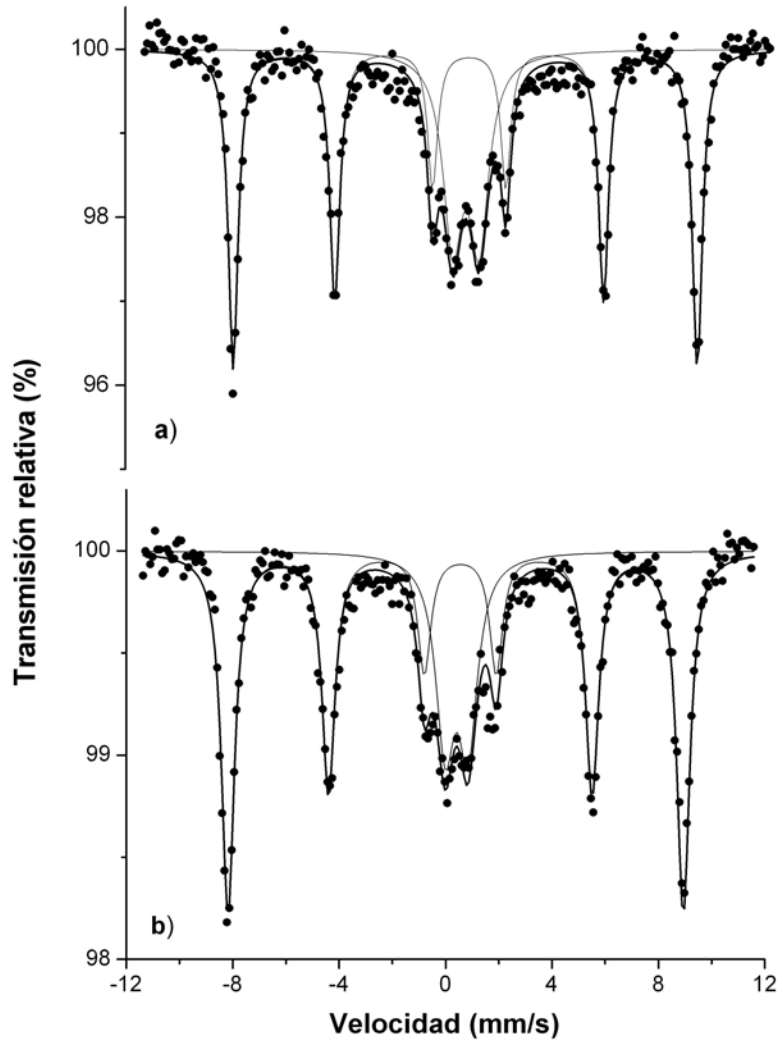


Figura 6.27. Espectros Mössbauer a 77 K del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ fresco (a) y después de usado tres veces (b).

Tabla 6.15. Parámetros Mössbauer de los catalizadores de la Figura 6.27.

T (K)	Catalizador	IS* (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	%	Componente espectral
77	Fresco	0,421	0,96	-	33	doblete
		0,469	-0,14	52,5	66	sextete
	Usado	0,410	0,86	-	27	doblete
		0,467	-0,17	53,0	73	sextete

* El desplazamiento isomérico es relativo a α -Fe.

6.5.1.- Estabilidad del catalizador

En primera instancia se estudió la descomposición del H_2O_2 mediante los catalizadores ensayados, en ausencia de materia orgánica. La Figura 6.28 muestra los resultados obtenidos, que revelan que estos catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ descomponen eficazmente el peróxido de hidrógeno, alcanzando conversiones, a 85 °C, en torno al 60 y 81%, para tiempos espaciales de 2,3 y 9,4 $kg_{cat}.h/kg_{DQO}$, respectivamente.

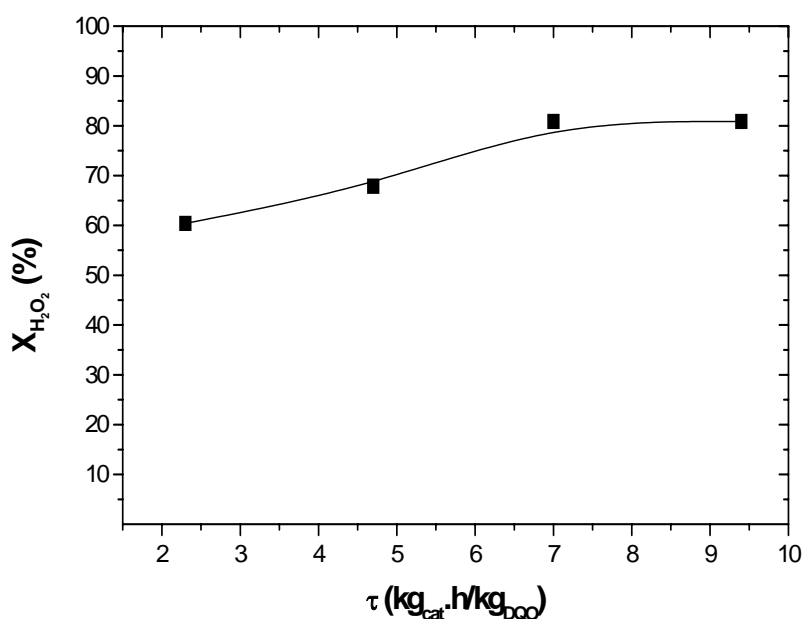


Figura 6.28. Descomposición del H_2O_2 en continuo ($[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L, $T = 85$ °C).

Con el fin de evaluar la estabilidad de los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ en continuo se realizó un ensayo de vida de 100 h, a 85 °C, con 5.000 mg/L del catalizador $Al-4\%FeT_{300}$, empleando una concentración de H_2O_2 estequiométrica con respecto a la DQO de partida del agua residual y un tiempo espacial de 9,4 $kg_{cat}.h/kg_{DQO}$. Las conversiones de DQO, COT y H_2O_2 se muestran en la Figura 6.29, y la evolución de Fe lixiviado en la Figura 6.30.

Los catalizadores de $Fe/\gamma-Al_2O_3$ preparados muestran una gran estabilidad en la oxidación de la materia orgánica presente en las aguas residuales ensayadas, ya que su

actividad no se ve prácticamente alterada tras 100 h de uso. Así, en las condiciones de operación empleadas, se alcanzaron unos niveles estables de conversión en torno al 82, 60 y 52%, para la DQO, COT y H₂O₂, respectivamente.

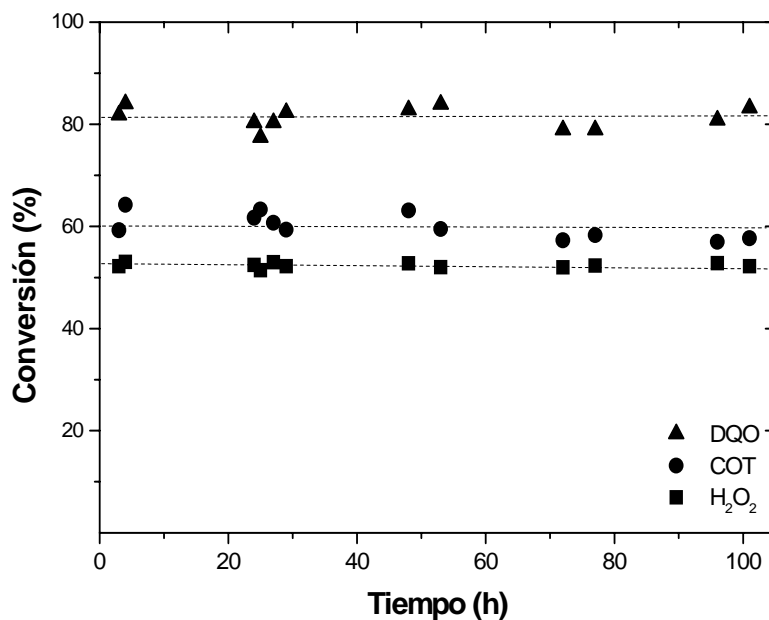


Figura 6.29. Conversiones de DQO, COT y H₂O₂ en un ensayo de larga duración ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 4.544$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L, $T = 85$ °C, $\tau = 9,4$ kg_{cat}.h/kg_{DQO}).

La cantidad de Fe que se lixivia del catalizador se mantiene prácticamente constante durante el ensayo, en torno a 0,2 mg/L, lo que al cabo de las 100 h de operación supone un total de 2,6 mg, cantidad que representa el 3% del Fe inicialmente presente en el catalizador. Este valor es muy bajo en comparación con otros catalizadores ensayados, como los de Fe/CA (Zazo et al., 2006). Estos autores observaron, en periodos de tiempo relativamente cortos (20-25 h), una alta pérdida de actividad en la oxidación de fenol en continuo, con H₂O₂, alcanzando la pérdida de Fe del catalizador hasta un 50% al cabo de 170 h de operación.

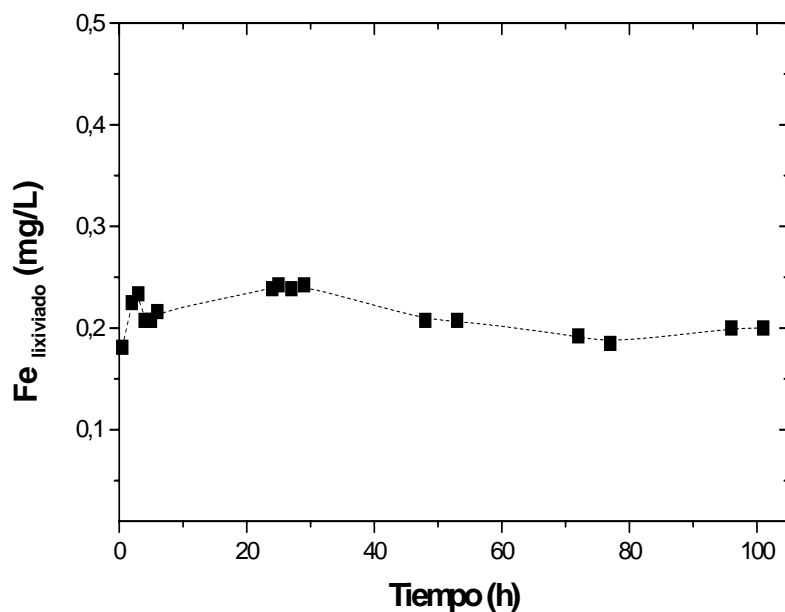


Figura 6.30. Evolución de Fe en disolución en el ensayo de la Figura 6.29 ($DQO_o = 2.138$ mg/L, $COT_o = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_o = 4.544$ mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_o = 5.000$ mg/L, $T = 85$ °C, $\tau = 9,4$ $kg_{cat}\cdot h/kg_{DQO}$).

El estudio mediante SEM de la morfología superficial del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ usado durante 100 h en continuo se muestra en la Figura 6.31. Como puede observarse, la superficie del catalizador muestra un aspecto sustancialmente diferente, probablemente debido en gran parte a erosión mecánica, lo que, como se ha visto, no afecta a su actividad en el proceso estudiado. Por otro lado, los resultados del análisis elemental (Tabla 6.16) muestran un ligero aumento de C y S en el catalizador usado, al igual que se observó en el proceso discontinuo, probablemente debido a la deposición de intermedios orgánicos de reacción (Zazo et al., 2006). Asimismo, en el difractograma de Rayos X del catalizador usado (Figura 6.32) se observa también ahora un pico a un ángulo 2θ de aproximadamente 18° , que posiblemente corresponde a un polímero orgánico. No obstante, esta pequeña deposición sobre el catalizador no parece suponer un bloqueo de centros activos en una proporción que suponga una disminución significativa de la actividad.

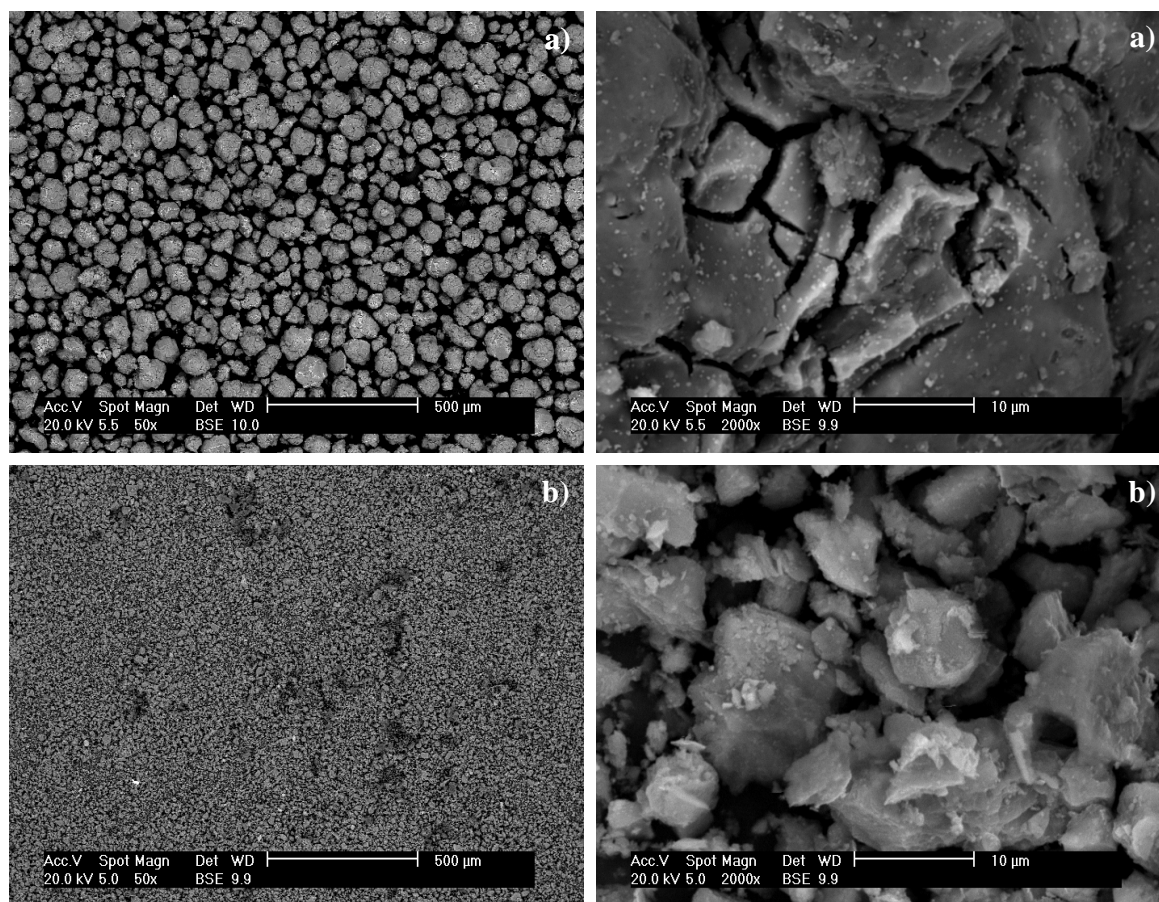


Figura 6.31. Micrografías obtenidas por SEM a diferentes aumentos del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ fresco (a) y tras 100 h de reacción en continuo (b).

Tabla 6.16. Análisis elemental del catalizador Al-4%FeT₃₀₀, fresco y tras ser usado 100 h en el proceso continuo.

Catalizador	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Fresco	0,00	0,77	0,51	0,00
Usado 100 h	0,92	0,86	0,06	0,61

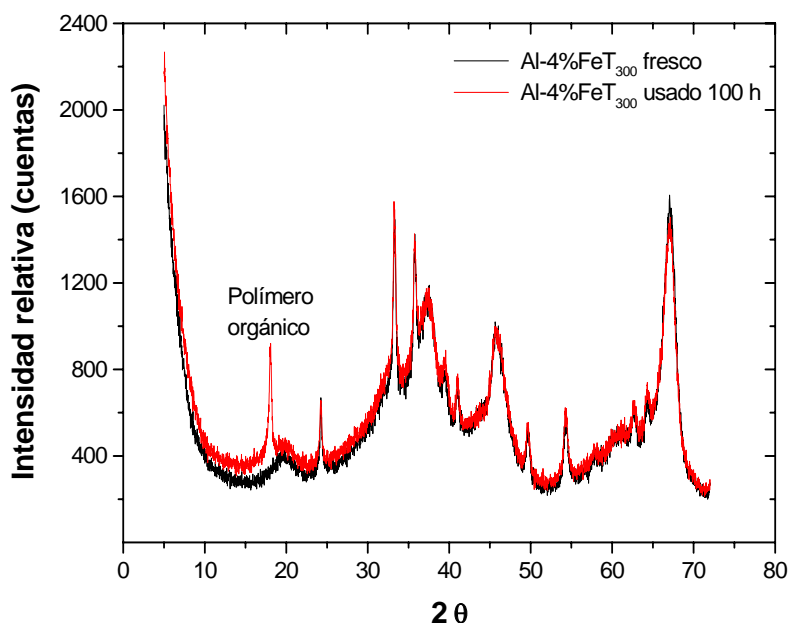


Figura 6.32. Difractogramas de Rayos X del catalizador Al-4%FeT₃₀₀, fresco y usado 100 h en continuo.

6.5.2.- Análisis de las condiciones de operación

6.5.2.1.- Concentración de catalizador

Para evaluar la influencia de la concentración de catalizador en el proceso continuo, se llevaron a cabo experimentos empleando 2,5 y 5 g/L del catalizador Al-4%FeT₃₀₀. En todos los casos se utilizó la cantidad de H₂O₂ estequiométrica con respecto a la DQO del agua de entrada (N4). En la Tabla 6.17 se resumen las conversiones alcanzadas a distintos tiempos espaciales.

La descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta con la dosis de catalizador, para todos los tiempos espaciales, debido a la existencia de una mayor concentración de centros activos. A diferencia de lo que ocurría en discontinuo, las conversiones de DQO y COT aumentan significativamente al emplear una mayor concentración de catalizador. Este hecho puede explicarse porque en el proceso continuo, a pesar de alcanzar una menor descomposición del H₂O₂, se consigue mantener una concentración elevada y constante de radicales HO· en el medio de reacción.

Tabla 6.17. Efecto del tiempo espacial y de la concentración de catalizador (Al-4%FeT₃₀₀) en la conversión de DQO, COT y H₂O₂ (DQO₀ = 2.138 mg/L, COT₀ = 622 mg/L, [H₂O₂]₀ = 4.544 mg/L, T = 85 °C).

Concentración de catalizador (g/L)	τ (kg _{cat} .h/kg _{DQO})	X _{DQO} (%)	X _{COT} (%)	X _{H₂O₂} (%)
2,5	1,2	43,7	21,9	38,4
	2,3	55,2	29,8	40,8
	3,5	69,0	39,7	47,3
	4,7	74,7	50,2	50,9
5,0	2,3	64,4	44,9	51,3
	4,7	74,7	49,5	52,0
	7,0	79,3	57,0	53,0
	9,4	82,8	58,6	52,2

A partir de estos resultados se seleccionó una concentración de 5 g/L del catalizador Al-4%FeT₃₀₀ para analizar el efecto de las restantes variables.

6.5.2.2.- Temperatura

Se llevaron a cabo ensayos con el catalizador Al-4%FeT₃₀₀ a tres temperaturas diferentes (50, 70 y 85 °C), variando el tiempo espacial entre 2,3 y 9,4 kg_{cat}.h/kg_{DQO}. En todos los casos se empleó una concentración de H₂O₂ estequiométrica con respecto a la DQO de partida y, como se ha indicado anteriormente, una concentración de catalizador de 5 g/L.

En la Figura 6.33 se muestra la evolución de la conversión de DQO, COT y H₂O₂ para distintos tiempos espaciales, a cada una de las temperaturas ensayadas. Dichas conversiones aumentan con el tiempo espacial y con la temperatura de operación, ya que ésta favorece la velocidad de degradación de la materia orgánica, al

propiciar la formación de una mayor concentración de radicales $HO\cdot$ a partir de la descomposición del H_2O_2 . Así, a 70 °C se consigue eliminar un 75% de la DQO empleando un tiempo espacial de 9,4 $kg_{cat}\cdot h/kg_{DQO}$, mientras que esa misma reducción se consigue con un tiempo espacial de 4,7 $kg_{cat}\cdot h/kg_{DQO}$ si se eleva la temperatura a 85 °C. Aunque a 70 °C se consigue ya una disminución de la carga orgánica que permite cumplir con los límites de vertido para aguas residuales industriales en la Comunidad de Madrid, en relación a la DQO (Ley 10/1993), se seleccionó una temperatura de operación de 85 °C para analizar la influencia de la concentración de H_2O_2 sobre el proceso estudiado.

6.5.2.3.- Concentración de H_2O_2

Debido a que no se consume todo el peróxido de hidrógeno en las condiciones de operación empleadas (Tabla 6.23), y teniendo en cuenta que el elevado coste de este reactivo es una de las principales limitaciones de este proceso, conviene analizar la eficacia del mismo con dosis más bajas de H_2O_2 . Para ello, se llevaron a cabo experimentos utilizando la mitad de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , referida a la DQO de partida. En la Figura 6.34 se muestran los resultados obtenidos, y en la Tabla 6.18 se resumen las conversiones alcanzadas a distintos tiempos espaciales.

El empleo de dosis de peróxido de hidrógeno inferiores a la cantidad teórica estequiométrica supone una ligera disminución de la eficiencia en la oxidación de la materia orgánica, pero de esta forma se consume prácticamente por completo el reactivo (Tabla 6.18). Por tanto, la elección de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno debe realizarse en función del grado de depuración legalmente exigido. Para una DQO media de partida de 3.000 mg/L, es suficiente el empleo de dosis de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica, para cumplir los límites de vertido que establece la Ley 10/1993 para la Comunidad de Madrid, ya que se obtienen conversiones de DQO superiores al 50%. Además, no existe apenas H_2O_2 residual, no siendo necesarios, por tanto, tratamientos posteriores para su eliminación, con el consiguiente ahorro.

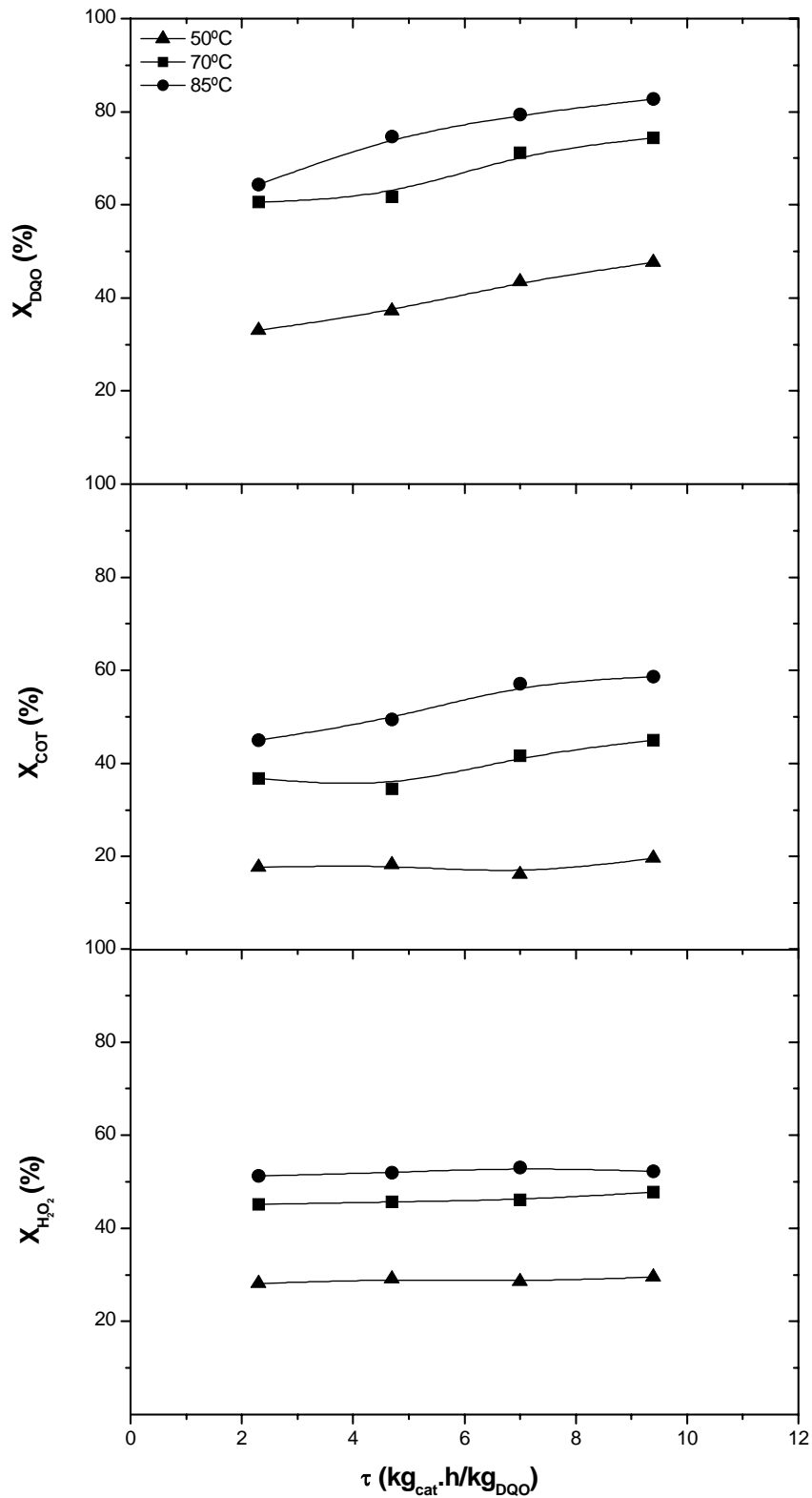


Figura 6.33. Efecto del tiempo espacial y la temperatura en la conversión de DQO, COT y H₂O₂ (DQO₀ = 2.138 mg/L, COT₀ = 622 mg/L, [H₂O₂]₀ = 4.544 mg/L, [Al-4%FeT₃₀₀]₀ = 5.000 mg/L).

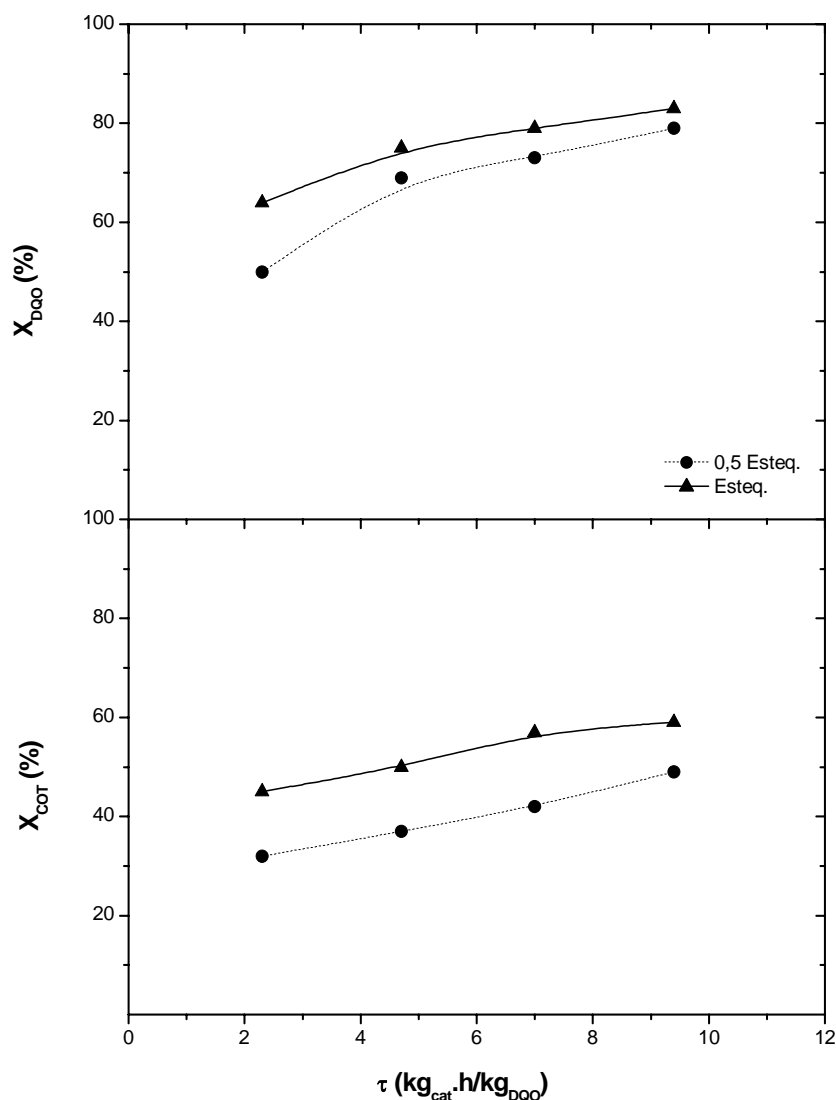


Figura 6.34. Evolución de la DQO y el COT en continuo con diferentes dosis de H_2O_2 ($DQO_0 = 2.138$ mg/L, $COT_0 = 622$ mg/L, $[H_2O_2]_0 = 2.272$ y 4.544 mg/L, $[Al-4\%FeT_{300}]_0 = 5.000$ mg/L, $T = 85$ °C).

Por otro lado, al igual que en el proceso homogéneo, cantidades de H_2O_2 superiores a la estequiométrica no mejoran la eficacia del proceso de oxidación. Además, en estos casos el empleo de H_2O_2 es menos eficiente, ya que este reactivo se consume en mayor medida, sin contribuir a un aumento de la conversión de DQO y COT. Cuando los centros activos de Fe están saturados con moléculas de H_2O_2 , un aumento en la concentración de este reactivo no propicia una mayor formación de radicales $HO\cdot$, y, por tanto, tampoco aumentan los valores de conversión obtenidos para la DQO y el COT.

Tabla 6.18. Efecto de la concentración de H₂O₂ en el proceso continuo (DQO₀ = 2.138 mg/L, COT₀ = 622 mg/L, [Al-4%FeT₃₀₀]₀ = 5.000 mg/L, T = 85 °C).

Concentración de H ₂ O ₂ (mg/L)	τ (kg _{cat} .h/kg _{DQO})	X _{DQO} (%)	X _{COT} (%)	X _{H2O2} (%)
2.272	2,3	50,1	31,6	79,9
	4,7	68,5	37,3	95,4
	7,0	73,4	41,7	97,6
	9,4	78,6	49,1	99,7
4.544	2,3	64,4	44,9	51,3
	4,7	74,7	49,5	52,0
	7,0	79,3	57,0	53,0
	9,4	82,8	58,6	52,2

7. ESTIMACIÓN DE LOS COSTES DE TRATAMIENTO

7.- ESTIMACIÓN DE LOS COSTES DE TRATAMIENTO

En este apartado se realiza una estimación de los costes de operación del proceso Fenton y del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ para el tratamiento en continuo de las aguas residuales de la industria cosmética. En la Figura 7.1 se recoge un esquema simplificado de la instalación. En una primera etapa, el influente se homogeniza mediante agitación mecánica y se ajusta el pH a un valor próximo a 3, para a continuación alimentarlo al reactor, donde se adicionan el H_2O_2 y el catalizador ($\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). En el caso de la oxidación Fenton, como ya quedó de manifiesto en el capítulo 4 (Figuras 4.7 y 4.24), es suficiente el empleo de 200 mg/L de Fe^{2+} a temperatura ambiente para cumplir los límites de vertido de DQO de aguas residuales industriales al sistema integral de saneamiento en la CM. No obstante, en función del nivel de reducción de materia orgánica (DQO) que se desee alcanzar, puede evaluarse la posibilidad de operar a una temperatura superior a la ambiente. Si se emplea el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, debe operarse a una temperatura de al menos 70 °C (Figura 6.33 del capítulo 6). En este caso, para lograr reducciones de DQO superiores al 50-60%, el influente debe calentarse previamente si su temperatura está por debajo del valor indicado. Para dicha operación se utilizaría en parte el calor residual del efluente final, que no puede verterse a más de 40 °C, de acuerdo con la Ley 10/1993 de la CM. El efluente del reactor 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mediante coagulación-floculación. Los lodos formados se separan del agua clarificada mediante espesado y prensado. En el caso del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, el catalizador se separaría del agua clarificada en un sedimentador, siendo recirculado posteriormente al reactor.

Para la estimación de los costes de operación del proceso se han utilizado precios actualizados proporcionados por General Química S.A., empresa filial de REPSOL YPF. En la Tabla 7.1 se recogen los costes unitarios de los reactivos empleados, así como de los servicios necesarios.

En las Tablas 7.2 y 7.3 se recoge la estimación de los costes unitarios de tratamiento para la oxidación Fenton y el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, respectivamente. En

ambos casos, se ha supuesto una DQO inicial media de 3.000 mg/L, y que los procesos se realizan en continuo, empleando las condiciones de operación seleccionadas como óptimas, es decir, una dosis de H_2O_2 estequiométrica con respecto a la DQO de partida, 200 mg/L de Fe^{2+} y temperatura ambiente para el proceso Fenton, y la mitad de la dosis estequiométrica de H_2O_2 , 70 °C y 5 g/L de catalizador $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para el sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

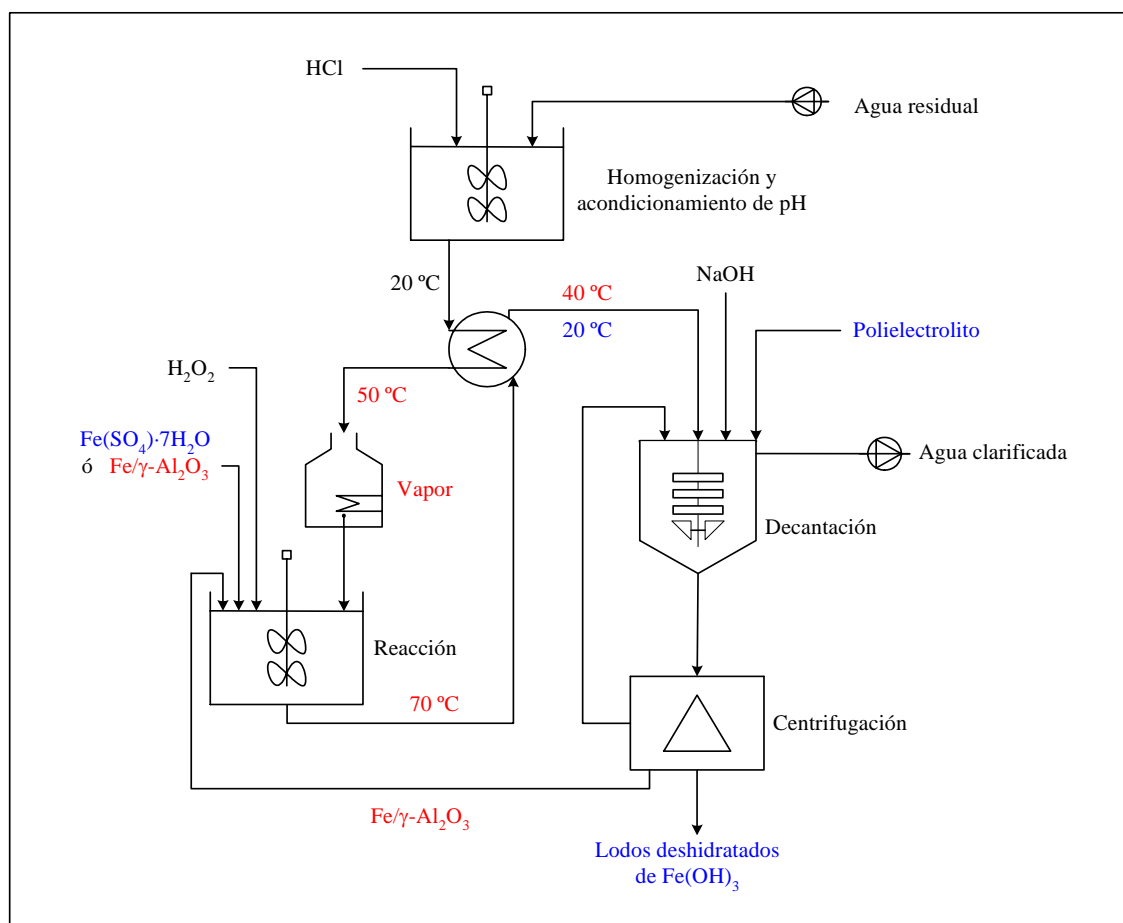


Figura 7.1. Diagrama de flujo del proceso de oxidación Fenton (en azul) y del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (en rojo).

El coste del peróxido de hidrógeno supone uno de los puntos críticos del proceso Fenton, ya que, como se aprecia en la Tabla 7.2, supone aproximadamente el 85% del coste total de reactivos. Otro coste importante del proceso es el asociado a la gestión de los residuos sólidos generados, por lo que en el caso del proceso Fenton podría resultar

conveniente el empleo de Fe^{3+} como catalizador en lugar de Fe^{2+} , ya que en ambos casos se obtiene una eficacia similar en la eliminación de la materia orgánica presente en el agua residual. De esta manera, se podría reutilizar el catalizador tras un tratamiento con ácido de los lodos formados.

Tabla 7.1. Costes unitarios de reactivos y servicios.

Reactivo	
HCl 37%	0,022 €/kg
NaOH 50%	0,142 €/kg
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,096 €/kg
$\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,096 €/kg
H_2O_2 35%	0,202 €/kg
Polielectrolito	3,410 €/kg
Servicio	
Energía eléctrica	0,086 €/kWh
Vapor	26 €/t
Gestión de residuos sólidos	99 €/t

En el caso del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Tabla 7.3), entre los costes variables, los más importantes son los correspondientes al vapor necesario para calentar el agua. El coste total de tratamiento del sistema heterogéneo es inferior al del proceso Fenton, debido a que el consumo de H_2O_2 para alcanzar el mismo nivel de reducción de materia orgánica ($X_{\text{DQO}} = 50\text{-}60\%$) es inferior. Este coste podría reducirse aún más si se estudia la posibilidad de emplear menos cantidad de vapor, lo que sería posible si la temperatura del efluente se enfriara por debajo de 40 °C.

Tabla 7.2. Estimación de los costes unitarios de tratamiento para el proceso Fenton ($DQO_o = 3.000 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}]_o = 200 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_o = 6.375 \text{ mg/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Reactivo	Consumo (kg/m^3)	Coste unitario (€m^3)
HCl 37%	2,3	0,051
NaOH 50%	2,8	0,398
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1,0	0,096
H_2O_2 35%	18,2	3,676
Polielectrolito	0,03	0,102
Total materias primas		4,323
Servicio	Consumo	Coste unitario (€m^3)
Energía eléctrica	1,57 kWh/m^3	0,135
Gestión de residuos sólidos	4,1 kg/m^3	0,406
Total coste operativo variable		0,541
Coste total de tratamiento		4,864

Tabla 7.3. Estimación de costes unitarios de tratamiento para el sistema Fe/ γ -Al₂O₃/H₂O₂ (DQO₀ = 3.000 mg/L, [Fe/ γ -Al₂O₃]₀ = 5 g/L, [H₂O₂]₀ = 3.188 mg/L, T = 70°C).

Reactivo	Consumo (kg/m ³)	Coste unitario (€/m ³)
HCl 37%	2,3	0,051
NaOH 50%	2,8	0,398
Fe/ γ -Al ₂ O ₃	5,0	0,480
H ₂ O ₂ 35%	9,1	1,838
Total materias primas		2,767
Servicio	Consumo	Coste unitario (€/m ³)
Energía eléctrica	1,57 kWh/m ³	0,135
Vapor	37 kg/m ³	0,962
Total coste operativo variable		1,097
Coste total de de tratamiento		3,864

8. CONCLUSIONES

8.- CONCLUSIONES

A continuación se recogen las principales conclusiones del presente trabajo.

1. La oxidación Fenton, combinación de sales de Fe^{2+} con H_2O_2 a pH ácido para generar radicales $\text{HO}\cdot$, supone una alternativa o una solución complementaria a los procesos de depuración convencionales para el tratamiento de las aguas residuales de la industria cosmética, ya que consigue una significativa reducción de la materia orgánica presente. El grado y velocidad de mineralización de la materia orgánica es función del pH inicial, de las concentraciones iniciales de Fe^{2+} y H_2O_2 , así como de la temperatura de operación. Las diferentes muestras de agua residual empleadas presentan un comportamiento similar frente a este tratamiento.
2. La oxidación Fenton presenta su máxima actividad catalítica a pH 2,5-3,0. Un incremento o disminución en este valor de pH reduce bruscamente la eficacia. Para valores de pH > 3-4, el Fe^{3+} precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y descompone el H_2O_2 preferentemente a O_2 y H_2O . Además, la formación de complejos de Fe(II) a valores altos de pH conduce a la disminución de la concentración de Fe^{2+} . Por otro lado, para valores de pH más ácidos, la regeneración del Fe^{2+} por reacción del Fe^{3+} con el H_2O_2 se ve inhibida.
3. Un aumento en la concentración de Fe^{2+} favorece la extensión de la reacción debido a una mayor producción de radicales $\text{HO}\cdot$. Sin embargo, a partir de una determinada concentración, dependiente de la temperatura de operación, no se observan mejoras significativas. La cantidad óptima de Fe disminuye con la temperatura de operación, siendo posible alcanzar la misma eficacia de oxidación de la materia orgánica con el empleo de bajas dosis de Fe^{2+} y altas temperaturas o bien con altas dosis de Fe^{2+} y temperaturas más moderadas.
4. El empleo de una concentración de H_2O_2 superior a la cantidad estequiométrica no mejora la eliminación de materia orgánica en el proceso Fenton. Aunque este exceso conduce a una mayor producción de radicales $\text{HO}\cdot$ o a una mayor regeneración de Fe^{2+} , propicia una mayor contribución de reacciones que implican

- la desaparición ineficaz de dichos radicales. Por otro lado, concentraciones de H_2O_2 menores a la estequiométrica no son suficientes para alcanzar un nivel aceptable de eliminación de la materia orgánica.
5. Los mejores resultados en la oxidación Fenton de las aguas residuales de la industria cosmética se obtienen para una relación inicial $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ comprendida entre 0,9 y 3,9% en peso, que corresponde a una concentración de Fe^{2+} en el intervalo 80-200 mg/L, según se trabaje a 50 ó 25 °C, respectivamente, con una dosis de H_2O_2 equivalente a la relación estequiométrica referida a la DQO del agua residual. El empleo de Fe^{3+} (proceso pseudo-Fenton) no se traduce en una mejora significativa de la extensión de la reacción.
 6. La oxidación de la materia orgánica mediante el proceso Fenton se ajusta a una cinética potencial de pseudosegundo orden respecto del COT en un intervalo de conversión hasta el 80-90% de la total alcanzada al final de cada experimento, dependiendo de la temperatura de operación. El valor de la energía de activación aparente se encuentra en torno a 50 kJ/mol, empleando una concentración de Fe^{2+} de 200 mg/L. El modelo cinético propuesto, basado en un esquema de reacción complejo para el proceso de oxidación Fenton y pseudo-Fenton de la materia orgánica, evaluada, en este caso, como DQO, permite describir adecuadamente los resultados experimentales obtenidos, a las diferentes temperaturas ensayadas y para los dos procesos de oxidación. En ambos, la reacción más favorecida es la mineralización de la materia orgánica presente en el agua residual, frente a la formación de compuestos difícilmente oxidables. El consumo de peróxido de hidrógeno responde a una cinética de primer orden.
 7. Los catalizadores de Fe/SiO_2 o Fe/CA no presentan actividad catalítica en la oxidación, con H_2O_2 , de la materia orgánica de las aguas residuales de la industria cosmética. Los catalizadores de Fe/SiO_2 no descomponen el peróxido de hidrógeno, mientras que en los de Fe/CA esta descomposición es muy rápida, observándose con estos últimos una ligera disminución de materia orgánica debida a adsorción sobre la superficie del carbón activo.

8. Los catalizadores de Fe/ γ -Al₂O₃ han mostrado una buena actividad en la oxidación con H₂O₂ de la materia orgánica presente en las aguas residuales de la industria cosmética. Junto a su actividad han manifestado un comportamiento muy estable en el proceso estudiado. La principal ventaja del empleo del sistema Fe/ γ -Al₂O₃/H₂O₂ respecto al proceso Fenton es que se evita la pérdida continua del hierro y la consiguiente necesidad de eliminarlo del efluente final. Por contra, exige el empleo de temperaturas más altas, iguales o superiores a 70 °C, para alcanzar el mismo grado de eliminación de materia orgánica.
9. Las condiciones de preparación de los catalizadores de Fe/ γ -Al₂O₃ influyen sobre su actividad y estabilidad. El empleo de temperaturas de calcinación superiores a 300 °C conduce a una menor velocidad de oxidación de la materia orgánica, debido a la menor descomposición del peróxido de hidrógeno como consecuencia de la existencia de una menor proporción de nanopartículas de α -Fe₂O₃ en la superficie del catalizador, y, por tanto, de una menor superficie activa para la reacción en estudio. La actividad de estos catalizadores no mejora sensiblemente con contenidos de Fe superiores al 4%, al no alcanzarse una adecuada dispersión y distribución de la fase activa.
10. El aumento de la concentración de catalizador entre 1,25 y 10 g/L, si bien supone una mejora de la velocidad de oxidación, no conduce a diferencias significativas en la eliminación final de materia orgánica a tiempos de reacción suficientemente altos (4 h), en los ensayos realizados en discontinuo. Por el contrario, en los ensayos en continuo la eliminación de materia orgánica aumenta con la concentración de catalizador. Esto se debe a que, al operar en continuo, se consigue mantener una concentración elevada y constante de radicales HO· en el medio de reacción. Se seleccionó como óptima una concentración de catalizador de 5 g/L, lo que implica una concentración de hierro en el sistema de 200 mg/L, equivalente a la obtenida como óptima en el proceso Fenton.
11. El empleo, en los ensayos en continuo con el sistema Fe/ γ -Al₂O₃/H₂O₂, de dosis de H₂O₂ correspondientes a la mitad de la cantidad estequiométrica, es suficiente

para alcanzar un nivel aceptable de eliminación de materia orgánica, y evita el problema derivado de una concentración residual de este reactivo en el medio.

12. El coste principal del proceso de oxidación Fenton y del sistema $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ viene determinado por el consumo de H_2O_2 , que supone aproximadamente entre un 66 y 85% del coste total de los reactivos empleados. El coste total de tratamiento del sistema heterogéneo es inferior al del proceso Fenton, debido a que el consumo de H_2O_2 para alcanzar el mismo nivel de eliminación de materia orgánica resulta menor.

9. NOMENCLATURA

9.- NOMENCLATURA

A	Amperio	
Abs	Absorbancia	
Al-4%FeT ₃₀₀	Catalizador con un 4% en peso de Fe, soportado sobre γ -alúmina y calcinado a 300 °C	
Al-4%FeT ₄₅₀	Catalizador con un 4% en peso de Fe, soportado sobre γ -alúmina y calcinado a 450 °C	
Al-8%FeT ₃₀₀	Catalizador con un 8% en peso de Fe, soportado sobre γ -alúmina y calcinado a 300 °C	
Al-8%FeT ₄₅₀	Catalizador con un 8% en peso de Fe, soportado sobre γ -alúmina y calcinado a 450 °C	
AOX	Compuestos orgánicos halogenados	
A _t	Área externa adscrita al volumen de meso y macroporos	(m ² /g)
BC	Banda de conducción	
β_{τ}	Diferencia entre la anchura de pico a mitad de altura (B) y la anchura de pico instrumental (b), en la ecuación de Scherrer	(radianes)
BV	Banda de valencia	
CA	Carbón activo	
C	Concentración	(mg/L)
C-4%FeT ₂₀₀	Catalizador con un 4% en peso de Fe, soportado sobre carbón activo y calcinado a 200 °C	
C-8%FeT ₂₀₀	Catalizador con un 8% en peso de Fe, soportado sobre carbón activo y calcinado a 200 °C	
CG/MS	Cromatografía de gases con detector de masas	
COD	Carbono Orgánico Disuelto	
COSV's	Compuestos Orgánicos Semivolátiles	
COT	Carbono Orgánico Total	(mg/L)
COT _o	Concentración inicial de Carbono Orgánico Total	(mg/L)
COV's	Compuestos Orgánicos Volátiles	
d	Espaciado basal en las arcillas	
<i>d</i>	Distancia interplanar de la ley de Bragg	

DBO ₅	Demanda Biológica de Oxígeno (5 días)	(mg/L)
DQO	Demanda Química de Oxígeno	(mg/L)
DQO ₀	Concentración inicial de Demanda Química de Oxígeno	(mg/L)
DRX	Difracción de Rayos X	
E°	Potencial normal de oxidación-reducción	(V)
E_a	Energía de activación aparente	(J/mol)
EC ₅₀	Concentración efectiva de una sustancia que causa un efecto inhibitorio del 50%	
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético ((HOOC-CH ₂) ₂ NCH ₂) ₂	
eV	Electrón voltio	
FAS	Sal de Mohr (sulfato ferroso amónico)	
H	Desdoblamiento magnético hiperfino	(T)
ICP	Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente	
IS	Desplazamiento isomérico relativo a α -Fe	(mm/s)
k	Constante de velocidad aparente	
k_0	Factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius	
K	Constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9	
LAS	Ácidos sulfónicos alquilbencénicos lineales	
MCM	Materiales cristalinos mesoporosos	
MTBE	Metil-tertbutil-eter	
n	Orden de reacción	
PCB's	Policloruros de bifenilo	
POA's	Procesos de Oxidación Avanzada	
ppb	Partes por billón	(μ g/L)
QS	Desdoblamiento cuadrupolar	(mm/s)
r	Coefficiente de correlación de Pearson	
r^2	Coefficiente de determinación	
$(-r_{COT})$	Velocidad de oxidación del COT	(mg/L·min)
$(-r_{H_2O_2})$	Velocidad de descomposición del H ₂ O ₂	(mg/L·min)
rpm	Revoluciones por minuto	
RBC	Reactor biológico rotativo de contacto	

S_{BET}	Superficie específica obtenida mediante el método BET	(m^2/g)
SBR	Reactor discontinuo secuencial	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	
S_{CO_2}	Selectividad hacia la formación de CO_2	
Si-4%FeT ₃₀₀	Catalizador con un 4% en peso de Fe, soportado sobre gel de sílice y calcinado a 300 °C	
SS	Sólidos en suspensión	
t	Tiempo	(min, h)
t_{R}	Tiempo de de residencia	(h)
T	Temperatura	(°C, K)
T	Tesla	
THM	Trihalometanos	
TNT	Trinitrotolueno ó 2,4,6-trinitrometilbenceno $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total	
UASB	Reactor anaerobio de manto de lodos con flujo ascendente	
uma	Unidades de masa atómica	
U.T.	Unidades de toxicidad	
X	Conversión	(%)
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	
λ	Longitud de onda	(nm)
τ	Tiempo espacial	$(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} / \text{kg}_{\text{DQO}})$
Γ	Tamaño de cristalito en la ecuación de Scherrer	(Å)

10. BIBLIOGRAFÍA

10.- BIBLIOGRAFÍA

Acero J.L., Benítez F.J., Real F.J., Maya C. “Oxidation of acetamide herbicides in natural waters by ozone and by the combination of ozone/hydrogen peroxide: kinetic study and process modeling”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (23), 5762-5769, **2003**.

Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B., Mofarrah E., Mehranian M. “Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton’s peroxidation”. *Journal of Hazardous Materials* 123 (1-3), 187-195, **2005**.

Alemzadeh I., Vossoughi F., Houshmandi M. “Phenol biodegradation by rotating biological contactor”. *Biochemical Engineering Journal* 11 (1), 19-23, **2002**.

Al-Hayek N., Doré M. “Oxidation of organic compounds by Fenton’s reagent: possibilities and limits”. *Environment Technology Letters* 6 (1), 37-50, **1985**.

Al-Hayek N., Eymery J.P., Doré M. “Catalytic oxidation of phenols with hydrogen peroxide”. *Water Research* 19 (5), 657-666, **1985**.

Al-Hayek N., Doré M. “Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumina-supported iron”. *Water Research* 24, 973-982, **1990**.

Alnaizy R., Akgerman A. “Advanced oxidation of phenolic compounds”. *Advances in Environmental Research* 4, 233-244, **2000**.

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

Apfel G. “Pollution control and abatement in the cosmetic industry”. *CTFA Cosmetic Journal* 4 (1), 28-32, **1972**.

APHA, AWWA, WPCF. "Standard methods for the examination of water and wastewater", 18th ed. American Public Health Association, Washington, DC, **1992**.

Bansal R.C., Donet J.B., Stoeckli F. "Active carbon". Marcel Dekker, INC, **1988**.

Barbusinski K., Filipek K. "Use of Fenton's reagent for removal of pesticides from industrial wastewater". Polish Journal of Environmental Studies 10 (4), 207-212, **2001**.

Barbusinski K., Majewski J. "Discoloration of azo dye Acid Red 18 by Fenton reagent in the presence of iron powder". Polish Journal of Environmental Studies 12 (2), 151-155, **2003**.

Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N.H. "Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays". Applied Catalysis B:Environmental 27 (4), 225-230, **2000**.

Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. "The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms". Journal of the American Chemical Society 73, 373-380, **1951**.

Beltrán de Heredia J., Domínguez J.R. "Aplicación del reactivo Fenton para la depuración de las aguas residuales de la industria productora de aceituna de mesa". Tecnología del Agua 21 (219), 50-58, **2001**.

Beltrán de Heredia J., Domínguez J.R., López R. "Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry". Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79, 407-412, **2004**.

Beltrán de Heredia J., Domínguez J.R., Partido E. "Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses)". Water Science and Technology 51 (1, Sustainable Viticulture and Winery Wastes Management), 159-166, **2005**.

Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Rubio F.J., Leal A.I. "The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions" *Water Research* 35 (5), 1338-1343, **2001**.

Bigda R.J. "Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment". *Chemical Engineering Progress* 91 (12), 62-66, **1995**.

Blanco J., Malato S., Estrada A., Bandala E., Gelover S., Leal T. "Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte". **2001**.

(www.cnea.gov.ar/ambiental/CYTED).

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Doménech X., Casado J. "Aniline mineralization by AOP's anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes". *Applied Catalysis, B: Environmental* 16 (1), 31-42, **1998**.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society* 60, 309-319, **1938**.

Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E. "A theory of the van der Waals adsorption of gases". *Journal of the American Chemical Society* 62, 1723-1732, **1940**.

Buitron G., Ortiz J. "Biodegradation of phenolic compounds with a sequencing batch biofilter". *Proceedings of the Industrial Waste Conference*, 52nd, 263-269, **1998**.

Calvo L. "Empleo de carbones activos como soportes catalíticos para la hidrodecloración de clorofenoles en aguas". Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, **2004**.

Calvo L., Mohedano A.F., Casas J.A., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J. "Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts". *Carbon* 42 (7), 1377-1381, **2004**.

Calvo L., Gilarranz M.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. “The role of oxygen surface groups in the hydrodechlorination activity of Pd/C catalysts”. World Congress of Chemical Engineering, 7th, Glasgow, United Kingdom, July 10-14, **2005**.

Calvo L., Gilarranz M.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. “Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports”. Applied Catalysis, B: Environmental 67 (1-2), 68-76, **2006**.

Carr C.W., Zissel R. “Method for treatment and decolorization of wastewater from cosmetic manufacturing processes”. Can. Pat. Appl., 12 pp. CA 2152890, **1996**.

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

Casas J.A., Zazo J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. “Overall kinetic model of Fenton oxidation of phenol”. ECI XI. Chemical Reaction Engineering XI: Green Chemical Reactor Engineering. Bilbao, España, Agosto **2007**.

Catalán J.G., Bustos A., Mora J., Cabo J. “Study of the treatability of the waste water from a cosmetics factory”. Documentos de Investigación Hidrológica 18, 271-284, **1974**.

Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Mische-Brendlé J., Le Dred R. “Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite”. Water Research 37, 1154-1160, **2003**.

Cedeño-Caero L., Hernández-Vega D., Ramírez-Solís J. “Characterization of HDT catalyst supported in mesoporous modified with Ce, La and Sm”. Revista Mexicana de Ingeniería Química (I), 111-117, **2002**.

Centi G., Perathoner S., Torre T., Verduna M.G. "Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts". *Catalysis Today* 55 (1-2), 61-69, **2000**.

Centi G., Perathoner S., Romeo G. "Fe/MFI as a new heterogeneous Fenton-type catalyst in the treatment of wastewater from agroindustrial processes". *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, 5156-5163, **2001**.

Chamarro E., Marco A., Esplugas S. "Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability". *Water Research* 35 (4), 1047-1051, **2001**.

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

Collivignarelli C., Riganti V., Teruggi S., Montemagno F. "Treatment of industrial wastewater with Fenton's reagent. Part II". *Ingegneria Ambientale* 26 (7-8), 409-418, **1997**.

Collivignarelli C., Riganti V., Teruggi S., Barducci G.L., Ulivieri P. "Use of Fenton's reagent in the treatment of tannery wastewater. The case of Ponte a Cappiano (Florence)". *Inquinamento* 42 (18), 44-52, **2000**.

Costa R.C.C., Lelis M.F.F., Oliveira L.C.A., Fabris J.D., Ardisson J.D., Rios R.R.V.A., Silva C.N., Lago R.M. "Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions". *Journal of Hazardous Materials* 129 (1-3), 171-178, **2006**.

Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P. "A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulfonic acids by H₂O₂". *Applied Catalysis, B: Environmental* 36, 231-237, **2002**.

Dantas T.L.P., Mendonca V.P., Jose H.J., Rodrigues A.E., Moreira R.F.P.M. "Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new

composite Fe₂O₃/carbon". *Chemical Engineering Journal* (Amsterdam, Netherlands) 118 (1-2), 77-82, **2006**.

Deshpande C.V., Pathe P.P., Kaul S.N., Swaminathan T. "Activated carbon adsorption for the treatment of nitrochlorobenzene wastewater". *Indian Journal of Environmental Protection* 17 (1), 14-18, **1997**.

Dias-Machado M., Madeira L.M., Nogales B., Nunes O.C., Manaia C.M. "Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation". *Chemosphere* 64 (3), 455-446, **2006**.

Eisenhauer H.R. "Oxidation of phenolic wastes". *Journal - Water Pollution Control Federation* 36, 1116-1128, **1964**.

Esplugas S., Jiménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation". *Water Research* 36, 1034-1042, **2002**.

Fajerweg K., Castan T., Foussard J-N., Perrard A., Debellefontaine H. "Dependency on some operating parameters during wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide with Fe-ZSM-5 zeolite". *Environmental Technology* 21, 337-344, **2000**.

Fenton H.J.H. "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron". *Journal of Chemistry Society* 65, 899-910, **1894**.

Ferrero Bayo M.P. "Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada (O₃/H₂O₂). Modelo del proceso". Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá, **2001**.

Flaherty K.A.Jr., Huang C.P. "Batch and continuous flow applications of Fenton's reagent and Fenton-like chemistry for the treatment of refractory textile wastewaters". *Int Symp Chemical Oxidation: technology for nineties* 3, 112-133, **1994**.

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

Gallard H., De Laat J., Legube B. "Effect of pH on the rate of oxidation of organic compounds by FeII/H₂O₂. Reaction mechanisms and modeling". *New Journal of Chemistry* 22 (3) 263-268, **1998**.

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

Glaze W.H., Kang J.W. "Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 28 (11), 1573-1580, **1989**.

Gogate P.R., Pandit A.B. "A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: oxidation technologies at ambient conditions". *Advances in Environmental Research* 8 (3-4), 501-551, **2004**.

Goi A., Trapido M. "Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study". *Chemosphere* 46, 913-922, **2002**.

Gomec C.Y., Erdim E., Turan I., Aydin A.F., Ozturk I. "Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent". *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 42 (6), 741-747, **2007**.

González M.C., Braun A.M. "VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite". *Research on Chemical Intermediates* 21 (8/9), 837-859, **1995**.

Graves J., Jameel H., Joyce T.W. "Removal of chlorophenolics from an aerated lagoon". *Tappi Journal* 78 (5), 99-104, **1995**.

Greenwood N.N., Gibb T.C. "Mössbauer spectroscopy". Chapman and Hall Ltd., London, **1971**.

Gruverman I.J., Seidel C.W. "Mössbauer effect methodology". Vol. 10. Plenum Press, New York, **1976**.

Guedes A.M.F.M., Madeira L.M.P., Boaventura R.A.R., Costa C.A.V. "Fenton oxidation of cork cooking wastewater – overall kinetic analysis". *Water Research* 37, 3061-3069, **2003**.

Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J.M. "Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron". *Applied Catalysis, B: Environmental* 44, 1-8, **2003**.

Guo J., Al-Dahhan M. "Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42, 2450-2460, **2003**.

He F., Shen X-Y., Lei Le-C. "Photochemically enhanced degradation of phenol using heterogeneous Fenton-type catalysts". *Journal of Environmental Sciences* 15 (3), 351-355, **2003**.

Höfl C., Sigl G., Specht O., Wurdack I., Wabner D. "Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes. A comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater". *Water Science and Technology* 35 (4), 257-264, **1997**.

Hu X., Lam F.L.Y., Cheung L.M., Chan K.F., Zhao X.S., Lu G.Q. "Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide". *Catalysis Today* 68, 129-133, **2001**.

Huang C.P., Dong C., Tang Z. “Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment”. *Waste Management* 13 (5-7), 361-377, **1993**.

Ince N.H., Apikyan I.G. “Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide”. *Water Research* 34 (17), 4169-4176, **2000**.

Ito K., Jian W., Nishijima W., Baes A.U., Shoto E., Okada M. “Comparison of ozonation and AOP’s combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents”. *Water Science and Technology* 38 (7), 179-186, **1998**.

Jones C.W. “Applications of hydrogen peroxide and derivatives”. The Royal Society of Chemistry. U.K, **1999**.

Joseph J.M., Destailats H., Hung H.M., Hoffmann M.R. “The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton’s reactions”. *Journal of Physical Chemistry A* 104 (2), 301-307, **2000**.

Kang N., Lee D.S., Yoon J. “Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols”. *Chemosphere* 47, 915-924, **2002**.

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

Kavitha V., Palanivelu K. “The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol”. *Chemosphere* 55 (9), 1235-1243, **2004**.

Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik A.M. “Descomposition of H₂O₂ on activated carbon obtained from olive stones”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, 1132-1140, **2001**.

Kovenklioglu S., Cao Z., Shah D., Farrauto R.J., Balko E.N. "Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater". *AIChE Journal* 38 (7), 1003-1012, **1992**.

Kündig W., Bömmel H., Constabaris G., Lidquist R.H. "Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with Mössbauer effect". *Physical Review* 142 (2), 327-333, **1966**.

Kusic H., Koprivanac N., Selanec I. "Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance". *Chemosphere* 65 (1), 65-73, **2006**.

Kuznetsova E.V., Savinov E.N., Vostrikova L.A., Parmon V.N. "Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂". *Applied Catalysis, B: Environmental* 51, 165-170, **2004**.

Kwan W.P. "Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: experimental and model results". Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA, **2003**.

Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J. "Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent". *Water Research* 33 (9), 2110-2118, **1999**.

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. "Photochemical processes for water treatment". *Chemical Reviews* 93 (2), 671-98, **1993**.

Lin S.H., Lo C.C. "Fenton process for treatment of desizing wastewater". *Water Research* 31 (8), 2050-2056, **1997**.

Lindsey M.E., Tarr M.A. "Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide". *Chemosphere* 41 (3), 409-417, **2000**.

Liou R-M., Chen S-H., Hung M-Y., Hsu C-S., Lai J-Y. "Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution". *Chemosphere* 59, 117-125, **2005**.

Lippens B.C., Linsen B.G., de Boer J.H. "Pore systems in catalysts I. Adsorption of nitrogen; apparatus and calculation". *Journal of Catalysis* 3 (1), 32-37, **1964**.

Liu Y., Sun D. "Development of Fe₂O₃-CeO₂-TiO₂/γ-Al₂O₃ as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition". *Applied Catalysis, B: Environmental* 72 (3-4), 205-211, **2007**.

Long G.J. "Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry". Vol.1. Plenum Press, New York, **1984**.

López R., Núñez O., Morales F., Calderón C., Liewald W. "Application of advanced oxidant systems in the treatment of residual waters in the petroleum industry (Fenton system)". *Acta científica venezolana* 50 Suppl 1 75-80, **1999**.

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

Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A. "Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution". *Water Research* 32 (9), 2607-2614, **1998**.

Macarie H. "Overview of the application of anaerobic digestion to the treatment of chemical and petrochemical wastewaters". *Proceedings of IAWQ Symposium on Waste minimisation and end of pipe treatment in chemical and petrochemical industries*. 14-18 November, Merida, Yucatan (Mexico), 405-412, **1999**.

Mace S., Mata-Alvarez J. "Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 5539-5553, **2002**.

Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V., Preis S.V. "Catalytic detoxification of 1,1-dimethylhydrazine aqueous solutions in heterogeneous Fenton system". *Applied Catalysis, B: Environmental* 68 (3-4), 85-91, **2006**.

Makogon O., Fliount R., Asmus K.D. "Formation and degradation of halogenated organic acids. Radiation versus photocatalytically induced processes". *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 3 (1), 11-21, **1998**.

Malato S., Blanco J., Cáceres J., Fernández-Alba A.R., Agüera A., Rodríguez A. "Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy". *Catalysis Today* 76, 209-230, **2002**.

Marco A., Esplugas S., Saum G. "How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment". *Water Science and Technology* 35 (4), 321-327, **1997**.

Martínez F., Melero J.A., Botas J.A., Pariente M.I., Molina R. "Treatment of phenolic effluents by catalytic wet hydrogen peroxide oxidation over Fe₂O₃/SBA-15 extruded catalyst in a fixed-bed reactor". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (13), 4396-4405, **2007**.

Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M. "Catalytic abatement of water pollutants". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37, 309-326, **1998**.

Meiners H.G. "Purification of wastewater from cosmetic production". *Parfuemerie und Kosmetik* 75 (3), 204-205, **1994**.

Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R., Lázár K. "Crystallization mechanism of Fe-MFI from wetness impregnated Fe₂O₃-SiO₂ amorphous xerogels: Role of iron species in Fenton-like processes". *Microporous and Mesoporous Materials* 74, 11-21, **2004**.

Melero J.A., Calleja G., Martínez F., Molina R., Pariente M.I. "Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: an efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions". *Chemical Engineering Journal* 131 (1-3), 245-256, **2007**.

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

Moggio G. "Plant for pretreatment of industrial effluents for a cosmetic industry. Part 1". *Tecnologie Chimiche* 20 (3), 60-64, **2000**.

Molina, C.B., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodríguez, J.J. "A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation". *Chemical Engineering Journal* 118, 29-35, **2006**.

Montero de Espinosa R. "Contribución al estudio de la ozonación catalítica en agua de compuestos refractarios: caso del ácido oxálico". Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, **2003**.

Moura F.C.C., Araujo M.H., Costa R.C.C., Fabris J.D., Ardisson J.D., Macedo W.A.A., Lago R.M. "Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites". *Chemosphere* 60 (8), 1118-1123, **2005**.

Munter R. "Advanced oxidation processes - current status and prospects". *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Chemistry* 50 (2), 59-80, **2001**.

Nasr B., Ahmed B., Abdellatif G. "Fenton treatment of olive oil mill wastewater. Applicability of the method and parameters effects on the degradation process". *Journal of Environmental Sciences (Beijing, China)* 16 (6), 942-944, **2004**.

Nesheiwat F.K., Swanson A.G. "Clean contaminated sites using Fenton's reagent". *Chemical Engineering Progress* 96 (4), 61-66, **2000**.

Oliveira L.C.A., Rios R.V.R.A., Fabris J.D., Garg V., Sapag K., Lago R.M. “Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water”. *Carbon* 40 (12), 2177-2183, **2002**.

Oliveira L.C.A., Goncalves M., Guerreiro M.C., Ramalho T.C., Fabris J.D., Pereira M.C., Sapag K. “A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms”. *Applied Catalysis, A: General* 316 (1), 117-124, **2007**.

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

Park T.J., Lee K.H., Jung E.J., Kim C.W. “Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation”. *Water Science and Technology* 39 (10-11), 189-192, **1999**.

Parvulescu V., Su B.L. “Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons”. *Catalysis Today* 69, 315-322, **2001**.

Peres J.A., Beltrán de Heredia J., Domínguez J.R. “Integrated Fenton’s reagent-coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters”. *Journal of Hazardous Materials* B107, 115-121, **2004**.

Pérez M., Torrades F., García-Hortal J.A., Doménech X., Peral J. “Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions”. *Applied Catalysis, B: Environmental* 36, 63-74, **2002a**.

Pérez M., Torrades F., Doménech X., Peral J. “Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents”. *Water Research* 36 (11), 2703-2710, **2002b**.

Pignatello J.J. “Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”. *Environmental Science and Technology* 26 (5), 944-951, **1992**.

Pozzo R.L., Baltanás M.A., Cassano A.E. "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art". *Catalysis Today* 39, 219-231, **1997**.

Primo O., Rueda A., Rivero M.J., Ortiz I. "An integrated process, Fenton-reaction-ultrafiltration, for the treatment of landfill leachate: pilot plant operation and analysis". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47, 946-952, **2008**.

Rahhal S., Richter H.W. "Reduction of hydrogen peroxide by the ferrous iron chelate of diethylenetriamine-N,N,N',N'',N''-pentaacetate". *Journal of the American Chemical Society* 110 (10), 3126-3133, **1988**.

Ramírez R.M., Orta M.T., Durán A. "Use of Fenton's reagent to pretreat industrial wastewaters in Mexico". *Water* 21, 21, **2004**.

Rice R.G., Netzer A. "Handbook of Ozone Technology and Applications". Science Publishers: Ann Arbor, 1, 360-371, **1982**.

Ritter U. "Environmental pollution aspects at plants for cosmetics production". *Seifen, Oele, Fette, Wachse* 115 (11/12), 383-386, **1989**.

Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Frades J. "Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49 (4), 1873-1880, **2001**.

Rivas F.J., Beltrán F.J., García-Araya J.F., Navarrete V., Gimeno O. "Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe(III)/H₂O₂". *Journal of Hazardous Materials* B91, 143-157, **2002**.

Robert D., Malato S. "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification". *Science of the Total Environment* 291 (1-3), 85-97, **2002**.

Rodríguez Reinoso F. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis". *Carbon* 36 (3), 159-175, **1998**.

Rosocha L.A., Korzekwa R.A. “Advanced oxidation and reduction processes in the gas phase using non-thermal plasmas”. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 4 (3), 247-264, **1999**.

San Sebastián N., Fíguls J., Font X., Sánchez A. “Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton’s reagent”. *Journal of Hazardous Materials* B101, 315-322, **2003**.

Scherrer P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 2*, 96-100, **1918**.

Schiavello M. “Heterogeneous Photocatalysis”. Wiley, New York, **1997**.

Sevimli M.F., Sarikaya H.Z. “Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (7), 842-850, **2002**.

Stachelin J., Hoigne J. “Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydrogen ions and hydrogen peroxide”. *Environmental Science and Technology* 16 (10), 676-681, **1982**.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N. “A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent”. *Water Research* 35, 2129-2136, **2001**.

Tambosi J.L., Di Domenico M., Schirmer W.N., Jose H.J., Moreira R.F.P.M. “Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81 (8), 1426-1432, **2006**.

Tang W.Z., Huang C.P. “2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton’s reagent”. *Environmental Technology* 17 (12), 1371-1378, **1996**.

Tekin H., Bilkay O., Ataberk S.S., Balta T.H., Ceribasi I.H., Sanin F.D, Dilek F.B., Yetis U. "Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater". *Journal of Hazardous Materials* 136 (2), 258-265, **2006**.

Torrades F., Pérez M., Mansilla H.D., Peral J. "Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents". *Chemosphere* 53 (10), 1211-1220, **2003**.

Vall P., Michel T., Rituerto J.M. "A radical approach to industrial wastewater". *Water* 21, 32-34, **2007**.

Varghese S., Vinod V.P., Anirudhan T.S. "Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment". *Indian Journal of Chemical Technology* 11 (6), 825-833, **2004**.

Vidal G., Nieto J., Mansilla H.D., Bornhardt C. "Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater". *Water Science and Technology* 49 (4), 287-292, **2004**.

von Gunten U. "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation". *Water Research* 37 (7), 1443-1467, **2003**.

Wu J.J., Wu C.C., Ma H.W., Chang C.C. "Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes". *Chemosphere* 54 (7), 997-1003, **2004**.

Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Rodríguez J.J. "Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent". *Environmental Science and Technology* 39 (23), 9295-9302, **2005**.

Zazo J.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst". *Applied Catalysis, B: Environmental* 65, 261-268, **2006**.