



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Ingeniaritza Kimikoa Saila
Departamento de Ingeniería Química

miran la zabal 72011



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

TESIS DOCTORAL

**ALTERNATIVAS OPERACIONALES
EN TECNOLOGÍAS DE
OXIDACIÓN AVANZADA PARA EL
TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE
ALTA CARGA CONTAMINANTE**

Presentada por

Josu Sanz

Dirigida por

Dr. José Ignacio Lombraña

Dra. Ana María de Luis



Octubre de 2011

AGRADECIMIENTOS

En ocasiones se suele decir que hay un momento para cada cosa. Esta tesis comenzó hace ya bastantes años, y por diversas razones se interrumpió. Quiero pensar que entonces no era el momento pero que lo es ahora, porqué no.

El primer agradecimiento es para mis directores Iñaki Lombraña y Ana de Luis. Iñaki que en su día me ofreció esta oportunidad y que posteriormente y con total generosidad me permitió volver a retomarla. Ana, cuya línea de investigación he seguido y que tanto me ha ayudado en esta última etapa. En todo este tiempo he podido aprender mucho de ambos, tanto a nivel profesional como a nivel personal. Gracias a los dos.

Quisiera agradecer también a los profesores y compañeros y compañeras del laboratorio, Fede, Fernando, Kamel, Iker, Rakel, Janire, Iñigo, Urko, Iciar, y muy en especial a Monika.

Mi agradecimiento también a la gente del departamento y de la Facultad de Ciencia y Tecnología, especialmente a Eneritz y con mucho cariño a Sonia, de Química Orgánica.

Quisiera recordar en estas líneas a la gente con la que he tenido la suerte de trabajar. Rosa Castizo, que desde aquel verano en Estocolmo siempre ha estado ahí, Carlos, Fernando y Pilar de la Década del Agua de Naciones Unidas, Itziar, Engin y Miguel de la UNESCO, Miren de la Cátedra UNESCO, Tomás, Ana, Iñaki, Sabin, María Esther, Manu, Germán, Xabi del Gobierno Vasco, Alex, Agate, Xabi, Marimar de IHOBE, Juan Luis y Javi de LKS, Mikel, Ruper, Cris, Mainer, Olga, Rubén, Belén, Esti, Helena de UNESCO Etxea, Isabel, Teresa y Josu de la Escuela de Magisterio. Espero que el futuro me depare compañeros de trabajo, amigos al fin y al cabo, como éstos. Con mucho cariño también para Natalia Velázquez y Alain Albizuri.

para Maite, para Luisa.

*A veces, uno piensa
que busca una respuesta y lo cierto
es que aún no ha encontrado siquiera la pregunta.*

*Una pregunta que hoy podría ser tal vez
cuál es mi sitio, y el tuyo,
esta mañana de fines de septiembre,
y de qué somos bandera.*

Martín López-Vega, del poema 'Carta desde Cunovo'.

RESUMEN

La creciente escasez en la calidad e infraestructuras de los recursos hídricos, junto con un aumento en su demanda debido al crecimiento de la población y a la industrialización, urgen en la búsqueda de soluciones efectivas para el tratamiento, regeneración y reutilización de las aguas.

Este trabajo doctoral se enmarca en el tratamiento de efluentes contaminados por oxidación avanzada. Estos procesos comprenden una variada gama de tecnologías que se basan en la transformación química y destrucción de contaminantes, principalmente por la generación de especies oxidantes.

Las tecnologías de oxidación avanzada han tenido en las últimas décadas un importante desarrollo científico, constituyéndose en una alternativa eficaz en el tratamiento de sustancias tóxicas, en especial para efluentes en alta carga. Los retos a futuro de este tipo de tecnologías pasan por una optimización de costes, una mayor modelización en base a efluentes reales así como la integración con otros procesos como la oxidación biológica.

En ese sentido, este trabajo se ha fundamentado en varios hitos que abarcan desde la optimización de tecnologías ya existentes –los sistemas Fenton, UV/H₂O₂ y foto-Fenton–, a la propuesta de nuevas soluciones como la aplicación de las microondas en combinación con el peróxido de hidrógeno o el desarrollo del sistema UV/ H₂O₂ térmico. La aplicación de estos procesos ha tenido resultados muy favorables sobre efluentes en alta carga de alquilbencensulfonato lineal (LAS), un compuesto surfactante de amplia utilización doméstica e industrial pero no muy estudiado en la oxidación avanzada.

Los resultados de este trabajo sugieren que la optimización de los resultados y de las condiciones de operación de estas tecnologías debe sustentarse principalmente en una adecuada dosificación del oxidante, peróxido de hidrógeno en todos los casos. Concentraciones molares inferiores a la estequiométrica son suficientes para lograr oxidaciones superiores al 70% de efluentes de LAS de una concentración de 1 g L⁻¹. Un exceso en el oxidante adicionado, o en el catalizador Fe²⁺ en el caso del Fenton y foto-Fenton, induce una inhibición en la oxidación y una pérdida en la eficacia del proceso.

Esa primera aproximación a la oxidación avanzada incluyó el análisis de la eliminación de fenol mediante la activación del peróxido con la irradiación por microondas. Los resultados obtenidos apuntan a que este sistema es capaz de generar los radicales hidroxilo necesarios para la destrucción del contaminante, y por tanto puede incluirse en el ámbito de las tecnologías de oxidación avanzada.

El trabajo pasó a enfocarse en un estudio más detallado de la aplicación del sistema UV/H₂O₂ a disoluciones de LAS en alta carga, emulando efluentes provenientes de la industria. Una parte significativa del estudio consistió en la aplicación de temperaturas de reacción superiores a la ambiental, de cara a un posible aprovechamiento energético del calor residual de un potencial efluente industrial.

Manteniendo la adición de peróxido a niveles sub-estequiométricos se logran eliminaciones sustanciales en el tratamiento de concentraciones iniciales en un rango de 1 hasta 20 g L⁻¹ de LAS. Los resultados obtenidos sugieren que la aplicación de la temperatura favorece significativamente la oxidación primaria del contaminante. La modelización cinética realizada indica que tanto la degradación fotolítica como la reacción radicalaria están favorecidos por la temperatura hasta valores en torno a 60 °C.

Sin embargo se ha constatado que son necesarias condiciones de operación más intensivas, temperaturas de 80 °C y mayores adiciones de peróxido, en el caso de enfocar el proceso en una integración con un sistema biológico. A esas condiciones se lograría no sólo la eliminación de una parte significativa del contaminante inicial sino también una mejora en la biodegradabilidad del efluente tratado, con la consiguiente optimización de costes de tratamiento.

Los resultados obtenidos en este trabajo apuntan varias conclusiones destacables. Por un lado la efectividad en la aplicación de las tecnologías de oxidación avanzada sobre efluentes reales de la industria en alta carga contaminante. Por otro lado, la necesidad de seguir incidiendo en la mejora y optimización de este tipo de tecnologías, mediante la integración con el sistema biológico o con la aplicación de temperaturas de reacción superiores a la ambiental.

LABURPENA

Ur baliabide onen eskasiaren gorakada, eta, populazio hazkundera eta industrializazioak dakartzaten ur-eskariaren igoera, premiazkoak dira irtenbide eraginkorrak bilatzeko uren tratamenduetarako, birsorkuntzarako eta berrerabilerarako.

Doktoretza-tesi hau oxidazio aurreratuaren bidez kutsatutako efluenteen tratamenduaren inguruan kokatzen da. Prozesu horietan erabiltzen diren teknologiak kutsatzaileen eraldaketa kimikoan eta suntsipenean oinarritzen dira, batez ere espezie oxidatzaileak sortuz.

Azkeneko hamarkadetan oxidazio aurreratua erabiltzen dituzten teknologiek bilakaera zientifiko garrantzitsua izan dute. Hala, modu egokia bilakatu da substantzia toxikoak tratatzeko, batez ere karga altuko efluenteetarako. Etorkizunera begira teknologia horien erronkak dira, kostuen optimizazioa, efluente errealei begira modelizazio handiagoa lortzea eta oxidazio biologikoarekin batera integratzea.

Zentzu horretan ikerkuntza-lan honek jadanik existitzen diren teknologien optimizaziotik hasita- Fenton sistemak, UV/H₂O₂ eta foto-Fenton-, irtenbide berriak aurkeztera doa, hala nola mikrouhinen erabilera hidrogeno peroxidoarekin batera edo UV/ H₂O₂ sistema termikoaren garapena. Prozesu horiek emaitza oso onak eman dituzte alkibentzenosulfonato linealaren, LAS-aren, karga altuko efluenteetan. Surfaktantea den konposatu hori etxeetan eta industria mailan asko erabiltzen da, baina oxidazio aurreratuan gutxi ikertu da horren inguruan.

Ikerkuntza-lan honetan oinarrituta ondoriozta daiteke emaitzen optimizazioa eta teknologia horien kostuak oxidatzaileen, hidrogeno peroxidoa kasu guztietan, dosifikazioan oinarritu behar dira. Kontzentrazio estekiometrikoa baino baxuagoko kontzentrazioak nahikoak dira 1 g L⁻¹ kontzentrazioko LAS efluenteen %70a baino handiagoko oxidazioak lortzeko. Gehitzen den oxidatzailearen edo Fe²⁺ katalizatzailearen gehiegizkoak Fenton eta foto-Fenton kasuan, oxidazioaren inhibizioa eta prozesuaren eraginkortasunaren galera eragiten dute.

Oxidazio aurreratu horren barruan mikrouhinen irradiazioaren bidez aktibatutako peroxidoaren bidezko fenolaren eliminazioa analizatu da ere lan honetan. Lortutako emaitzen arabera sistema horrek kutsatzailea suntsitzeko beharrezkoak diren hidroxilo erradikalak sortzeko gai da.

Ondoren UV/H₂O₂ sistema karga altuko LAS disoluzioetan aplikatu izan da industrietatik eratorritako efluenteeekin berdindu nahian. Azterketa horren zati esanguratsu bat giro-tenperatura baino erreakzio-tenperatura altuagokoak aplikatzean datza; hala, industri efluente baten hondar-berotik energia aprobeitza zitekeen.

Peroxidoaren adizio maila subestekiometrikoa mantentzen bada funtsezko eliminazioak lortzen dira hasierako kontzentrazioen tratamenduan LASeko 1–20 g L⁻¹ tartean. Lortutako emaitzen arabera tenperaturak kutsatzailearen oxidazio primarioa faboratzen du. Burutu dugun modelizazio zinetikoak adierazten du tenperaturak, 60 °C arte, degradazio fotolitikoa zein erreakzio erradikalarioa faboratzen duela.

Hala ere konprobatu da, prozesu hori sistema biologiko batean integratzeko baldintza bortitzagoak behar direla, 80 °C-ko tenperaturak eta peroxido kantitate handiagoak. Baldintza horietan hasierako kutsatzailearen parte garrantzitsua eliminatzea eta tratatutako efluentearen biodegradagarritasuna hobetzea lortuko litzateke eta ondorioz, tratamendu-kostuak optimizatuko lirateke.

Ikerkuntza-lan honetan lortutako emaitzetatik zenbait ondorio azpimarra daitezke. Alde batetik oxidazio aurreratuan oinarritutako teknologiak eraginkorrak direla industria-efluente errealak eta kutsatzaile karga altua duten efluenteak tratatzeko. Bestalde teknologia horien hobekuntzan eta kostuen optimizazioan sakontzen jarraitzeko beharra, sistema biologikoarekin batera integratuz edo giro-tenperatura baino altuagoko erreakzio-tenperaturak aplikatuz.

ÍNDICE

1. TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA, ESTADO DEL ARTE.....	1
1.1 Perspectiva global del agua, su utilización y escenarios futuros.....	5
1.2 Procesos de oxidación avanzada, fundamentos de la oxidación química.	9
1.3 Nuevos desarrollos y tendencias futuras.....	12
1.4 Problemática del LAS y del fenol.	16
1.5 Referencias bibliográficas.....	21
2. OBJETIVOS.....	27
3. MÉTODOS EXPERIMENTALES Y OPERACIONALES.	33
3.1 Métodos analíticos.	37
3.2 Metodologías operacionales.	54
3.3 Referencias bibliográficas.....	64
4. ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD Y EFICIENCIA DE DISTINTAS TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA EFLUENTES EN ALTA CARGA.	67
4.1 Antecedentes, características y viabilidad de la aplicación de la oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes contaminados.	73
4.2 Aproximación en la aplicación del reactivo Fenton a un efluente industrial y de alta carga.....	92
4.3 Aplicación de tecnologías de oxidación avanzada a un efluente de LAS en alta carga.	113
4.4 Referencias bibliográficas.....	143

5.	TRATAMIENTO FOTOLÍTICO DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA ALTA CARGA.	157
5.1	Sistemas fotolíticos: fundamentos, tecnologías disponibles, aplicaciones y potencialidades.....	163
5.2	Estudio de la influencia de las variables de operación en el sistema UV/H ₂ O ₂	181
5.3	Estudio cinético.....	201
5.4	Efecto de la oxidación en la biodegradabilidad.....	219
5.5	Referencias bibliográficas.....	227
6.	FOTÓLISIS TÉRMICA PARA ALTA CARGA.	239
6.1	Antecedentes de la aplicación de temperaturas superiores a la ambiental en las tecnologías de oxidación avanzada (TOAs).....	244
6.2	Estudio de la influencia de las variables de operación en el sistema UV/H ₂ O ₂ térmico.....	250
6.3	Otros criterios en la selección de las variables de operación del proceso.....	273
6.4	Estudio cinético.....	291
6.5	Aspectos comparativos entre los sistemas fotolíticos.....	303
6.6	Referencias bibliográficas.....	317
7.	CONCLUSIONES.	327
7.1	Conclusiones generales.	331
7.2	Conclusiones específicas.	332
7.3	Potenciales áreas de mejora y ámbitos de estudio futuros.	335

1.

TECNOLOGÍAS DE
OXIDACIÓN AVANZADA,
ESTADO DEL ARTE

1	TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA, ESTADO DEL ARTE.....	5
1.1	Perspectiva global del agua, su utilización y escenarios futuros.....	5
1.2	Procesos de oxidación avanzada, fundamentos de la oxidación química.....	9
1.3	Nuevos desarrollos y tendencias futuras.....	12
1.4	Problemática del LAS y del fenol.	16
1.4.1	El alquilbencensulfonato lineal (LAS).	16
1.4.2	El fenol.	19
1.5	Referencias bibliograficas.	21

1 TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA, ESTADO DEL ARTE.

Este capítulo introductorio quiere enmarcar a las tecnologías de oxidación avanzada en el escenario presente y futuro del tratamiento de aguas como parte de la solución de la problemática global de los recursos hídricos.

En una primera parte se describe la situación del agua a nivel mundial y la imperante necesidad de agua limpia y segura como condición necesaria para el desarrollo humano. En ese esfuerzo global las tecnologías de oxidación avanzada pueden contribuir en el tratamiento y mejora de la calidad de las aguas contaminadas. En un segundo apartado se quiere ahondar en las principales características de este tipo de tecnologías. En un tercer apartado se esbozarán las principales tendencias y líneas de desarrollo actuales y futuras de la oxidación avanzada. Finalmente, el último apartado corresponde a la problemática específica de los dos contaminantes con los que se ha trabajado. Por un lado el alquilbencensulfonato lineal (LAS), un surfactante con una gran presencia en numerosos productos industriales y del hogar; y por otro lado el fenol, compuesto aromático presente en un buen número de procesos industriales.

Complementariamente a este capítulo introductorio, cada uno de los tres capítulos de resultados –capítulos 4, 5 y 6– se acompaña con un apartado inicial en el que se han descrito las bases científicas, ejemplos y referencias de las principales tecnologías de oxidación avanzada y sus aplicaciones.

1.1 PERSPECTIVA GLOBAL DEL AGUA, SU UTILIZACIÓN Y ESCENARIOS FUTUROS.

El agua es esencial para la vida, el desarrollo humano y el económico. En especial las poblaciones de los países más desfavorecidos son las que más condicionadas están en su desarrollo por la disponibilidad de un agua limpia y segura.

En la actualidad casi 900 millones de personas no tienen acceso al agua limpia y 2600 millones no dispone de saneamiento adecuado (WHO-UNICEF, 2010).

1. Estado del arte.

Las causas de esta crisis mundial en el acceso y la calidad del agua nada tienen que ver con una escasez del recurso, Figura 1.1a, sino más bien con una conjunción de factores entre los que se destacan la pobreza, las desigualdades de poder, las políticas erróneas en la gestión del agua o la falta de gobernabilidad (PNUD, 2006). Es por tanto posible, necesario y urgente encontrar soluciones multidisciplinarias a esta crisis.

A escasos 5 años para el cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo del Milenio (UNDESA, 2009) y tras el reconocimiento en julio de 2010 por parte de la Asamblea General de las Naciones Unidas del Derecho Humano al Agua y al Saneamiento, puede decirse que la crisis mundial del agua puede tener consecuencias trágicas en la erradicación de la pobreza y en el mantenimiento de los niveles de desarrollo alcanzados hasta la fecha. Todo ello además puede verse exacerbado por las nuevas presiones humanas y ambientales como son el crecimiento de la población –se prevé un escenario de 9 billones de personas para el año 2050 (UNFPA, 2009)–, las cada vez mayores necesidades de agua para la agricultura y la ganadería o la escasez de agua y la variabilidad ambiental causada por el cambio climático, Figura 1.1b.

En ese contexto global las aguas contaminadas por ausencia o inadecuado tratamiento son una de las peores amenazas para la salud y el desarrollo humano, además de suponer una creciente presión sobre los ecosistemas. La Evaluación de los Ecosistemas del Milenio (MEA, 2005), que relaciona el bienestar humano con el adecuado estado ambiental, indica que cerca del 60% de los ecosistemas están severamente degradados por la presión humana. Los efluentes contaminados, bien sea por patógenos, metales, compuestos orgánicos de síntesis o un amplio espectro de contaminantes, pueden tener efectos bioacumulativos, persistentes y sinérgicos. Se debe tener en cuenta que cerca del 70% de las aguas de consumo han tenido un anterior uso productivo (UN HABITAT-UNEP, 2010).

En general, no se tiene en cuenta que los beneficios, tanto humanos como económicos, de un adecuado tratamiento de las aguas son enormes, mayores si cabe que los costes de la inacción. Además de salvar vidas presentes y futuras una adecuada gestión hídrica puede aumentar entre un 5 y un 14% el PIB de un país (World Bank, 2010).

La industria juega un papel significativo en este contexto global, consumiendo entre un 5 y un 20% del agua disponible (Figura 1.2) y generando a su vez una parte importante de la contaminación de las aguas (WWAP, 2006). En comparación con el bajo volumen de agua utilizado, los efluentes industriales generan una significativa presión en el medio debido su alta potencialidad contaminante. Si bien en los países desarrollados existe una amplia gama de instrumentos normativos y actuaciones voluntarias, los recursos hídricos de la gran mayoría de esos países siguen sufriendo elevados índices de contaminación. En los países en desarrollo y emergentes la situación es si cabe más dramática ya que cerca del 70% de las aguas industriales se vierten sin tratar a cauces de abastecimiento humano (WWAP, 2009).

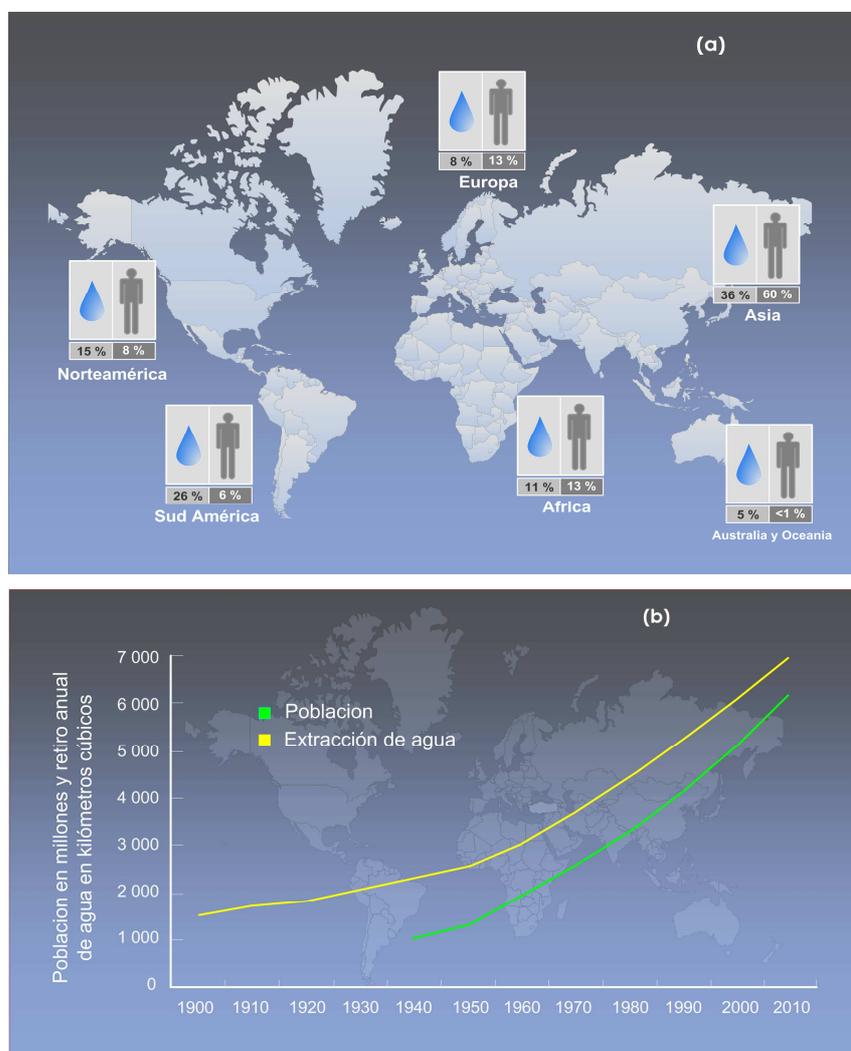


Figura 1.1. (a) Disponibilidad de agua en función de la población, **(b)** previsiones del consumo mundial de agua (Fuente: UNESCO).

1. Estado del arte.

Entre las industrias que consumen más agua se encuentran las industrias papeleras (80–2000 metros cúbicos por tonelada producida), la del acero (3–250 metros cúbicos por tonelada producida) o la de los jabones (1–35 metros cúbicos por tonelada producida), entre otras (UNIDO, 2007). La industria papelera, la minera, las tenerías, las refinerías o las industrias farmacéuticas son las principales generadoras de efluentes contaminantes.

Consecuentemente, el sector industrial tiene una responsabilidad directa en la reducción de la potencial contaminación y presión en el medio hídrico y natural. En ese sentido se trabaja sobre incentivos económicos, en nuevos y más estrictos marcos regulatorios o en la implantación de medidas de vigilancia y control.

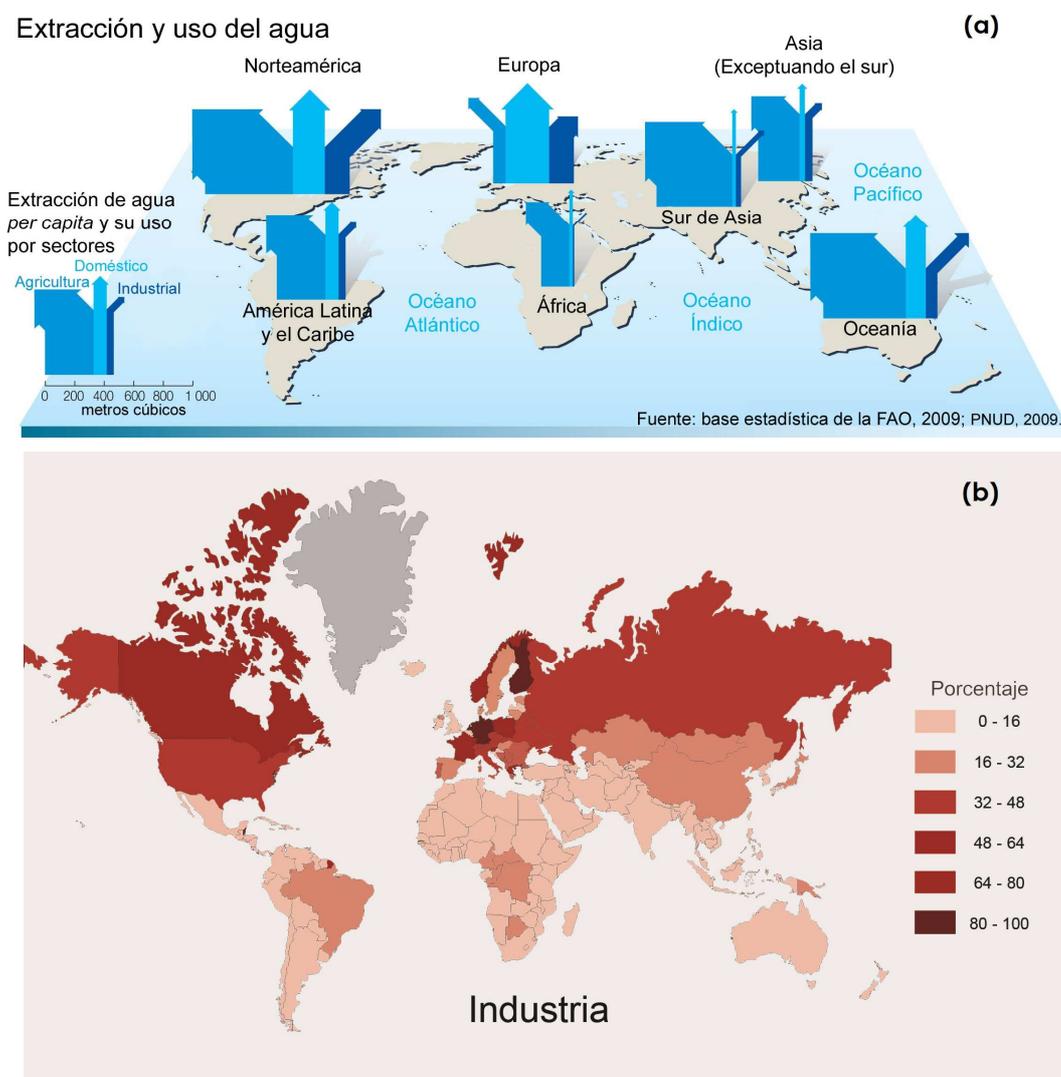


Figura 1.2. (a) Usos del agua en el mundo por sectores, y **(b)** por países (Fuente: PNUMA/ UN HABITAT y UNESCO).

Para la reducción de la contaminación siempre es más efectiva la paulatina implantación de ciclos de producto más sostenibles que el tratamiento 'a final de chimenea' de los residuos generados. Sin embargo esto no es siempre posible o viable, y a día de hoy la industria sigue siendo y será una de las actividades con mayor presión en el medio hídrico. Por ello, se hace necesario el desarrollo de nuevas y mejores tecnologías en la descontaminación de las aguas.

Estas nuevas tecnologías deben buscar el compromiso de ofrecer una alta eficacia –en especial frente a contaminantes complejos y refractarios– en conjunción con unos razonables costes de tratamiento, particularmente necesario en un escenario con un creciente desarrollo industrial de los países en desarrollo y emergentes.

1.2 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA, FUNDAMENTOS DE LA OXIDACIÓN QUÍMICA.

En este contexto las tecnologías de oxidación avanzada se están consolidando como una de las más eficaces y versátiles opciones en el tratamiento de efluentes contaminados, especialmente en aguas de origen industrial.

Históricamente el tratamiento de la contaminación antropogénica de las aguas se ha llevado a cabo con métodos convencionales como los procesos biológicos, la floculación-precipitación, la cloración o la adsorción en carbón activo, por citar algunas tecnologías de uso común. Sin embargo, en ciertas ocasiones este tipo de tecnologías no llegan a ser del todo eficaces, bien sea por la alta carga contaminante del efluente a tratar o porque con las tecnologías disponibles no es posible alcanzar los requerimientos de vertido y depuración.

Cada vez es más común la presencia de compuestos persistentes en las aguas de consumo, aguas superficiales o en los efluentes de las depuradoras (Ikehata, 2008), siendo ésta una prueba fehaciente de la necesidad de procesos más intensivos en la destrucción de sustancias contaminantes.

En las últimas décadas las tecnologías de oxidación avanzada se han consolidado como una alternativa eficaz en la destrucción de sustancias tóxicas, incluyendo las orgánicas, inorgánicas o patógenos.

1. Estado del arte.

Estas tecnologías se han utilizado asimismo en la remediación de suelos contaminados, aguas subterráneas o superficiales y sustancias gaseosas (USEPA, 1998; Gogate, 2004). En general las tecnologías de oxidación avanzada se utilizan en el tratamiento de aguas para efluentes contaminados de una alta estabilidad química y/o una baja biodegradabilidad (Poyatos, 2010).

La oxidación avanzada la componen una variada y amplia gama de tecnologías basadas en su mayoría en la generación de los radicales hidroxilo para la destrucción de contaminantes. Estos radicales tienen un alto potencial redox (2,9 eV) y son capaces de destruir e incluso mineralizar cualquier contaminante orgánico (Comninellis, 2008; Sirtori, 2009). Este tipo de reacciones se caracterizan por su no-selectividad y por las altas velocidades de reacción, entre 10^7 y $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Arslan-Alaton, 2003). Se ha probado la eficacia de la oxidación avanzada en la destrucción de contaminantes como hidrocarburos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compuestos aromáticos (benceno, fenol, tolueno), compuestos orgánicos volátiles, detergentes, tintas o pesticidas.

Los radicales hidroxilo se generan in situ por la aplicación directa o por la combinación de agentes oxidantes como el ozono, el peróxido de hidrógeno, la radiación ultravioleta o las sales férrico/ferrosas. Entre la gran variedad de tecnologías disponibles las más comunes son la combinación UV y peróxido (UV/H₂O₂), el reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂), el foto-Fenton, que es una combinación de las anteriores, o la fotocatalisis (UV/TiO₂). La continua innovación de estas tecnologías está propiciando nuevos desarrollos como la aplicación de microondas, de ultrasonidos o de nuevos catalizadores (Catalkaya, 2008).

Entre las **ventajas** de la oxidación avanzada se encuentran la potencialidad de eliminar altas cargas y la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes debido al carácter no-selectivo de los radicales hidroxilo. Son procesos basados en la destrucción de contaminantes y no en un mero cambio de fase (como es el caso del carbón activo) y si bien pueden producir lodos, lo hacen en una menor cantidad que los procesos biológicos convencionales. Permiten además la transformación de contaminantes tóxicos en otros productos menos refractarios que pueden ser tratados por oxidación biológica. Son procesos de gran versatilidad, en ocasiones muy sencillos de operar y que en su mayoría se dan a temperatura ambiente.

Por el contrario, una de las principales **desventajas** de estas tecnologías es su intensidad energética, lo que las convierte en ocasiones en una alternativa costosa (Krichevskaya, 2011) en especial si el objetivo es la oxidación total (mineralización) de los contaminantes. En ocasiones la presencia de compuestos oxidantes remanentes en la reacción como el peróxido o los catalizadores pueden tener efectos adversos, tanto porque pueden conferir una mayor toxicidad al medio o aumentar los costes de recuperación, respectivamente.

Por último cabe decir que en contraste con el alto número de investigaciones y de patentes desarrolladas, la oxidación avanzada no ha tenido hasta la fecha una implantación real en el tratamiento de efluentes contaminados, siendo éste uno de sus retos a futuro.

La Figura 1.3 destaca la posición de las diferentes tecnologías de oxidación avanzada en el marco de los procesos de tratamiento de aguas. En general las tecnologías de oxidación avanzada son eficaces en el tratamiento de efluentes de medio caudal con una carga máxima de 5 g L⁻¹. La selección de la tecnología debe hacerse en función de su eficacia y coste, dependiendo a su vez de la carga y la tipología del contaminante a tratar (Litter, 2005).

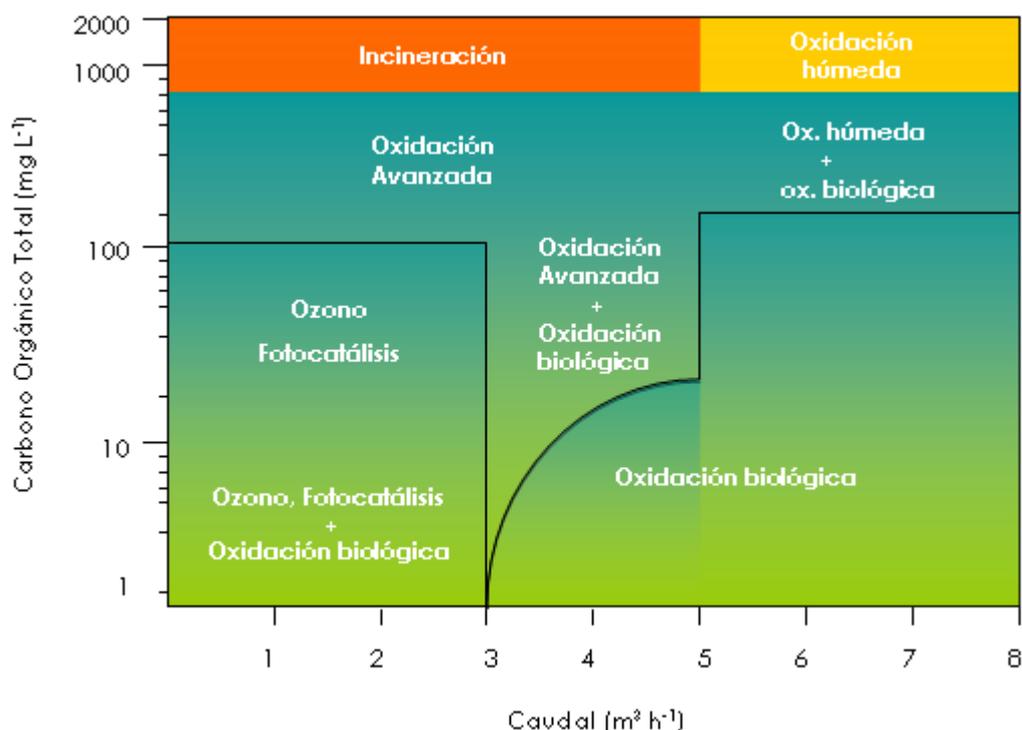


Figura 1.3. Clasificación de las distintas tecnologías para el tratamiento de efluentes contaminados en función del caudal y de la concentración (Domenech, 2004).

En la optimización de este tipo de tecnologías, en especial en el tratamiento de efluentes industriales reales con matrices complejas, es absolutamente necesaria una etapa previa de modelización y caracterización. Ese trabajo de investigación debe estar enfocado a la correcta elección y definición de procesos más idóneos y a la correcta elección de las condiciones de reacción, para hacer que estas tecnologías sean eficientes así como ambiental y económicamente sostenibles.

El interés en las tecnologías de oxidación avanzada, tanto por la diversidad de los procesos que la componen como por su amplio potencial de aplicación, se ha traducido en más de 4500 artículos publicados en revistas de impacto sólo en el período 2005–2007 (Comninellis, 2008). Esos trabajos ofrecen una visión global sobre las nuevas tendencias e intereses hacia los que se está enfocando la oxidación avanzada, destacando aspectos como el tratamiento de efluentes reales de la industria, el tratamiento de sustancias de alta toxicidad, la descontaminación de micro-contaminantes, la integración con la oxidación biológica, el desarrollo de nuevas tecnologías de oxidación o el análisis energético y de costes, entre otros aspectos.

1.3 NUEVOS DESARROLLOS Y TENDENCIAS FUTURAS.

Existe la percepción de que la aplicabilidad de las tecnologías de oxidación avanzada está condicionada por los elevados costes. Sin embargo su aplicación no sólo debe hacerse en los casos en los que ésta resulte rentable, sino que su alta efectividad debe hacer que en ocasiones se deban tener en cuenta otras consideraciones.

En ese sentido cabe destacar la creciente escasez de agua de buena calidad, en especial en zonas áridas y semi-áridas, que cada día se ve acrecentada por el cambio global. Así, se deben considerar los efluentes tratados en las plantas depuradoras como un **recurso**, es decir, se debe promover la regeneración de las aguas y su reutilización (Fatta-Kassinos, 2010). Soluciones eficaces en la eliminación de contaminantes persistentes y/o microorganismos para alcanzar los estándares de reutilización serán cada vez más demandados y utilizados. Las tecnologías de oxidación avanzada pueden jugar un papel sustancial en el logro de ese objetivo, en especial por su

efectividad en el tratamiento de los denominados contaminantes emergentes, los micro-contaminantes o bien como un proceso alternativo de desinfección.

Además de los compuestos orgánicos persistentes más comunes y clásicos (insecticidas, disolventes...) en décadas recientes se está identificando una serie de compuestos, tanto naturales pero principalmente sintéticos, con alto impacto en el medio como pueden ser los pesticidas, compuestos farmacéuticos, disruptores endocrinos, surfactantes o toxinas microbianas, entre otros (Ikehata, 2008).

Son numerosos los trabajos de oxidación avanzada que se han enfocando al tratamiento de estos compuestos xenobióticos, con mejores resultados que otro tipo de tecnologías como el carbón activo. También la oxidación avanzada es una de las alternativas más firmes en la sustitución de las tecnologías de desinfección más comunes como la cloración, que como se ha comprobado puede generar sustancias organocloradas tóxicas.

Por otro lado la **optimización de los costes** de inmovilizado y de tratamiento de las tecnologías de oxidación avanzada es una realidad cada vez más presente y que hace de estos procesos una opción atractiva para la industria del agua. Ikehata (2008) ofrece algunos datos relativos a costes, enunciando que se podría aplicar esta tecnología en el tratamiento de hasta un máximo de unos cientos de mg L⁻¹ de sustancias tóxicas con un coste estimado de entre 1 y 5 euros por metro cúbico. En el caso de efluentes de baja toxicidad en mezcla con aguas residuales, este coste se reduciría hasta los 0,1–0,3 euros por metro cúbico.

Con ese objetivo se está trabajando desde varios enfoques de gran interés como pueden ser la utilización de la oxidación como un pretratamiento, la utilización de la luz solar como fuente de energía o la utilización de catalizadores de última generación con un mayor ciclo de vida. Además de estas opciones los equipos de trabajo y líneas de investigación en nuevas tecnologías de oxidación avanzada están cada día más preocupados en el **desarrollo de sistemas sostenibles**, tanto económica como ambientalmente, frente a otras innovaciones menos prácticas.

En el ámbito de la aplicación de la luz solar son destacables los resultados obtenidos en las últimas décadas por el grupo de trabajo de la Plataforma Solar de Almería. Se han desarrollado plantas piloto con procesos foto-Fenton, foto-catalíticos y de oxidación avanzada en combinación con la oxidación biológica, en las que se han obtenido

magníficos resultados en el tratamiento de aguas con presencia de pesticidas y contaminantes persistentes (Blanco, 2007). La comercialización de tecnologías de oxidación avanzada con aprovechamiento de la luz solar sería una opción idónea para los países en desarrollo, tanto por su baja disponibilidad económica como por su mayor potencial solar en la mayoría de los casos. Es especialmente interesante, por meritorio y por su singularidad, el trabajo de Kenfack (2009) de transferencia de tecnología a Burkina Faso para el tratamiento de aguas contaminadas por pesticidas mediante una planta piloto de oxidación avanzada con energía solar.

Sin embargo en muchas ocasiones la optimización, mejora e innovación de los procesos viene de la mano de la combinación de tecnologías ya existentes. Son especialmente interesantes las sinergias que pueden surgir de la aplicación simultánea o secuencial de tecnologías. Algunos ejemplos significativos pueden ser las combinaciones entre el oxidante más utilizado que es el peróxido de hidrógeno y otras tecnologías en uso como son el ozono, la oxidación húmeda, las microondas o los ultrasonidos.

Merece especial atención una alternativa que ya se ha apuntado anteriormente y que es la utilización de la oxidación avanzada como pretratamiento a una oxidación biológica convencional. Puesto que la destrucción total de un compuesto (mineralización) puede ser altamente costosa y en ocasiones imposible, este proceso integrado persigue una primera oxidación media, logrando unos subproductos que sean menos tóxicos que los originarios y por tanto susceptibles de ser eliminados totalmente en un proceso biológico.

A partir de un punto de inflexión este sistema integrado logra reducir los costes de operación, Figura 1.4, ya que la oxidación biológica es la opción más barata de tratamiento de aguas además de optimizar la velocidad de oxidación del efluente.

Este punto óptimo debe ser adecuadamente definido para cada compuesto o matriz contaminante para las diferentes combinaciones posibles de tecnologías de oxidación, tanto químicas como convencionales.

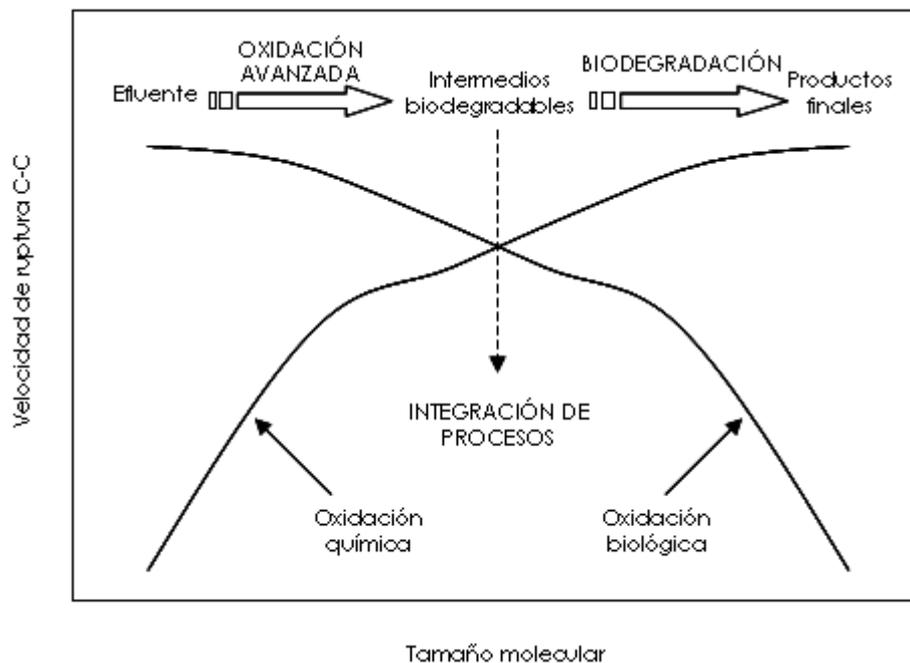


Figura 1.4. Concepto de la integración de la oxidación avanzada y la biológica (Comninellis, 2008).

Otro de los retos de las tecnologías de oxidación avanzada es su aplicación real, es decir la traslación en forma de patentes comerciales de la tecnología desarrollada (Vilhunen, 2010). Existen en el mercado algunas interesantes aplicaciones, principalmente de las tecnologías que han tenido un mayor desarrollo científico como la oxidación húmeda (Fenton a temperatura y presiones elevadas), la tecnología de ozonización, el sistema UV/H₂O₂ (USEPA, 1998) o de la fotocatalisis y del foto-Fenton (Litter, 2010).

A modo de resumen puede decirse que las tecnologías de oxidación avanzada se están consolidando como la opción más eficaz en el tratamiento de efluentes contaminados por sustancias recalcitrantes o tóxicas. Es destacable su alta versatilidad, la amplia variedad de tecnologías disponibles y la posibilidad que ofrecen de combinarse con las tecnologías más convencionales, en especial con el sistema biológico como ya se ha comentado anteriormente.

En ese sentido, los principales retos a futuro pasan por lograr una mayor eficiencia, en especial económica, el desarrollo de modelos y estrategias de integración con procesos convencionales, una mayor implantación comercial y el estudio de su comportamiento sobre los nuevos contaminantes emergentes.

1.4 PROBLEMÁTICA DEL LAS Y DEL FENOL.

En este trabajo se han estudiado dos tipos diferentes de contaminantes, por un lado el fenol y por otro lado los surfactantes.

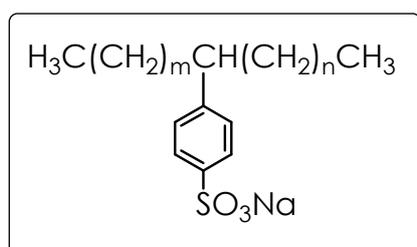
En este último caso se ha analizado la oxidación de un efluente real de una planta de producción de jabones industriales y domésticos si bien el peso de este trabajo de investigación se ha desarrollado sobre disoluciones sintéticas de **LAS** (alquilbencensulfonato lineal).

1.4.1 El alquilbencensulfonato lineal (LAS).

Los surfactantes son un variado grupo de compuestos químicos que tienen propiedades limpiadoras y solubilizantes. Combinan en una misma molécula las propiedades hidrófobas e hidrófilas al ser sustancias compuestas por una parte polar que se disuelve en agua y un hidrocarburo no-polar. Se utilizan a nivel domestico en forma de detergentes pero también en las industrias textiles, de pinturas, de pesticidas, farmacéuticas o del papel (Mungray, 2009). Existen cuatro clases de surfactantes dependiendo de la carga en disolución; los aniónicos, iónicos, no-iónicos y anfóteros.

Los aniónicos, con carga negativa en disolución y buenas propiedades deterativas, tienen un extensivo uso comercial. Entre ellos, los alquilbencensulfonatos lineales (LAS) son los más utilizados a nivel mundial. Sólo en 2003 se produjeron 18,2 millones de toneladas de este compuesto, casi el 30% del total de surfactantes producidos en el mundo (Temnick, 2004). Los LAS se introdujeron a partir de los años 60 en sustitución de los alquilbencenosulfonados (ABS) ya que la cadena alquílica de éstos era excesivamente ramificada, inhibiendo su biodegradación y causando enormes problemas de espumas en las plantas depuradoras.

Tabla 1.1. Propiedades de los LAS.



$$m+n=10-13$$

Punto de fusión= -10 °C

Densidad=1,045 g cm³

Peso molecular =318 g mol⁻¹

pKa= 2,12

Los LAS son una mezcla de diferentes isómeros fenilos y sus homólogos con una cadena alquílica lineal compuesta por entre 10 y 13 carbonos, si bien esta formulación es muy variable. Son por tanto una mezcla de aproximadamente 20 compuestos, 18 de ellos mezclas racémicas. La composición y número de carbonos varía dependiendo del LAS comercial que se utilice, existiendo en el mercado una oferta muy variada.

Uno de los principales riesgos de los surfactantes, y en especial de los LAS, está relacionado con su biodegradabilidad. Si bien existe la creencia que los surfactantes en general son compuestos fácilmente eliminables a través de sistemas convencionales de depuración biológica, esto no es siempre así. La biodegradabilidad de los surfactantes depende en gran medida de la naturaleza del compuesto –de sus grupos funcionales, de la longitud de la cadena alquílica, etc.. –, y también del tipo de microorganismos sobre los que se sustenta ese proceso biológico.

Si bien la gran mayoría de surfactantes –los alcohol sulfonados, los alcohol etoxilados o los alifáticos– pueden considerarse como biodegradables, los que en su composición tienen el anillo aromático no lo son tanto. En este último grupo se encuentran los alquilfenol etoxilados y los LAS (Ikehata, 2004).

En relación a la biodegradabilidad de los surfactantes es importante distinguir entre la biodegradación primaria y última. En el caso de los LAS la pérdida del grupo sulfonado representaría una primera etapa que conduciría a la pérdida inmediata de sus propiedades surfactantes. Por el contrario, la biodegradación última implicaría la transformación completa u oxidación total (Roig, 1999). Son muchos los autores que han estudiado el mecanismo de biodegradación de los LAS (Swisher, 1987; Cavalli, 1996; van Ginkel, 1996; Scott, 2000; Schulz, 2000), para concluir que la ruptura de la cadena alquílica produce compuestos sulfofenil carboxilados que son refractarios a una mayor oxidación.

Se está estudiando el efecto de estos intermedios de oxidación en el medio ya que se ha constatado que tienen una biodegradabilidad muy limitada (Jensen, 1999). Además, otros autores han estudiado la trazabilidad de los LAS a su paso por las estaciones depuradoras, para constatar que si bien se biodegrada gran parte del influente hay una gran parte asociada a los sólidos suspendidos que directamente se viabiliza a los lodos de depuradora y escapa del tratamiento biológico.

En cuanto a los diferentes tratamientos biológicos, debe decirse que la oxidación anaerobia no es eficaz en el caso de los LAS, que tienen un comportamiento absolutamente refractario, habiéndose encontrado cantidades significativas en el efluente, afectando además al buen funcionamiento del sistema (García, 2006).

A modo de conclusión se puede decir que los LAS, tanto por su amplia utilización como por su probada presencia y posible impacto en el medio natural, son una de las sustancias xenobióticas que deberían ser consideradas prioritarias.

En este sentido, y como se ha comentado anteriormente, la oxidación avanzada podría ser una buena opción en la eliminación de los LAS, en especial utilizando la oxidación química como pretratamiento en las plantas de depuradoras convencionales.

Se han encontrado en la literatura una serie de trabajos de gran interés en la aplicación de la oxidación avanzada a los LAS. Se puede decir que se han aplicado casi toda la variedad de tecnologías, desde las más simples como el sistema Fenton a las más avanzadas como los ultrasonidos (Ashokkumar, 2003) o la fotocatalisis (Zhang, 2003; Cuzzola, 2005). En ocasiones se han utilizado disoluciones sintéticas de LAS, en baja o alta carga, pero en otros trabajos se han utilizado efluentes industriales reales.

En el caso de la oxidación de LAS con el sistema Fenton (Lin, 1999; Mailhot, 1999; Sanz, 2003; Pagano, 2008; Wang, 2008) se ha constatado la necesidad de utilizar por regla general concentraciones superiores a las comúnmente utilizadas de sales de hierro y de peróxido, probablemente debido a la captación o secuestro de esos compuestos por parte de las moléculas de LAS.

En un potencial sistema integrado con la oxidación biológica, son muchos los autores que han logrado mejorar la biodegradabilidad final de un efluente de LAS con la aplicación de diversas tecnologías como la ozonización (Beltrán, 2000; Ledakowitz, 2002), la fotólisis (Sanz, 2003(2); Mehrvar, 2006) o la oxidación húmeda (Mantzavinos, 2001; Patterson, 2001; Abu-Hassan, 2005).

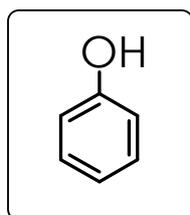
1.4.2 El fenol.

En este trabajo doctoral se ha utilizado en ciertos casos el **fenol** como compuesto de contraste y comparación al LAS.

Entre la gran variedad de compuestos potencialmente contaminantes el fenol y las sustancias fenólicas han sido ampliamente estudiadas debido por un lado a su alta toxicidad y por otro lado por su utilización masiva en un buen número de procesos industriales (Santos, 2001). Es una molécula sencilla, de una alta aromaticidad y cuyo mecanismo de reacción ha sido profundamente estudiado (Devlin, 1984).

El fenol está presente como reactivo, producto o disolvente en industrias farmacéuticas, petroquímicas o químicas en la producción de resinas y compuestos poliméricos.

Tabla 1.2. *Propiedades del fenol.*



Punto de fusión=43 °C

Densidad=1,070 g cm⁻³

Peso molecular=94,11 g mol⁻¹

pKa=9,95

Son de gran interés además la amplia gama de derivados fenólicos como los clorofenoles, los cresoles o los nitrofenoles, así como los compuestos de condensación del fenol, los taninos y ligninas. Estos compuestos aparecen a menudo como efluente en muchos procesos de las industrias madereras, las tenerías que utilizan taninos naturales, en la industria del corcho o del vino (las vinazas) o en la industria aceitera en forma de alpechines (Gernjak, 2003).

El fenol puede ser eliminado del medio acuoso por procesos físicos, biológicos o químicos, dependiendo de la fuente de origen del contaminante, de la concentración y caudal del efluente y de los requerimientos de vertido.

En cualquier caso, la mayoría de efluentes fenólicos industriales tiene concentraciones entre 1,5 y 4000 mg dm⁻³, siendo por tanto muy concentrados para un tratamiento biológico debido a su naturaleza

1. Estado del arte.

refractaria y muy diluidos para los procesos físicos, por lo que una de las mejores opciones en la eliminación de fenol es la oxidación avanzada (Valkaj, 2011).

En ese sentido son numerosos los trabajos que pueden encontrarse en la literatura en la aplicación de diferentes tecnologías de oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes fenólicos, tanto sintéticos como provenientes de situaciones reales industriales. Por destacar sólo algunos de ellos, se han encontrado algunos trabajos que hacen referencia a tecnologías más clásicas o convencionales como el Fenton (Goi, 2002; Pontes, 2011), el sistema UV/H₂O₂ (De, 1999; Alnaizy, 2000, Esplugas, 2002, de Luis, 2011), foto-Fenton (Araña, 2001; Sun, 2011), así como otros estudios de técnicas más innovadoras como la oxidación húmeda (Santos, 2011), los ultrasonidos en combinación con el carbón activo (Landi, 2010) o la oxidación electroquímica (Xavier, 2011).

1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Abu-Hassan M.M., Mantzavinos D., Metcalfe I.S., 'Wet air oxidation and ultrasound for the removal of linear alkylbenzene sulfonates from wastewater: the beneficial role of catalysis', *Topics in Catalysis*, 33, 1-4, 2005.
- Alnaizy R., Akgerman A., 'Advanced oxidation of phenolic compounds', *Advances in Environmental Research*, 4, 233-244, 2000.
- Araña J., 'Highly concentrated phenolic wastewaters treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR', *Chemosphere*, 44, 1017-1023, 2001.
- Arslan-Alaton I., 'A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater', *Coloration Technology*, 119, 345-353, 2003.
- Ashokkumar M., 'Sonochemical degradation of sodium alkylbenzenesulfonate in aqueous solution', *Australian Journal of Chemistry*, 56, 1045-1049, 2003.
- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M., 'Sodium Dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater. 2. kinetics of the integrated ozone-activated sludge system', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2221-2227, 2000.
- Blanco J., Fernandez P., Malato Sixto, 'Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview', *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 4-15, 2007.
- Catalkaya E.C., Kargi F., 'Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals', *Journal of Environmental Management*, 87, 396-404, 2008.
- Cavalli, L., Cassani, G., Lazzarin M., 'Biodegradation of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) and alcohol ethoxylate (AE)', *Tenside Surfactants Det.*, 33, 2, 158-165, 1996.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poullos I., Mantzavinos D., 'Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776, 2008.
- Cuzzola A., Raffaelli A., Salvadori P., 'Linear alkylbenzenesulphonic acids (LAS) oxidation by H₂O₂ and O₂: an investigation by gas- and liquid-chromatography coupled with mass spectrometry', *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 113-120, 2005.

1. Estado del arte.

- De A.K., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Dutta B.K., 'Estimation of OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation', *Journal of Hazardous Materials B*, 64, 91-104, 1999.
- De Luis A.M., Lombraña J.I., Menéndez A., Sanz J., 'Analysis of the toxicity of phenol solutions treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe oxidative systems', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 1928-1937, 2011.
- Devlin H.R., Harris I.J., 'Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen', *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 23, 387-392, 1984.
- Domenech X., Jardim W., Litter M., 'Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes', en 'Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, Madrid, 7-34, 2004.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M., 'Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation', *Water Research*, 36, 1034-1042, 2002.
- Fatta-Kassinos D. (eds.), 'Xenobiotics in the urban water cycle: mass flows, environmental processes, mitigation and treatment strategies', *Environmental Pollution*, 16, 2010.
- García M.T., Campos E., Sánchez-Leal J., Ribosa I., 'Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge', *Water Research*, 40, 2958-2964, 2006.
- Gernjak W., Klutzer T., Glaser A., Malato S., Cáceres J., Bauer R., Fernández-Alba A.R., 'Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic compounds', *Chemosphere*, 50, 71-78, 2003.
- 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, 501-551, 2004.
- Goi A., 'Hydrogen peroxide photolysis, Fenton's reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenol: a comparative study', *Chemosphere*, 46, 913-922, 2002.
- Ikehata K., El-Din M.G., 'Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review', *Ozone: Science and Engineering*, 26, 327-343, 2004.
- Ikehata K., El-Din M.G., Snyder S.A., 'Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater', *Ozone: Science and Engineering*, 30, 21-26, 2008.

- Jensen J., 'Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in terrestrial environment', *The science of the total environment*, 226, 93-111, 1999.
- Kenfack S., Sarria V., Wéthé J., Cissé G., Maïga A.H., Klutse A., Pulgarin C., 'From laboratory studies to the field applications of advanced oxidation processes: a case study of technology transfer from Switzerland to Burkina Faso on the field of photochemical detoxification of biorecalcitrant chemical pollutants in water', *International Journal of Photoenergy*, 2009.
- Krichevskaya M., Klauson D., Portjanskaja E., Preis S., 'The cost evaluation of advanced oxidation processes in laboratory and pilot-scale experiments', *Ozone: Science & Engineering*, 33, 211-223, 2011.
- Landi M., Naddeo V., Belgiorno V., 'Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption on granular activated carbon', *Desalination and Water Treatment*, 23, 181-186, 2010.
- Ledakowicz S., Jamroz T., Sencio B., Perkowski J., 'Biotoxicity and biodegradability of water solutions of non-ionic surfactants', *Tenside Surfactants Detergents*, 39(4), 108-117, 2002.
- Lin S. H., Chi M. L., Leu H. G., 'Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation', *Water Research*, 33 (7), 1735-1741, 1999.
- Litter M.I., 'Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares', en 'Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua', Blesa M.A. y Blanco Gálvez J., Editores, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, Cap. 5, 67-83, 2005.
- Litter M.I., Quici N., 'Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment', *Recent Patents on Engineering*, 4, 217-241, 2010.
- Mailhot G., Bolte M., Ayaz, A., 'Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution', *Chemosphere*, 41, 363-370, 1999.
- Mantzavinos D., Metcalfe I.S., Borrows D.M.P., Willey R., Lo Biundo G., Zhang S.F., Livingston A.G., 'Chemical treatment of an anionic surfactant wastewater: electrospray-MS studies of intermediates and effect on aerobic biodegradability', *Water Research*, 35(14), 3337-3344, 2001.
- Mehrvar M., Tabrizi G.B., 'Combined photochemical and biological processes for the treatment of linear alkylbenzene sulfonate in water', *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41, 581-597, 2006.

1. Estado del arte.

- MEA-Millennium Ecosystem Assessment, 'Ecosystems and human well-being', Island Press, Washington D.C, 2005.
- Mungray A.K., Kumar P., 'Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review', *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 981-987, 2009.
- Pagano, M., Lopez, A., Volpe, A., Mascolo, G., Ciannarella, R., 'Oxidation of nonionic surfactants by Fenton and H₂O₂/UV processes', *Environmental Technology*, 29 (4), 423-433, 2008.
- Patterson D.A., Metcalfe I.S., Xiong F., Livingston A.G., 'Wet air oxidation of linear alkylbenzene sulfonate 1. Effect of temperature and pressure', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5507-5516, 2001.
- PNUD, Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo, 'Informe sobre Desarrollo Humano 2006, Más allá de la escasez: poder, pobreza y la crisis mundial del agua', Nueva York, 2006.
- Pontes R.F.F., Pinto J.M., 'Optimal synthesis of Fenton reactor networks for phenol degradation', *Chemical Engineering Research and Design* 89, 706-721, 2011.
- Poyatos J.M., Muñio M.M., Almecija M.C., Torres J.C., Hontoria E., Osorio F., 'Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art', *Water Air & Soil Pollution*, 205, 187-204, 2010.
- Roig M.G., Pedraz M., Sánchez J.M., 'Adsorción y biodegradación primaria de surfactantes aniónicos', *Ingeniería Química*, 360, 179-190, 1999.
- Santos A., Yustos P., Durban B., García-Ochoa F., 'Catalytic Wet oxidation of phenol: kinetics of the mineralization rate', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2773-2781, 2001.
- Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Romero A., 'Fenton pretreatment in the catalytic wet oxidation of phenol', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 5583-5587, 2010.
- Sanz J., Lombraña J.I., de Luis A.M., Ortueta M., Varona F., 'Comparison of two advanced oxidation processes: Microwaves and Fenton as radical generating agents in the treatment of polluted effluents', *Environmental Chemistry Letters*, 1, 45-50, 2003.
- Sanz J., Lombraña J.I., de Luis A.M., 'UV/H₂O₂ oxidation of surfactants', *Environmental Chemistry Letters*, 1, 32-37, 2003.
- Schulz S., Dong W., Groth U., Cook A. M., 'Enantiomeric Degradation of 2-(4-Sulfophenyl)Butyrate via 4-sulfocatechol in *delftia acidovorans* SPB1', *Applied and Environmental Microbiology*, 1905-1910, 2000.

- Scott M. J., Jones M.N., 'The biodegradation of surfactants in the environment', *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, 1508, 235–251, 2000.
- Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S., 'Decontamination of industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment', *Water Research*, 43, 661-668, 2009.
- Sun H., Feng X., Wang S., Ang H.M., Tadó M.O., 'Combination of adsorption, photochemical and photocatalytic degradation of phenol solution over supported zinc oxide: Effects of support and sulphate oxidant', *Chemical Engineering Journal*, 170, 270-277, 2011.
- Swisher R.D., 'Surfactant biodegradation', 2nd edition, Marcel Dekker, Nueva York, 1987.
- Temmink H., Klapwijk B., 'Fate of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in activated sludge plants', *Water Research*, 38, 903-912, 2004.
- UNDESA, United Nations Department of Economic and Social Affairs, 'Millennium development goals report 2009', Nueva York, 2009.
- UNFPA, United Nations Fund on Population Assessment 'State of World Population 2009, Facing a changing world: women, population and climate', Nueva York, 2009.
- UNIDO, United Nations Industrial Development Organization, Symposium Report in water productivity in the industry of the future for the Technology Foresight Summit, Budapest, 2007.
- UN HABITAT-UNEP-GRID Arendal, United Nations Programme for Urban Settlements-United Nations Environment Programme, 'Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development, A Rapid Response Assessment', Nairobi, 2010.
- USEPA, United States Environmental Protection Agency, 'Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes', Washington, DC, 1998.
- Valkaj K.M., Katov A., Zrncevi S., 'Catalytic properties of Cu/13x zeolite based catalyst in catalytic wet peroxide oxidation of phenol', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 4390-4397, 2011.
- van Ginkel G.C., 'Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms', *Biodegradation*, 7, 151-164, 1996.
- Vilhunen S., Sillanpa M., 'Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review', *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9, 323-330, 2010.

1. Estado del arte.

- Wang X.J., Song Y., Mai J.S. 'Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate', *Journal of Hazardous Materials*, 160, 34-348, 2008.
- WHO-UNICEF, United Nations Children's Fund and the World Health Organization, 'Report of the WHO/UNICEF Joint Monitoring Programme on water supply and sanitation', Nueva York y Ginebra, 2010.
- WWAP-UNESCO, United Nations World Water Assessment Programme, Programa de Evaluación de los Recursos Hídricos en el Mundo, 'El agua, una responsabilidad compartida. 2º Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo', París, 2006.
- WWAP-UNESCO, United Nations World Water Assessment Programme, 'The United Nations World Water Development Report 3: Water in a changing world', París, 2009.
- World Bank, 'Sustaining water for all in a changing climate. World Bank group implementation progress report of the water resources sector strategy', Washington, DC, 2010.
- Xavier J.L.N., Ortega E., Ferreira J.Z., Bernardes A.M., Pérez-Herranz V., 'An electrochemical study of phenol oxidation in acidic medium', *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 622 – 636, 2011.
- Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Zhao J., Serpone N., Hidaka H., 'Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives', *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 13–24, 2003.

2.

OBJETIVOS

2 OBJETIVOS.

En el ámbito del tratamiento de efluentes contaminados la oxidación avanzada abarca un buen número de tecnologías cuya variada y amplia investigación científica contrasta con un relativamente escaso desarrollo en su aplicación comercial e industrial.

Este trabajo doctoral quiere ahondar en el desarrollo de estas tecnologías desde una visión más real, investigando su viabilidad en el tratamiento de efluentes de alta carga contaminante, simulando situaciones propias de la industria. Para el desarrollo de este objetivo principal se han planteado una serie de hitos.

a) Las tecnologías de oxidación avanzada (TOAs) son procesos de una alta eficiencia pero de un elevado coste asociado. Este hecho hace que se requieran estudios científicos previos para cada tecnología en su aplicación a cada contaminante específico, enfocados a la optimización de variables y adecuada modelización de los procesos. En ese sentido se plantea **analizar la viabilidad de distintas tecnologías ya operativas (sistema Fenton, UV/H₂O₂ o foto-Fenton) sobre efluentes en alta carga contaminante**. Se analizarán aspectos como el consumo de oxidante, la influencia de distintas variables de operación, el seguimiento cinético o la posible integración con un sistema de oxidación biológica.

b) Por otro lado se considera necesario **contribuir en el desarrollo de nuevas tecnologías de oxidación avanzada**, donde existe todavía un amplio margen de innovación en nuevos procesos y mejora de los existentes. Así, por un lado este trabajo quiere contribuir con una tecnología innovadora, analizando la viabilidad de las microondas en su combinación con el peróxido de hidrógeno en su aplicación a efluentes contaminados. Por otro lado, se pretende mejorar el sistema UV/H₂O₂ a través de la aplicación de temperaturas de reacción superiores a la ambiental. En ambas tecnologías se estudiarán aspectos operacionales y de diseño.

c) Finalmente, se plantea la aplicación de estas tecnologías a compuestos que hasta la fecha no han sido muy estudiados. Así, se estudiarán y optimizarán las tecnologías anteriormente citadas en su aplicación a efluentes reales y sintéticos de surfactantes en alta carga, tomando en ocasiones el fenol como referencia. Gran parte de este trabajo está orientado al análisis de la oxidación del LAS

2. Objetivos.

(alquilbencensulfonato lineal), un surfactante de uso común en la industria y en el hogar, y del que existen pocos estudios relativos a su potencial tratamiento por oxidación avanzada. El tercer objetivo por tanto es el de **contribuir al desarrollo de la oxidación avanzada de compuesto LAS** en alta carga.

Estos objetivos parciales han dado lugar a un diseño experimental sobre el que se estructuran los capítulos de resultados 4, 5 y 6 (Figura 2.1).

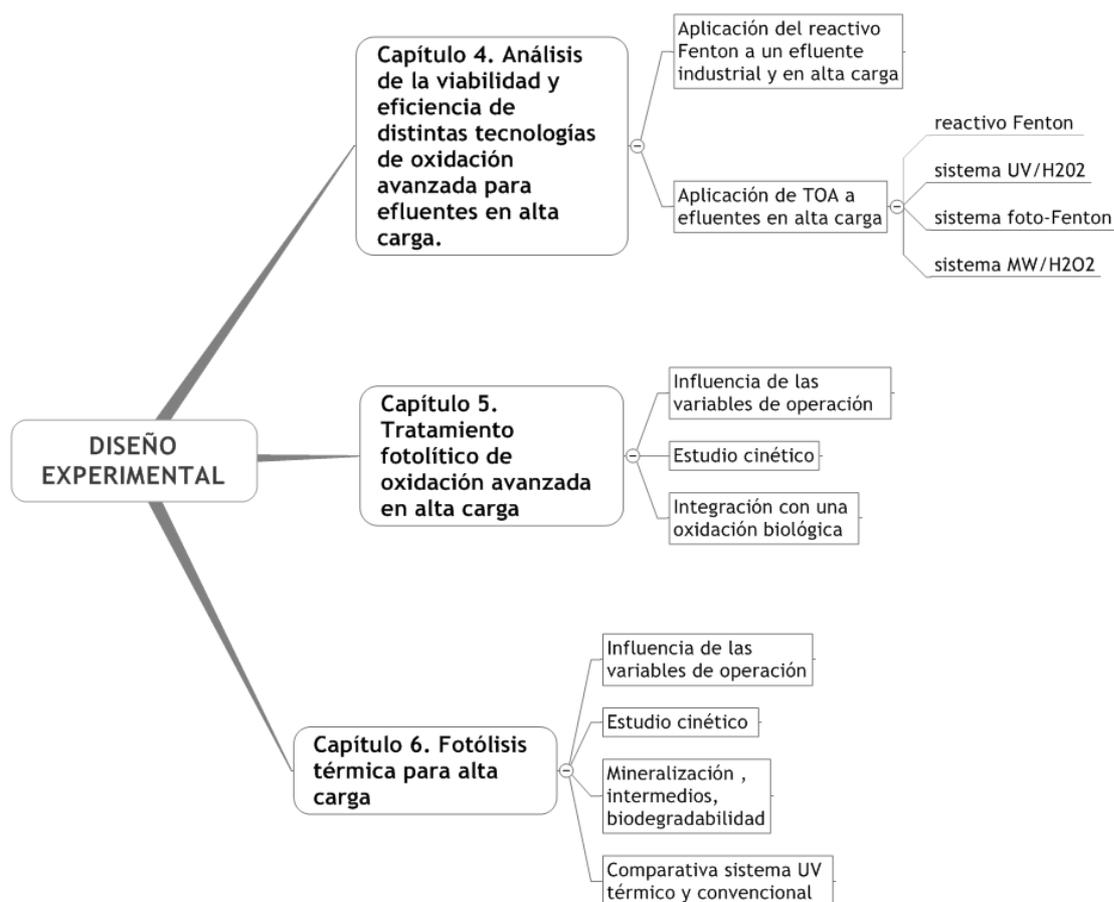


Figura 2.1. Diseño experimental del trabajo de tesis (capítulos 4, 5 y 6).

El **capítulo 4** pretende introducir a la oxidación avanzada a través del análisis de distintas tecnologías –algunas clásicas y otras más innovadoras– sobre distintos efluentes. En general se analizarán efluentes sintéticos en alta carga del LAS, si bien previamente se realizará un estudio de un efluente real de una industria surfactante y un efluente sintético de fenol.

El **capítulo 5** se dedicará a profundizar en el comportamiento del sistema UV/H₂O₂ en su aplicación a efluentes de LAS en alta carga. Además de la identificación de las mejores variables operacionales, el estudio cinético permitirá determinar diferentes parámetros fotolíticos. Se comprobará también la viabilidad de la oxidación avanzada como pretratamiento a una oxidación biológica.

En el **capítulo 6** se analizará el efecto de temperaturas de reacción superiores a la ambiental en el sistema UV/H₂O₂, para lo que se ha diseñado un reactor específico. Siguiendo la pauta marcada en el anterior capítulo en este sistema denominado UV/H₂O₂ térmico se analizarán aspectos operacionales, cinéticos y parámetros biológicos en la oxidación de muestras del LAS en alta carga.

Para finalizar el estudio se realizará una comparativa entre los dos sistemas UV/H₂O₂ estudiados, el convencional y el térmico. Esta comparativa quiere ser doble al analizar con ambos sistemas dos compuestos de diferente naturaleza, el surfactante LAS, que se ha utilizado a lo largo de todo el estudio, y el fenol, un compuesto de referencia en el estudio de la oxidación avanzada.

3.

MÉTODOS
EXPERIMENTALES Y
OPERACIONALES

3	MÉTODOS EXPERIMENTALES Y OPERACIONALES.	37
3.1	Métodos analíticos.	37
3.1.1	Parámetros físico-químicos.	38
3.1.2	Parámetros biológicos.	46
3.2	Metodologías operacionales.....	54
3.2.1	Reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).	55
3.2.2	Sistema UV/ H_2O_2 .	56
3.2.3	Sistema Foto-Fenton.	58
3.2.4	Sistema UV/ H_2O_2 térmico.	58
3.2.5	Sistema MW/ H_2O_2 .	61
3.3	Referencias bibliográficas.	64

3 MÉTODOS EXPERIMENTALES Y OPERACIONALES.

Este capítulo se compone de dos subapartados. En el primero de ellos se describen los métodos de análisis físico-químicos y biológicos. La determinación de parámetros como la concentración de contaminante, la del peróxido, el pH o el COT han permitido desarrollar un adecuado seguimiento de las reacciones.

El segundo apartado corresponde a la descripción de la metodología operacional utilizada para cada una de las distintas tecnologías de oxidación utilizadas.

3.1 MÉTODOS ANALÍTICOS.

Los métodos de análisis que se han utilizado se pueden diferenciar en dos grupos. Por un lado los métodos que han permitido la determinación de los **parámetros físico-químicos** que permitirán cuantificar el grado de eficacia de la oxidación química. Además, en muchos casos se han determinado los **parámetros biológicos** (biodegradabilidad y toxicidad) de las muestras tratadas.

En relación a los parámetros físico-químicos se han calculado el pH, la concentración de contaminante, la concentración del oxidante utilizado –peróxido de hidrógeno en todos los casos–, la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT), antes, durante y al final de la reacción. A partir de la medición de estos parámetros es posible, además de conocer el nivel final de eliminación de contaminante, realizar el seguimiento de la reacción de oxidación para poder así modelizar adecuadamente estas reacciones.

En relación a los parámetros biológicos, la determinación de aspectos de la biodegradabilidad y toxicidad de las muestras tratadas mediante oxidación puede orientar en la posibilidad de continuar el tratamiento mediante una oxidación biológica.

3.1.1 Parámetros físico-químicos.

3.1.1.1 pH.

Se ha realizado la medición del pH mediante un pH-metro CRISON pHrocon 18, calibrándose el mismo antes de las mediciones con los tampones de 4 y 7.

3.1.1.2 Cuantificación del fenol.

Se ha utilizado el análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la cuantificación de los LAS y del fenol. Estos son los dos contaminantes que se han analizado a lo largo de todo este trabajo doctoral, además de un efluente real de carácter surfactante. Éste último se ha caracterizado mediante la DQO.

El equipo HPLC utilizado se compone de un detector UV Waters 2487 y un módulo de separación Waters 2695, integrándose ambos con un software Waters Millennium que permite el control y el análisis computerizado de las muestras.

En el caso de los experimentos en los que se ha oxidado fenol, se preparan disoluciones de 1000 mg L^{-1} de fenol a partir del producto con una pureza del 96% suministrado por Panreac. Partiendo de ella, por dilución se prepararon las soluciones con las concentraciones deseadas.

Realizando un barrido de longitudes de onda entre 200 y 400 nm y midiéndose la absorbancia obtenida para disoluciones de 50 mg L^{-1} de fenol se obtiene el espectro de la Figura 3.1. El pico de máxima absorbancia para el fenol se produce a la longitud de onda de 272 nm con un valor de absorbancia en esas longitudes de onda de 0,8842. A pesar de que a longitudes de onda menores de 200 nm la absorbancia es mucho mayor, se ha desechado ese rango por estar muy cercano al límite de trabajo del equipo. Teniendo en cuenta estas consideraciones se ha elegido 272 nm como la longitud de onda de trabajo para la medición de fenol.

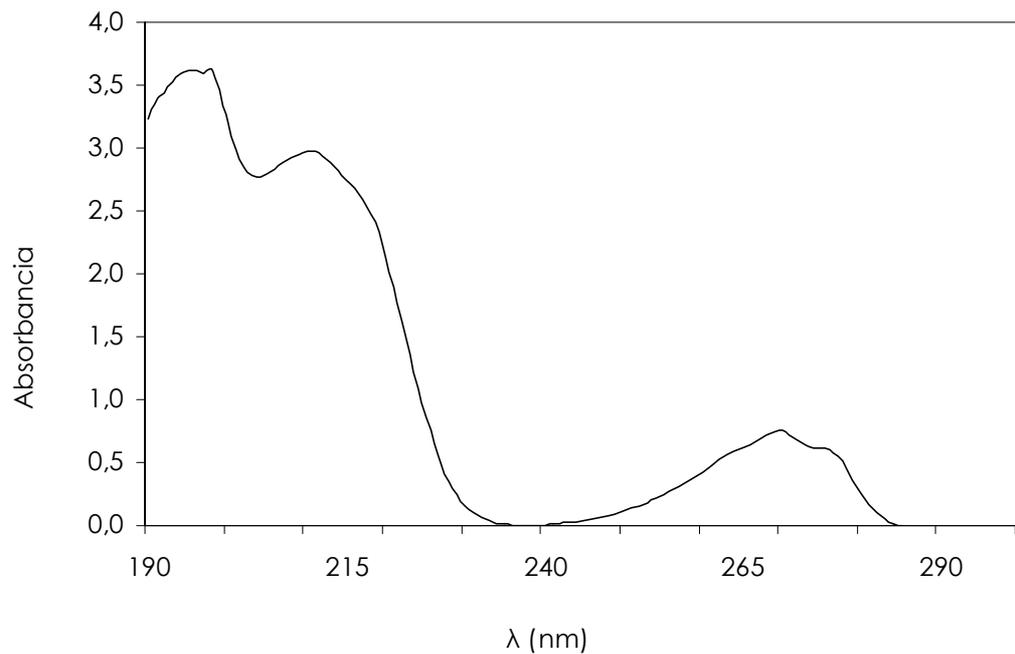


Figura 3.1. Espectro de absorción de 50 mg L⁻¹ de fenol.

Se ha utilizado una columna Waters Symmetry C18 con un diámetro de 3,5 μm de 4,6x75 mm a la longitud de onda óptima de 272 nm. La composición de eluyente ha sido de acetonitrilo/agua al 30/70 (v/v) con un caudal de 1 mL por minuto.

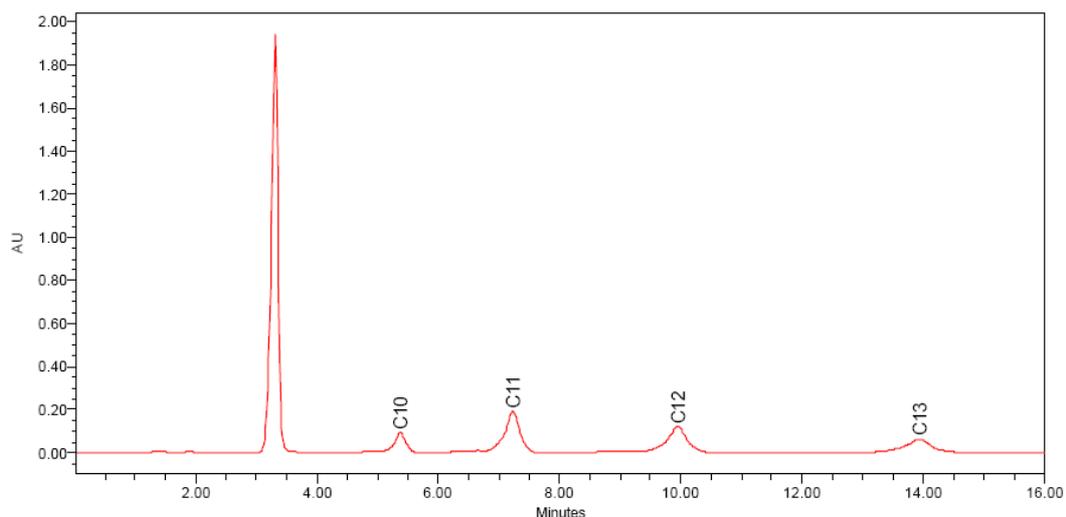


Figura 3.2. Cromatograma de HPLC de una muestra de fenol y de LAS sin oxidar.

3. Métodos analíticos y operacionales.

La Figura 3.2 muestra un cromatograma característico correspondiente a una muestra sin oxidar de 1 g L^{-1} de fenol. El tiempo de retención de fenol se encuentra entre 2,6 y 2,8 minutos aproximadamente, tal como se observa en dicha figura. En esa figura se ha pinchado también una muestra de LAS de 1 g L^{-1} , que aparecen a tiempos superiores y que corresponden a los picos C_{10} a C_{13} de la mezcla de cuatro homólogos que componen el LAS.

3.1.1.3 Cuantificación del LAS.

Se ha utilizado el ácido alquil bencensulfónico lineal (LAS) como compuesto de referencia de naturaleza surfactante. Se han preparado disoluciones sintéticas de este ácido a partir de una disolución de LAS de una pureza del 96%, proporcionado por Mira Lanza SpA (Gruppo Benckiser Italia).

En general los surfactantes se determinan por diferentes métodos que pasan desde las valoraciones más simples a nivel analítico hasta las más exactas y específicas como la cromatografía líquida (Wang, 1993) y de masas (Petrovic, 2000). Existen diferentes técnicas analíticas para la determinación de los LAS en medio acuoso, como por ejemplo el método colorimétrico basado en la extracción. Este es un método relativamente barato pero que no es específico y puede sufrir de interferencias de otras especies como por ejemplo de los intermedios que surgen en la oxidación. Se puede aplicar también la cromatografía de gases, pero al ser los LAS sustancias de carácter no suficientemente volátiles no se puede aplicar directamente. Por ello, es necesario aplicar un tratamiento previo para conseguir cierta volatilidad del compuesto o bien la desulfonación para formar el alquilbenceno. La ventaja de este método es su especificidad y sensibilidad, pero por el contrario es un método de análisis laborioso en tiempo y reactivos. En la bibliografía se ha encontrado que uno de los métodos más favorables para la determinación de los LAS es la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) ya que permite el análisis sin necesidad de desulfonación o de tratamientos previos (Mottaleb, 1999).

Por todo lo comentado anteriormente, en este trabajo el análisis cuantitativo del LAS se ha llevado a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para la elección de la longitud de onda adecuada se ha tenido en cuenta el espectro de absorción de los LAS, realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10, Figura 3.3.

Dado que todos estos compuestos que conforman el LAS son incoloros, se ha trabajado en el rango de luz ultravioleta. La longitud de onda donde se produce la máxima absorción de luz es de 220 nm.

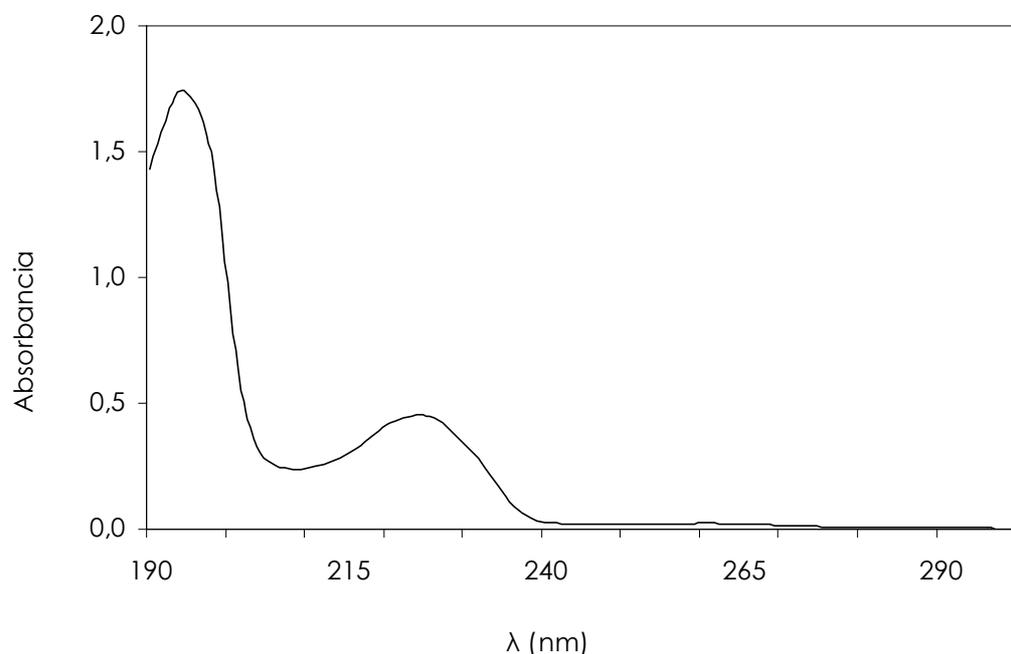


Figura 3.3. Espectro de absorción de 50 mg L⁻¹ de LAS.

Se ha utilizado una columna de diferentes características a la utilizada para el fenol, en este caso una C4, modelo Kromasil 100 de la casa Teknocroma, de 15x0,46 cm y fase reversa con relleno ODS de 5 μm de diámetro. El eluyente utilizado ha sido en este caso acetonitrilo/agua al 50/50 (v/v) tamponado con 0,1 M sodio perclorato 1-hidrato (PA, Panreac). A estas condiciones se han medido los LAS a una longitud de onda de 220 nm con un caudal de eluyente de 1 mL al minuto, lográndose un intervalo de linealidad entre 0 y 5 g L⁻¹ de LAS. Estas condiciones de operación han sido determinadas y aplicadas al análisis de los LAS como un método de una alta fiabilidad (Yokoyama, 1991), aplicándose incluso al análisis de trazas de LAS de 200 ppb en aguas fluviales.

Como se ha indicado anteriormente, el LAS utilizado en este caso es un producto comercial de fórmula química $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3H$ formado por una mezcla de homólogos que varían en la cadena alquílica entre 10 y 13 átomos de carbono (n).

3. Métodos analíticos y operacionales.

Estos cuatro homólogos son los componentes del LAS comercial utilizado, con una proporción de 12, 38, 31 y 19% en peso respectivamente. Por tanto la concentración total de LAS es en la práctica la suma de estos cuatro componentes. La composición relativa de cada homólogo es prácticamente constante a lo largo de la reacción de oxidación, por ello la cantidad total de LAS puede ser considerada como la suma de estos cuatro homólogos.

La Figura 3.4 corresponde a un cromatograma característico correspondiente a una muestra sin oxidar de 2,5 g L⁻¹ de LAS y a la muestra oxidada durante una hora con el sistema de oxidación UV/H₂O₂ con unas condiciones de reacción de pH=3 y R=20. La R hace referencia a la relación molar de oxidante a contaminante, peróxido de hidrógeno y LAS respectivamente.

El pico del componente C₁₀ tiene un tiempo de retención aproximadamente de 5 minutos, el de C₁₁ de 7 minutos, el de C₁₂ de 9 minutos y el C₁₃ de 12 minutos, tal como se observa en dicha figura.

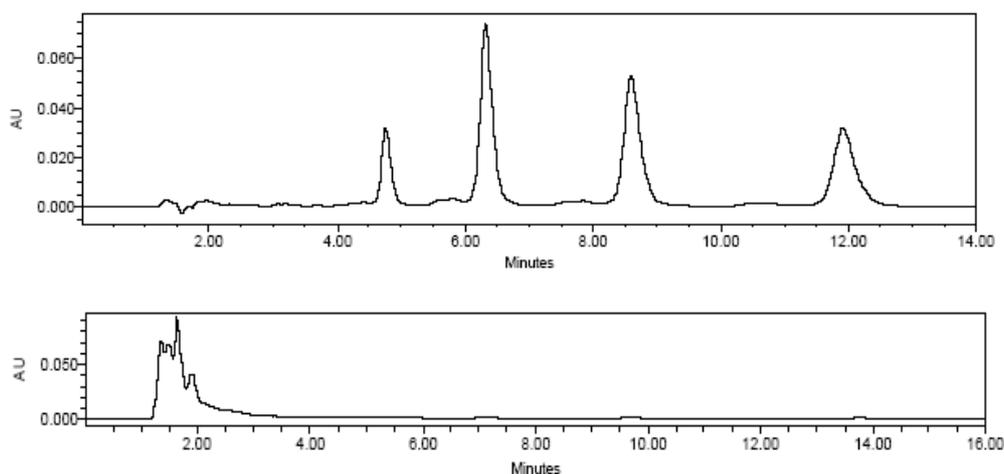


Figura 3.4. Cromatograma de HPLC de una muestra de LAS sin oxidar (superior) y oxidada (inferior).

3.1.1.4 Concentración de peróxido de hidrógeno.

El consumo del peróxido a lo largo de la reacción se ha determinado por valoración iodimétrica para altas concentraciones (Kolthoff, 1972) y por espectrofotometría visible UV/VIS para el rango de concentraciones inferiores.

La medición a concentraciones muy diluidas, del orden de las utilizadas en este trabajo, se ha realizado por espectrofotometría visible (Eisenberg, 1942; Eisenhauer, 1964) mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10. Por este método se mide el color amarillo que se produce al añadirse sulfato de titanio a la disolución que contiene peróxido de hidrógeno. Es posible utilizar este método en presencia de compuestos orgánicos (Masschelein, 1977; Guittonneau, 1988; Striolo, 1993) siendo el color amarillo el producido por la formación del ácido pertitánico según la siguiente reacción (Pérez-Ruiz, 1991).



Para en buen desarrollo de este método analítico es preceptivo una adecuada preparación de la disolución de sulfato de titanio que se añade en la disolución sobre la que se quiere determinar el peróxido. Dicha solución de sulfato de titanio se prepara por digestión en un baño de arena de 1 gramo de óxido de titanio anhidro puro con 100 mL de H_2SO_4 concentrado hasta su disolución.

Cuando esta disolución se enfría se añaden 400 mL de agua y se filtra. Eisenhauer (1964) estableció una relación de 1/10 de dicha disolución respecto a la disolución a valorar como el valor óptimo. Según determinó el mismo autor, el rango de longitudes de onda en el que es posible trabajar está comprendido entre 380 y 430 nm. El rango de linealidad aumenta al disminuir la profundidad de celda.

La linealidad de la absorbancia frente a la concentración de peróxido de hidrógeno se conserva hasta una concentración de aproximadamente $2,5 \cdot 10^{-3}$ M de peróxido de hidrógeno para cualquier longitud de onda.

Se ha comprobado que en estas condiciones ningún compuesto presente en las muestras a analizar interfiere en la medida. Al valor de la absorbancia que resulte en la disolución problema tras añadir la disolución de titanio hay que restarle el valor de la absorbancia de dicha disolución sin añadirle el titanio. Así se obtendrá el valor de la absorbancia específica debida al color desarrollado por la presencia de peróxido de hidrógeno al reaccionar con Ti^{3+} .

3. Métodos analíticos y operacionales.

3.1.1.5 Absorbancia.

Las absorbancias de las muestras se han medido en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 10, con celdas de cuarzo de 10 mm para la región ultravioleta y de vidrio para la región visible.

A partir de la medición de la absorbancia de diferentes concentraciones de un compuesto puede calcularse el coeficiente de extinción o la absorptividad molar (ϵ). En este caso el coeficiente del fenol es conocido de la literatura ($\epsilon_{\text{fenol}}=560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), habiéndose calculado experimentalmente el de los LAS, con un valor de $\epsilon_{\text{LAS}}=425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Asimismo, en muchas ocasiones se han medido la absorbancia de la disolución a lo largo de la reacción para diferentes tiempos. Se cuantifica así la variación de la misma a lo largo de la oxidación, que puede ser debida tanto a la eliminación del contaminante y/o a la aparición de subproductos de oxidación.

3.1.1.6 Carbono Orgánico Total, COT.

En muchas tecnologías de oxidación avanzada pueden llegar a alcanzarse no sólo la eliminación completa de contaminante sino también una mineralización total o parcial, es decir, una oxidación a dióxido de carbono y agua. Con este fin se han realizado mediciones del Carbono Orgánico Total (COT) a las muestras finales de algunos de los experimentos realizados. Se ha empleado para ello un analizador Shimadzu TOC-V_{CSN-CHN} que tiene como principio de análisis la combustión de las muestras.

Mediante este equipo existen diferentes formas de medición del COT basados en la diferente naturaleza del carbono en el medio acuoso: el carbono orgánico y el inorgánico. El carbono orgánico total (COT) se define como el que forma enlaces con el nitrógeno e hidrógeno.

El carbono inorgánico (CI) por el contrario es el que se encuentra en la estructura de compuestos inorgánicos tales como carbonatos gaseosos o iones carbonatos. El principio de análisis más común en la medida del COT es la resta del carbono total de la muestra (CT) y el carbono inorgánico (ecuación 3.2).

$$COT = CT - CI$$

3.2

3.1.1.7 Demanda Química de Oxígeno, DQO.

En el capítulo 4 se ha aplicado la oxidación avanzada a un efluente real de una industria de producción de surfactantes. Este efluente es una mezcla de diversos compuestos, con una gran variabilidad en la concentración de la muestra dependiendo del día y cantidad de vertido.

Para la caracterización de este efluente y del efecto de los sistemas de oxidación sobre él empleados se ha hecho uso de la Demanda Química de Oxígeno, DQO (Standard Methods, 1995). Este parámetro se ha cuantificado mediante un test normalizado de medición inmediata Nanocolor 15000 que consta de una serie tubos con reactivos preparados conteniendo el compuesto sulfato de Cr^{6+} . Es un ensayo normalizado que se basa en la reducción a cromo trivalente y la medición de la absorbancia por espectrofotometría visible. Mediante un factor de corrección se logran los mg L^{-1} de oxígeno necesarios para la oxidación química completa de la carga orgánica (DQO).

3.1.1.8 Test de espumas.

Uno de los objetivos en el caso de la aplicación de la oxidación química al efluente industrial de carácter tensoactivo es la desnaturalización del vertido, que puede derivar en una pérdida del efecto espumante del mismo. Para la cuantificación de este efecto se ha recurrido a un procedimiento sugerido por los responsables de la empresa Reckitt & Benckiser, proveedores del efluente.

En una probeta se añaden 30 mL de la muestra tratada, 270 mL de agua y se procede a su agitación con un elemento mecánico hasta lograr el máximo de espuma.

A continuación se procede a observar la cinética de aumento del volumen del líquido inferior no ocupado por espuma, de manera que en cuanto antes se alcance el valor de 300 mL menor será la capacidad de formación de espumas del agua tratada.

3.1.2 Parámetros biológicos.

Son numerosas y muy diversas las formas de medir la capacidad de biodegradación de un efluente contaminado, es decir, la potencial capacidad de que fuese tratado mediante una oxidación biológica. Algunos autores han construido equipos de digestión de lodos activos en mayor o menor escala en los que es posible simular el comportamiento en un sistema convencional (Bertanza, 2001; Sarria, 2001; Guyeyse, 2004, Grossmann, 2001). Otros autores han resuelto utilizar métodos normalizados (Parra, 2001; Primo, 2007) basados en la toxicidad que ese compuesto conferiría a unas bacterias específicas (Parkinson, 2001; Fernández-Alba, 2001, 2002). La gran variedad de metodologías propuestas pueden clasificarse principalmente por la naturaleza de los microorganismos utilizados. Se diferencia así la medición de la toxicidad y la de la biodegradabilidad de un efluente.

En este trabajo por un lado se ha medido la **toxicidad** mediante el método normalizado *Microtox*[®], basado en la tasa de mortalidad de la bacteria *Photobacterium Phosphoreum*.

Por otro lado se ha cuantificado la **biodegradabilidad** mediante dos métodos basados en la respiración aerobia de lodos activos, por un lado la *DBO₅* y por otro utilizando un método respirométrico derivado del método manométrico estándar.

En cualquiera de los tres casos, se constató que el peróxido de hidrógeno residual del sistema de oxidación empleado producía una gran toxicidad (Tabrizi, 2004). Por lo tanto se hizo necesaria la búsqueda de un tratamiento de las muestras, previa a la medición de toxicidad o biodegradabilidad, que posibilitase la eliminación del peróxido.

3.1.2.1 Pretratamiento de las muestras: eliminación del H_2O_2 .

Se han estudiado tres métodos diferentes para la eliminación del peróxido. Por un lado se ha utilizado sulfito de sodio ya que es un buen reductor, por otro una enzima peroxidasa para la eliminación del peróxido y por último se ha incrementado el pH de la muestra hasta un valor de 12 para favorecer la descomposición del mismo. Cada uno de estos sistemas tiene diferentes ventajas y desventajas.

Como primer método para la descomposición del peróxido se probó la utilización de una enzima hidroperoxidasa (catalasa) de uso comercial. Se utilizó la enzima Terminox® de la casa Novo Nordisk. Las principales ventajas del uso de este método son por un lado la necesidad de utilizar pequeñas cantidades de producto y por el otro que no influye en la salinidad del medio. La principal desventaja es que aporta gran cantidad de oxígeno que falsea la medición del método respirométrico ya que aporta más oxígeno del que se encontraba en el agua saturada. Otra gran desventaja es el alto coste de la enzima ya que las cantidades de peróxido residual que han de eliminarse son bastante elevadas.

Posteriormente se intentó reducir el peróxido con sulfito de sodio, pero se constató que la adición estequiométrica de este producto incrementaba en gran medida la salinidad del medio. Las muestras tratadas en este trabajo mantienen al final de la reacción un alto remanente de peróxido por lo que la cantidad de sulfito que se debe añadir es bastante elevada. Este sulfito reduce el peróxido pasando a sulfato, y así la salinidad del medio se incrementa considerablemente. Este alto nivel de salinidad puede resultar nocivo en la medición de la biodegradabilidad al utilizarse en este caso fangos de depuradora que no están habituados a esos niveles tan elevados. Por el contrario, la medición de la toxicidad no se ve afectada al ser los microorganismos utilizados de origen marino. Por otro lado, un exceso en la adición del sulfito puede provocar la reducción del oxígeno disuelto del agua saturada en las pruebas respirométricas, teniendo el efecto contrario al caso de la adición de la enzima. Esta reducción del oxígeno disuelto falsearía la medición de oxígeno en la respirometría.

Por tanto, los aspectos señalados anteriormente hacen desaconsejables la utilización de ambas técnicas para la eliminación del peróxido residual. Por todo ello se adoptó como la mejor opción la de incrementar el pH de la disolución hasta 12 para favorecer la descomposición del peróxido con el tiempo. Esta descomposición es de cinética lenta por lo que son necesarios largos tiempos de permanencia a este pH de 12 para la total eliminación del peróxido y del oxígeno formado. Tras ese periodo se neutralizan las muestras a pH entre 6,5 y 7,5 con ácido sulfúrico, ya que el pH neutro es el más indicado para la digestión biológica. Este método tiene como ventaja principal que no altera el nivel de oxígeno disuelto en la muestra. Por tanto, en todas las muestras tratadas se elevó y se redujo el pH con el fin de eliminar el peróxido residual previamente antes de proceder a la medición de la biodegradabilidad y de la toxicidad.

3. Métodos analíticos y operacionales.

3.1.2.2 Toxicidad, Microtox®.

El análisis de la toxicidad se ha llevado a cabo mediante un test de bioluminiscencia de acuerdo al procedimiento estándar comercial Microtox® (1992). Este método utiliza bacterias del tipo *Photobacterium Phosphoreum* que emiten luz a 496 nm. La emisión de luz viene dada por la enzima luciferasa existente en el microorganismo. Estas bacterias emiten luz como consecuencia de un proceso de respiración metabólico cuando se encuentran en un medio libre de tóxico. En este caso se trata de observar el decremento de la luminiscencia a raíz de la adición del potencial agente genotóxico. Se trata del método oficial de bioluminiscencia seguido en el Estado español (Orden del 13-10-89, BOE del 10-11-1989). Este test permite en principio medir la toxicidad de cualquier muestra líquida que contenga hidrocarburos clorados, metales pesados, pesticidas, sales inorgánicas, entre otros.

Una disminución en la bioluminiscencia indicará una disminución de la respiración celular, es decir, en la producción de energía como consecuencia de las dificultades para la actividad celular. Si bien la muestra puede ser suficientemente tóxica para matar las bacterias este bioensayo se realiza a través de diluciones de la muestra original para encontrar la concentración de la misma que reduce al 50% el número de células activas (EC_{50}). Otra forma de expresión de resultados es la IC_{50} que se define como la dilución de la muestra inicial que produce una mortandad de los microorganismos en un 50%.

Por tanto, la concentración efectiva al 50%, EC_{50} o IC_{50} , equivale a la concentración de muestra líquida que reduce a la mitad la luminiscencia de los microorganismos empleados en el test Microtox®. Los resultados suelen presentarse en unidades de toxicidad (TU) o Equitox, que se obtienen a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Unidades de Toxicidad (TU)} = \frac{100}{IC_{50}} = \frac{C_o}{EC_{50}} \quad 3.3$$

Los valores límite orientativos de toxicidad para los potenciales vertidos dependen de los requerimientos de cada organismo regulador. En el caso del Consorcio de Aguas del Gran Bilbao un vertido se considera tóxico si presenta más de 50 Equitox (TU).

3.1.2.3 Demanda Bioquímica de Oxígeno, DBO_5 .

La medición de la DBO es un procedimiento experimental que calcula el oxígeno requerido por ciertos organismos en sus procesos metabólicos al consumir la materia orgánica presente en las aguas residuales o naturales. Las condiciones estándar del ensayo incluyen incubación en la oscuridad a 20 °C por un tiempo determinado, generalmente cinco días. Las muestras de agua residual o una dilución conveniente de las mismas, se incuban por cinco días en botellas de incubación para la DBO a 20 °C en la oscuridad. La disminución de la concentración de oxígeno disuelto (OD), medida por el método Winkler, durante el periodo de incubación, produce una medida de la DBO (Standard Methods, 1995).

En este ensayo debe mantenerse una relación definida entre el oxígeno disponible y el oxígeno consumido para que el resultado sea válido, lo cual convierte al oxígeno en un parámetro limitante en este ensayo. Como paso previo a los ensayos de DBO_5 es necesario encontrar la relación adecuada muestra/inóculo para lograr unos resultados fiables de biodegradabilidad. Los resultados más acertados se obtienen con diluciones de muestra en las que los valores del oxígeno disuelto (OD) residual son por lo menos 1 mg L⁻¹ y un consumo de oxígeno disuelto de por lo menos 2 mg L⁻¹ después de los 5 días de incubación.

Se ha encontrado que una dilución directa en el frasco DBO de la muestra de 25 veces con una relación muestra/inóculo de 9,6/4 mL es la óptima. Las diluciones se preparan directamente en las botellas de inoculación. En el caso del LAS, se añaden por tanto 9,6 mL de muestra de LAS (1 g L⁻¹ de LAS sin tratar y muestras tratadas), 4 mL de inóculo con una pipeta y se añaden 230 mL del agua de DBO . El número de botellas preparadas para cada prueba depende del número de muestras a medir y del número de réplicas deseadas.

Después de determinar el oxígeno disuelto inicial contenido en las muestras (a los aproximadamente 15 minutos) se cierran las botellas con tapón de plástico y se sellan con parafina para impedir la entrada de aire y posibilitar que sólo se consuma el oxígeno del agua saturada. Se almacenan en un lugar oscuro y seco, en el que no se produzcan cambios importantes en la temperatura ambiente y al de cinco días de incubación se procede a la medición de oxígeno disuelto remanente.

3. Métodos analíticos y operacionales.

Esta medición se efectúa introduciendo un agitador magnético en el interior de la botella, agitando la muestra un instante y posteriormente sin parar la agitación introduciendo el medidor de oxígeno. Las medidas se toman con dos medidores diferentes, uno de ellos de la casa ORION modelo Oxygen Electrode 97-08 y el otro suministrado por CRISON, modelo OXI330 con un sensor cellOx 325.

La expresión de los resultados se realiza mediante la siguiente expresión:

$$DBO_5 = \frac{OD_1 - OD_2}{P} \quad 3.4$$

Donde OD_1 y OD_2 hacen referencia al oxígeno disuelto medido inmediatamente después de la preparación y el medido después de cinco días de incubación en mg L^{-1} respectivamente. El término P a su vez indica la fracción volumétrica decimal de la muestra empleada.

3.1.2.4 *Respirometría, DBO_{st} .*

Uno de los objetivos parciales de este trabajo es la mejora de la biodegradabilidad de los efluentes tratados, por lo que se hace necesaria la determinación de la biodegradabilidad del efluente de una manera rápida y fiable. Para ello se ha desarrollado un método respirométrico para la determinación de la biodegradabilidad del efluente tratado.

Son numerosos los trabajos científicos que sugieren nuevas metodologías respirométricas o variaciones de los ensayos estandarizados. En cualquier caso existe una cierta normalización respecto a los métodos a utilizar basados en las guías para la medición de la biodegradabilidad presentadas por la OECD (*Guidelines for Testing of Chemicals, Ready Biodegradability* 301, 1993).

El método propuesto en este caso se deriva del protocolo presentado por la OECD para la medición respirométrica manométrica 301 F y se asemeja al método respirométrico denominado de *periodo corto* (DBO_{st}), ya descrito por varios autores (González, 1993; Serrano-Soliveres, 1994; Quesada, 2001).

En las respirometrías manométricas habituales se determina el consumo de oxígeno en continuo de los microorganismos empleando una célula electrolítica que genera el oxígeno necesario para compensar el oxígeno consumido por la actividad metabólica. En este trabajo se utiliza un sistema más simple, midiéndose el consumo de una muestra saturada de oxígeno hasta el agotamiento del mismo mediante un electrodo de oxígeno de célula galvánica. A diferencia con el sistema de periodo corto (DBO_{5t}) en el que la medida del consumo de oxígeno se determina en tiempos de alrededor de 30 minutos, el método propuesto en este caso emplea tiempos de alrededor de 24 horas.

En el caso del método propuesto en este trabajo se han utilizado dos respirómetros con el fin de que mientras en uno se realiza la respirometría a una muestra tratada por medio de la oxidación, en el otro se realiza por duplicado una respirometría a una muestra del compuesto sin tratar de una concentración igual a la inicial de la muestra tratada.

El objeto de la realización de esta réplica es la minimización de los errores que en una prueba de biodegradabilidad de estas características surgen de un número considerable de factores tales como la temperatura ambiental, la variabilidad en la toma de la concentración de cada inóculo el tiempo de descongelación el inóculo, entre otros. Esta réplica se realiza con el mismo inóculo procedente del mismo vial descongelado, con el fin de normalizar la pendiente resultante del consumo de oxígeno y poder comparar las respirometrías de las diferentes muestras tratadas mediante oxidación realizadas en diferentes días.

Al igual que en el caso de la DBO_5 también en este ensayo debe mantenerse una relación definida entre el oxígeno disponible y el oxígeno consumido. Para ello es necesario encontrar la proporción óptima de muestra a inóculo que proporcione un consumo del oxígeno a lo largo de aproximadamente las 24 horas, pudiendo así mantener una determinada proporción lineal que permita ajustar el decrecimiento en la concentración del agua saturada en función del tiempo. Los resultados se ofrecen en la forma de una curva de respiración microbiana, siendo la pendiente de la curva resultante la velocidad de respiración.

En el caso de la muestra tratada se ha utilizado el respirómetro modelo ORION 97-08 que recoge en un pH-metro CRISON modelo GLP 22 la concentración de oxígeno disuelto. Estos datos se recogen en un ordenador cada cinco minutos y se almacenan por un periodo de 24 horas.

3. Métodos analíticos y operacionales.

El montaje del sistema es el que aparece en la fotografía de la Figura 3.5. Tal como se aprecia en la fotografía el respirómetro se introduce en la botella Wrinkler que se encuentra en agitación por medio de un agitador magnético, los datos se recogen en el pHmetro de la derecha y mediante un interface se almacenan en el ordenador. A través de este registro puede obtenerse en cada momento una curva del consumo de oxígeno en contacto con la muestra.

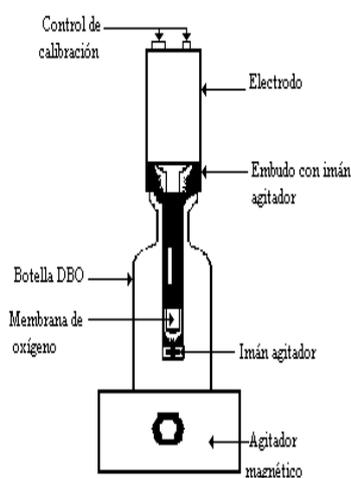


Figura 3.5. Esquema y fotografía del respirómetro ORION de medida continua.

Para la replica que se realiza para cada experimento se ha utilizado otro tipo de respirómetro, en este caso un CRISON OXI 330 con un sensor cellOx 325 que se aprecia en la Figura 3.6.

En este caso se utiliza la misma proporción de inóculo a muestra que en el caso anterior. Se enrasa hasta la capacidad del frasco Wrinkler, que se deposita en el agitador magnético y se introduce la sonda de oxígeno, tomándose este tiempo como la medida inicial.

Las mediciones no se recogen en un ordenador sino que se toman manualmente del propio medidor. Se toman las medidas del oxígeno disuelto a diferentes tiempos, durante un intervalo de 24 horas.



Figura 3.6. Respirómetro CRISON de medida discontinua.

Como se ha comentado antes, de los resultados de las respirometrías, tanto en la de la muestra como en la del inóculo, se obtienen curvas del decaimiento del nivel de oxígeno con el tiempo de la forma de la Figura 3.7.

Estas curvas pueden presentar diferentes periodos de adaptación. En la figura se puede observar que se utiliza el tramo intermedio, que se produce por la respiración exógena de las bacterias del fango activo. Ésta es consecuencia de la degradación del sustrato orgánico contenido en el agua a tratar.

Los datos de consumo de oxígeno debido a la respiración endógena se ajustan a un orden uno para lograr la constante de consumo de oxígeno. Esta pendiente se divide entre la pendiente de consumo de oxígeno de la respirometría réplica realizada a la muestra sin tratar, de cara a normalizar los resultados y poder realizar comparativas entre diferentes muestras tratadas.

La biodegradabilidad por respirometría puede medirse por dos métodos, bien a través de la k_r o bien a través de la ecuación 3.5.

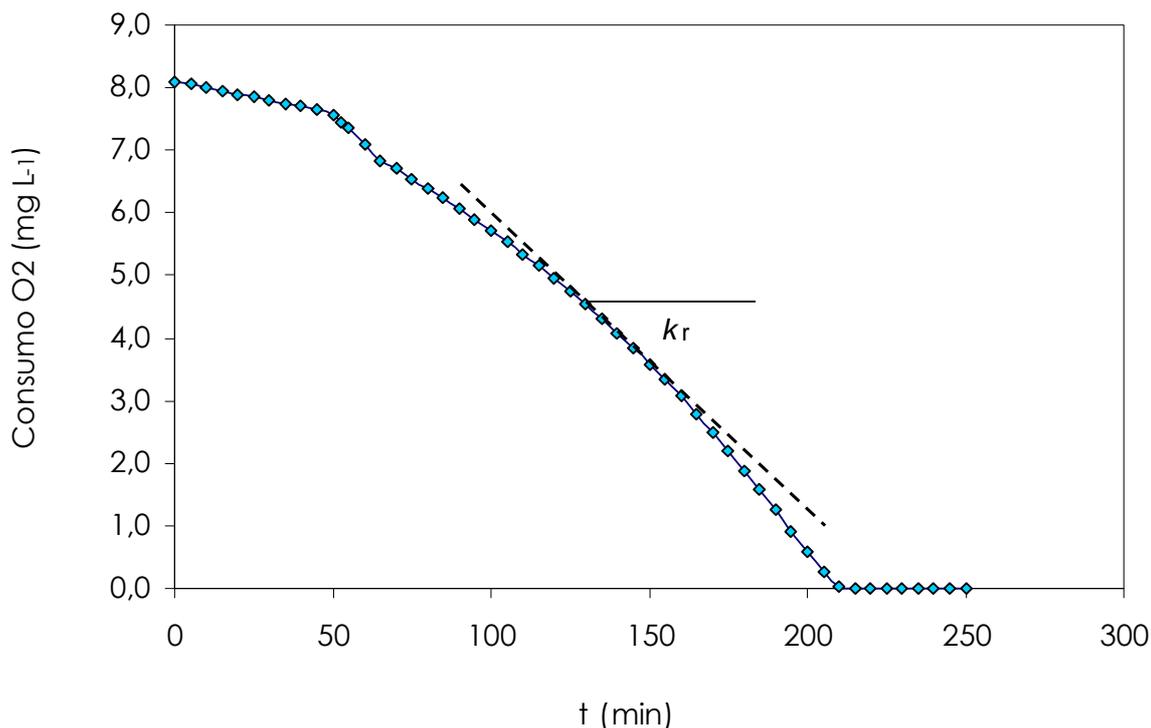


Figura 3.7. Respirometría genérica, decaimiento del nivel de oxígeno.

Donde el % de biodegradabilidad de la muestra es igual al oxígeno consumido en la respirometría. Siendo ΔC el consumo de oxígeno en la respirometría, para una muestra de agua tratada de 10 mL con una DQO final para un tiempo de oxidación de 24 horas, para un ensayo con un volumen de inóculo de 20 mL y un volumen total de 330 mL.

$$\% \text{ Biodegradabilidad} = \frac{\Delta C \times 0,330}{DQO_f \times 0,01} \quad 3.5$$

3.2 METODOLOGÍAS OPERACIONALES.

A continuación se describirán los aspectos operacionales y metodológicos de las diferentes tecnologías de oxidación avanzada (TOAs) utilizadas en este trabajo. Se han estudiado cinco métodos, desde el ya clásico del reactivo Fenton al sistema UV/H₂O₂, que utiliza la radiación ultravioleta como generadora de radicales a partir del peróxido de hidrógeno. Se ha utilizado además el denominado sistema foto-Fenton, que es una combinación de las anteriores.

Finalmente se han estudiado en este trabajo dos técnicas innovadoras. Una de ellas basada en la aplicación de la energía calorífica al proceso UV/H₂O₂, denominado UV/H₂O₂ térmico, y la otra se basa en la combinación de microondas y el peróxido. Los fundamentos teóricos de cada una de las cinco tecnologías anteriores se explican en el apartado introductorio del capítulo 4. En los siguientes apartados se procede a realizar una descripción de la metodología operacional seguida en estas cinco tecnologías.

3.2.1 Reactivo Fenton (Fe²⁺/H₂O₂).

Este sistema de oxidación se ha aplicado a los tres tipos de efluentes tratados, es decir, a las disoluciones sintéticas de fenol y de LAS, así como al efluente industrial de naturaleza surfactante. Todos los experimentos realizados se han llevado a cabo en un reactor discontinuo de mezcla perfecta que se compone de los siguientes elementos:

- Un erlenmeyer, donde tiene lugar la reacción, con una capacidad de 1 L.
- Un agitador magnético, para homogeneizar la disolución.
- Medidor de pH y temperatura.

El método de operación en este sistema es el siguiente:

Se preparan disoluciones de 500 mL de volumen total en diferentes concentraciones de contaminante para cada caso. A esas disoluciones se les ha añadido en cada caso la concentración de oxidante determinada. Esta disolución se transvasa a un erlenmeyer y se homogeneiza mediante agitación magnética. A continuación se ajusta el pH hasta el valor deseado y se toman las medidas de la concentración inicial tanto del contaminante a oxidar como del peróxido de hidrógeno. Los reactivos se han dispuesto de esta manera debido a que la reacción de oxidación no tiene lugar en ausencia de catalizador (Fe²⁺).

Posteriormente se añade la cantidad de catalizador, necesaria en cada caso en forma de sulfato ferroso, instante en el que se toma el tiempo inicial de la reacción. A partir de ese momento se extraen muestras de la disolución oxidada y se miden en ese mismo momento y lo más rápido posible los parámetros deseados: la concentración de contaminante, el peróxido remanente, el pH y la absorbancia.

3.2.2 Sistema UV/H₂O₂.

Este sistema de oxidación se basa fundamentalmente en la producción in-situ de radicales hidroxilo mediante la irradiación ultravioleta sobre una mezcla de contaminante a oxidar y peróxido de hidrógeno. En este caso se va a llevar a cabo la experimentación con una lámpara monocromática de 19 W de mercurio a baja presión que emite a una longitud de onda de 254 nm. Existen multitud de tipos de reactores fotoquímicos, cuyo diseño ha sido ampliamente estudiado por multitud de autores. En este caso se ha utilizado el equipo de reacción que se muestra en la fotografía de la Figura 3.7 en el que la disolución a irradiar está circulando continuamente de un recipiente tipo *batch* al reactor, donde se produce la irradiación de la disolución.



Figura 3.7. Equipo de reacción utilizado en el sistema UV/H₂O₂.

El equipo completo de este sistema de oxidación consta de los siguientes elementos:

- Un reactor fotoquímico con una capacidad de 750 cm³ con una longitud de 45 cm y un diámetro de 15 cm, compuesto por dos tubos concéntricos. El tubo interior de cuarzo tiene 35x40 mm de diámetro y el exterior es de acero inoxidable con 70x76 mm de diámetro. El reactor está dotado de una lámpara de luz ultravioleta de 19 W modelo Sterisol NN 15/44 T de la marca Heraeus, instalada axialmente en el tubo interior.

- Este sistema se completa con un depósito de homogeneización adicional donde se efectúa la homogeneización del fluido por agitación mecánica. En este depósito se controla el pH y se extraen las muestras. Además el sistema consta de una bomba peristáltica para hacer circular el fluido continuamente del reactor al depósito.

Un esquema del reactor fotoquímico aparece en la Figura 3.8a y un esquema del conjunto del sistema en la Figura 3.8b.

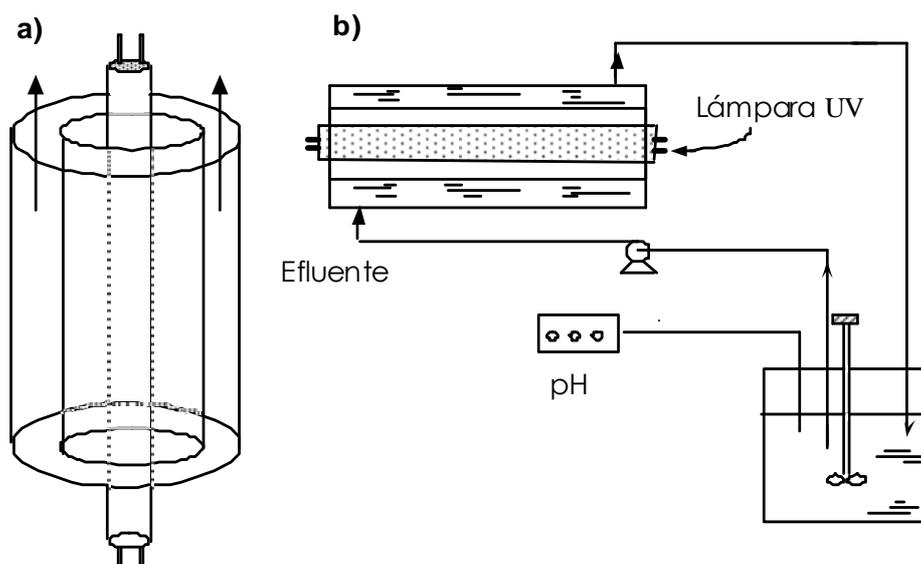


Figura 3.8. Esquema del reactor (a) y del sistema de reacción (b) del sistema UV/H₂O₂.

El método de operación comienza con la preparación de un litro de disolución de la concentración deseada del compuesto a oxidar, con la relación molar de oxidante a contaminante adecuada y el pH determinado para cada ensayo. Se pone en marcha la bomba para recircular la disolución y llenar el interior del reactor. El caudal que puede proporcionar la bomba es variable, pero se ha fijado en un valor de 0,7 L min⁻¹.

Se pone en marcha la agitación en el vaso de precipitados (reactor *batch*), la suficiente para permitir el mezclado del eluyente existente en el recipiente de homogeneización.

3. Métodos analíticos y operacionales.

Se toma en ese momento la muestra de tiempo inicial de un volumen suficiente a las medidas a realizar y a continuación se enciende la lámpara ultravioleta comenzando entonces la reacción. A partir de este momento se toman muestras a diferentes tiempos de reacción para cuantificar los distintos parámetros de la cinética de la reacción, es decir, la concentración de contaminantes, del peróxido de hidrógeno, las absorbancias y el COT, entre otros. A diferencia del sistema Fenton en este sistema fotolítico puede entenderse que una vez tomada la muestra la ausencia de irradiación UV evita que la reacción de oxidación continúe. En cualquier caso, y para evitar errores experimentales, la medición de los parámetros se realiza en el mismo momento de la toma de muestras y de la manera más rápida posible.

Al finalizar cada reacción se procede al vaciado del reactor, almacenando la disolución oxidada para posteriores análisis de carácter biológico. Se circula agua destilada por el reactor varias veces para evitar la contaminación cruzada en posteriores ensayos.

3.2.3 Sistema Foto-Fenton.

Este sistema de oxidación avanzada es una combinación del sistema UV/H₂O₂ y del reactivo Fenton, esto es, una irradiación de una disolución que contiene una mezcla de peróxido de hidrógeno y contaminante en presencia de ión ferroso.

En este caso la metodología con la que se han realizado estas pruebas ha sido la misma que la del sistema UV/H₂O₂, con la excepción de la adición de hierro. De esa manera, se añade la cantidad determinada en cada experimento en forma de sulfato ferroso en el mismo momento en que se enciende la lámpara ultravioleta.

3.2.4 Sistema UV/H₂O₂ térmico.

En base a otros trabajos que apuntaban la aceleración de ciertas reacciones de oxidación por efecto de la temperatura, se ha querido evaluar este efecto en el sistema UV/H₂O₂. Con este objeto se ha diseñado y construido expresamente el reactor ultravioleta que se muestra en la fotografía de la Figura 3.9, capaz de operar a temperaturas constantes gracias a un sistema de control.

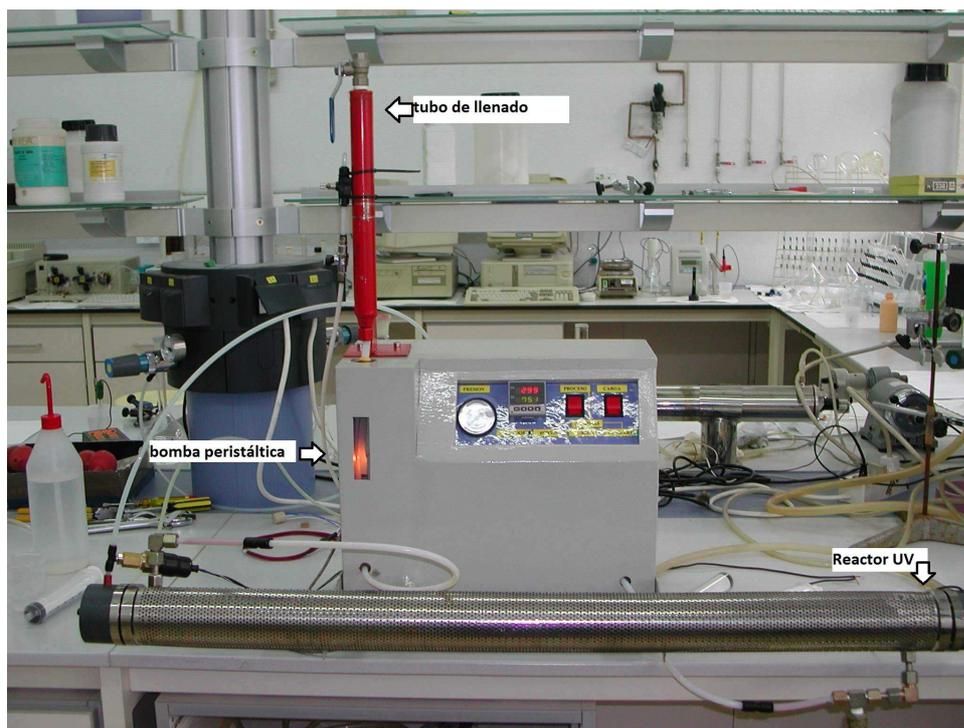


Figura 3.9. Reactor utilizado en el sistema UV/H₂O₂ térmico.

Al igual que en el reactor UV anteriormente descrito, en este caso también se ha utilizado una lámpara monocromática de 254 nm, modelo NNI 200/107 de Heraeus. La potencia nominal es de 100W pudiendo trabajar a 200W si fuera necesario, con la colocación de otra lámpara de esa potencia

El equipo consta principalmente de una bomba calefactora peristáltica, un depósito de homogenización/degasificación y un reactor ultravioleta de tubos concéntricos de una capacidad volumétrica de 0,5 litros. La lámpara está instalada axialmente en esos tubos. La metodología de trabajo de este reactor es similar a la anterior, circulando continuamente la disolución de un volumen total de 2,8 litros.

A continuación se describen las diferentes partes que conforman este equipo:

- Tubo de llenado del reactor por donde se introduce la disolución conteniendo la concentración de contaminante y de oxidante necesaria. La disolución se difunde por gravedad, haciéndose uso de la bomba para un mejor llenado, posibilitando que la disolución se introduzca por todos los intersticios donde pueda quedar aire.

3. Métodos analíticos y operacionales.

- Bomba peristáltica: esta bomba permite la circulación continua del líquido a través de todo el sistema, pasando a través del reactor que es donde ocurre la reacción de oxidación. Esta bomba es de la casa Veneto, modelo A 35, de una potencia de 80 W y con un caudal de 2 litros por minuto. Se ha elegido esta bomba ya que la turbina está recubierta de tecnopolímero que impide la corrosión del equipo debido a las altas temperaturas que se puedan alcanzar. A la salida de esta bomba se ha acoplado una camisa calefactora cuya función es calentar la disolución circulante hasta la temperatura del ensayo. El control de la temperatura se logra mediante un controlador en el que se ajusta la temperatura deseada.

- Depósito de homogeneización/desgasificación (no mostrado en la Figura 3.9): se ha instalado este depósito tras comprobar en pruebas previas que la descomposición del peróxido de hidrógeno, debido al efecto de la temperatura y al efecto de la radiación ultravioleta, provocaba un colapso en los conductos más estrechos del sistema llegándose en la mayoría de los casos a una interrupción completa de la circulación del líquido. Una vez instalado este depósito se ha comprobado que el gas formado se difunde hasta el depósito, que al estar abierto a la atmósfera se difunde al exterior. Este depósito sirve además para una mejor homogeneización y mezcla de la disolución.

- Reactor ultravioleta: consta de un tubo concéntrico anular de pared interior de cuarzo y exterior de acero inoxidable. La lámpara se encuentra situada en el interior de este tubo, irradiando a la disolución que circula a través del espacio formado entre el tubo de cuarzo y el de acero. La longitud del reactor es de 114 cm, con un diámetro exterior de 7,5 cm y uno interior de 3,3 cm, con un volumen total de 0,5 litros. Tal como se observa en la fotografía, el reactor está emplazado horizontalmente en el punto más bajo del sistema para posibilitar la difusión del gas hacia la parte más alta donde se encuentra el depósito. En la parte más baja del tubo de acero existe un mecanismo de toma de muestras consistente en una válvula de la que se extraen las muestras a diferentes tiempos de reacción.

La metodología de los ensayos es la siguiente: una vez preparada una disolución de 3 litros con la concentración de contaminante y de oxidante adecuada para cada experimento, ésta se introduce a través del tubo de llenado del reactor y lentamente se difunde a lo largo de todo el reactor. Se pone en marcha la bomba aproximadamente 1 ó 2 minutos para que se difunda completamente y para que el aire que pueda quedar se evacue hasta el depósito de homogeneización.

En el panel de control se elige la temperatura de trabajo y se fija como punto consigna, a continuación se enciende la bomba y el sistema de calefacción. En ese momento se extrae una muestra y se toma éste como el tiempo inicial del experimento a la vez que se enciende la lámpara ultravioleta. A lo largo de la reacción se extraen muestras cada cierto tiempo a través de la válvula en la parte inferior del reactor para el análisis de los parámetros tales como las concentraciones de contaminante y de peróxido o la absorbancia de la disolución. Las muestras son analizadas en el momento. Al finalizar la reacción se vacía el reactor por la válvula de toma de muestras y se recoge la disolución oxidada, enfriándose en un chorro de agua para evitar la descomposición térmica. Las muestras se guardan en el frigorífico para posteriormente realizar los análisis biológicos.

3.2.5 Sistema MW/H₂O₂.

Diferentes trabajos en los que se sugerían efectos no térmicos de aceleración de reacciones químicas debidas a las microondas han inspirado la realización de estos experimentos. En pruebas previas de oxidación de fenol en disolución en un microondas de uso doméstico (multimodo) se constató que se producía un cierto nivel de oxidación. Los resultados de estas pruebas no fueron reproducibles por lo que se pensó en la utilización de las microondas monomodo (focalizadas) para la aplicación de esta técnica.

Los experimentos de oxidación en el sistema MW/H₂O₂ han sido realizados en un sistema de microondas monomodo Prolabo Microdigest 401, en la fotografía de la Figura 3.10. Este equipo pertenece al Departamento de Química Analítica de la UPV/EHU, donde gracias a la colaboración del personal de dicho Departamento se realizaron las pruebas. Este modelo de microondas emite a una frecuencia de 2450 Mhz con una potencia máxima (100 %) de 250 W por magnetrón. El equipo se emplea principalmente para la digestión de muestras.

Como se puede apreciar en la fotografía, cada equipo cuenta con tres unidades de digestión que pueden funcionar de forma simultánea e independiente puesto que el sistema de control dispone de un microprocesador capaz de almacenar hasta más de 100 programas de digestión distintos.

3. Métodos analíticos y operacionales.



Figura 3.10. Fotografía del microondas Microdigest 401.

En estos programas se determinan la potencia aplicada, tiempo de digestión etc. Fundamentalmente existen dos estrategias de actuación, una es fijar la temperatura que se desea obtener y la otra es fijar una potencia de microondas (0 a 100% de la potencia total). En el caso de fijar una temperatura la actuación de las microondas sería constante sólo hasta lograr la temperatura fijada y luego la actuación de las mismas sería solamente puntual y aleatoria para mantener el nivel térmico. Por ello se ha configurado un programa de actuación de una hora de duración en el que se aplica durante todo el tiempo una potencia constante de microondas del 100%.

Puesto que la muestra a tratar tiene un alto porcentaje de agua, aplicando esta potencia se logra su temperatura de ebullición a los aproximadamente 2,5 minutos, por lo que es necesaria la utilización de un sistema de refrigeración adicional. Para ello se instaló una columna de refrigeración por corriente de agua de la red, tal como se aprecia en anterior Figura 3.10.

Esta columna se acopla a la parte superior del tubo de borosilicato que contiene la disolución, que se introduce en la unidad de digestión con la disolución en su interior.

El método experimental es el siguiente: Se preparan disoluciones de 100 mL de volumen total conteniendo la concentración del compuesto a oxidar (100 mg L^{-1} en el caso de fenol y 20 g L^{-1} de DQO en el del efluente de naturaleza tensoactiva) junto con la concentración de oxidante requerida en cada caso. Se toma una muestra para las medidas iniciales y a continuación se introduce el recipiente de borosilicato que a su vez se introduce en una de las tres unidades de digestión con las que cuenta el sistema. En la parte del tubo de borosilicato abierto a la atmósfera se coloca en la parte del sistema de refrigeración antes citado. En ese instante se aplica mediante el sistema de control el programa de digestión configurado, momento que se toma como el tiempo inicial de la reacción. A partir de ese momento se extraen muestras de la disolución con una pipeta cada cierto tiempo, interrumpiendo y reanudando la acción de las microondas cada vez mediante el sistema de control.

Una vez concluido el tiempo de oxidación fijado se traslada el contenido de la muestra tratada a otro recipiente para su enfriamiento y se procede a realizar las mediciones a tiempo final.

3.3 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Bertanza G., Collivignarelli C., Pedrazzanni R., 'The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: Experiences of industrial wastewater treatment', *Water Science & Technology*, 34, 5, 109-116, 2001.
- Eisenberg G.M., 'Colorimetric determination of hydrogen peroxide', *Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (5), 327-328, 1942.
- Eisenhauer H.R., 'Oxidation of phenolic wastes: I. Oxidation with hydrogen peroxide and a ferrous salt reagent', *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 36, 1116-1128, 1964.
- Fernández-Alba A.R., Hernando Guil L., Díaz Lopez G., Chisti Y., 'Toxicity of pesticides in wastewaters: a comparative assessment of rapid bioassays', *Analytica Chimica Acta*, 426, 289-30, 2001.
- Fernández-Alba A.R., Hernando D, Agüera A., Cáceres J., Malato S., 'Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency', *Water Research*, 36, 4255-4262, 2002.
- González V., 'Estudios de biodegradabilidad de efluentes industriales', *Ingeniería Química*, 97-101, 1993.
- Grossmann D., Köser H., Kretschmer R., Porobin M., 'Treatment of diglyme containing wastewater by advanced oxidation-process design and optimization', *Water Science & Technology*, 34, 5, 75-83, 2001.
- Guieysse B., Viklund G., Toes A.-C., Mattiasson B., 'Combined UV-biological degradation of PAHs', *Chemosphere*, 55, 1493-1499, 2004.
- Guittonneau S., Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonne C., 'Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse uv et par photolyse du peroxide d'hydrogene', *Environmental Technology Letters*, 9, 1115-1128, 1988.
- Kolthoff I.M., *Análisis Cuantitativo*, Nigar, S.R.L., Buenos Aires, 1972.
- Masschelein W.J., Denis M., Lendent R., 'Spectrophotometric determination of residual hydrogen peroxide', *Water and Sewage Works*, 8, 69- 75, 1977.

- Mottaleb M., 'Development of a HPLC method of an analysis of linear alkylbenzene sulphonates and detection by UV and FTIR spectroscopy using thermospray interface', *Mikrochimica Acta* 132, 31-39, 1999.
- Orden de 13 de octubre de 1989 del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, sobre métodos de caracterización de los residuos tóxicos y Peligrosos, B.O.E. nº 270 de 10 de noviembre de 1989.
- OECD, 'Guidelines for testing of chemicals, ready biodegradability', 301, París, 1993.
- Parkinson A., Barry M.J., Roddick F.A., Hobday M.D., 'Preliminary toxicity assessment of water after treatment with UV-irradiation and UVC/H₂O₂', *Water Research*, 35(15), 3656-3664, 2001.
- Parra S., Malato S., Blanco J., Péringier P., Pulgarin C., 'Concentrating versus non-concentrating reactors for solar photocatalytic degradation of p-nitrotoluene-o-sulfuric acid', *Water Science & Technology*, 34, 5, 117-123, 2001.
- Petrovic M., Barceló D., 'Determination of anionic and non-ionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in swage sludge by liquid chromatography/Mass spectrometry', *Analytical Chemistry*, 72, 4560-4567, 2000.
- Primo O., Rivero M.J., Ortiz I., Irabien A., 'Mathematical modelling of phenol photo-oxidation: Kinetics of the process toxicity', *Chemical Engineering Journal*, 134, 23-28, 2007.
- Quesada I., Jauregui U., Menéndez C., 'Empleo de la respirometría en la determinación de la inhibición provocada sobre lodos activados por sustancias tóxicas', *Tecnología del Agua*, 219, 28-33, 2001.
- Sarría V., Parra S., Invernizzi M., Péringier P., Pulgarin C., 'Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone', *Water Science & Technology*, 34, 5, 93-101, 2001.
- Serrano J.E., 'Medida de la demanda bioquímica de oxígeno de periodo corto (DBO_{5T}) para estaciones depuradoras de aguas residuales con tratamiento biológico por fangos activos', *Medioambiente*, 73-95, 1994.

3. Métodos analíticos y operacionales.

Standard Methods (APHA, AWWA, WEF) 5210 D Biological Oxygen Demand, continuous oxygen uptake (5210D), 1995.

Standard Methods (APHA, AWWA, WEF) 5220 Chemical Oxygen Demand (COD), 1997.

Striolo P., Debelle H., Lewis N.M., '*Oxidation de composés organiques et organochlorés en phase aqueuse à 120°C par le peroxyde d'hydrogène*', Tribune de l'eau, 556, 1992.

Tabrizi G.B., Mehrvar M., '*Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances*', Journal of Environmental Science and Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, A39, 11–12, 3029–3081, 2004.

Wang Z., Fingas M., '*Rapid separation of non-ionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 Column reversed-phase liquid chromatography*', Journal of Chromatography, 673, 145-156, 1993.

Yokoyama Y., Sato H., '*Reversed-phase high-performance liquid chromatographic determination of linear alkylbenzenesulphonates in river water at ppb levels by precolumn concentration*', Journal of Chromatography, 555, 155-162, 1991.

4.

ANÁLISIS DE LA
VIABILIDAD Y EFICIENCIA
DE DISTINTAS
TECNOLOGÍAS DE
OXIDACIÓN AVANZADA
PARA EFLUENTES EN ALTA
CARGA.

4	ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD Y EFICIENCIA DE DISTINTAS TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA EFLUENTES EN ALTA CARGA.....	71
4.1	Antecedentes, características y viabilidad de la aplicación de la oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes contaminados.	73
4.1.1	Fenton.	75
4.1.2	Sistemas fotolíticos (UV/H ₂ O ₂).	78
4.1.3	Foto-Fenton.	83
4.1.4	Microondas.	90
4.2	Aproximación en la aplicación del reactivo Fenton a un efluente industrial y de alta carga.	92
4.2.1	Aplicación del reactivo Fenton a un efluente surfactante.	94
4.2.2	Aplicación del reactivo Fenton a un efluente fenólico.	108
4.3	Aplicación de tecnologías de oxidación avanzada a un efluente de LAS en alta carga.	113
4.3.1	Reactivo Fenton.	114
4.3.2	Sistema UV/H ₂ O ₂ .	120
4.3.3	Sistema foto-Fenton.	123
4.3.4	Sistema MW/H ₂ O ₂ .	130
4.3.5	Análisis comparativo entre las tecnologías de oxidación avanzada.	139
4.4	Referencias bibliográficas.	143

4 ANÁLISIS DE LA VIABILIDAD Y EFICIENCIA DE DISTINTAS TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA EFLUENTES EN ALTA CARGA.

En el apartado dedicado a las tecnologías de oxidación avanzada (TOAs) en el capítulo introductorio, capítulo 1, se ha referido a la creciente importancia de éstas en el tratamiento de efluentes contaminados. Si bien existe una amplia área de mejora en el desarrollo de nuevas tecnologías, en la optimización de las ya existentes y en la transferencia a soluciones industriales reales, a día de hoy las tecnologías de oxidación avanzada constituyen la opción más eficaz en el tratamiento de contaminantes orgánicos (Alnaizy, 2000). La alta reactividad de los radicales hidroxilo generados en la gran variedad de procesos conocidos posibilita la oxidación parcial e incluso completa de la casi totalidad de compuestos tóxicos y no-biodegradables presentes en el medio acuoso (Carey, 1992).

El alto coste económico asociado a este tipo de procesos hace que entre las alternativas posibles de aplicación se utilicen preferentemente como un pretratamiento previo complementario a una oxidación biológica (Ried, 2006; Vilhunen, 2010). Esa oxidación parcial de los contaminantes a compuestos potencialmente menos refractarios biológicamente reduciría el coste de operación en comparación con una mineralización completa.

En cualquier caso, sea el objetivo la oxidación parcial o completa, la elección de la técnica de oxidación más adecuada a utilizar debe hacerse sobre la efectividad y el coste de operación. La efectividad estará en gran parte condicionada por la naturaleza del efluente o contaminantes a tratar y el coste estará relacionado con la optimización de las condiciones de operación (Litter, 2005).

Por tanto, el éxito en la aplicación de cualquier tecnología de oxidación avanzada, eficiente ambientalmente y sostenible económicamente, precisa necesariamente de un estudio previo a nivel experimental de las mejores condiciones de operación en cada una de las técnicas de oxidación disponibles para cada contaminante.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En base a estas consideraciones este primer capítulo de resultados se compone principalmente de varios apartados en los que se han determinado las condiciones óptimas de varias tecnologías de oxidación -algunas más clásicas, otras más emergentes-, para varios tipos de contaminantes.

Así, el apartado 4.1, introductorio y descriptivo de las técnicas que se van a utilizar, da paso al apartado 4.2 en el que se analiza la oxidación con el **reactivo Fenton** de varios efluentes de distinta naturaleza. Esta técnica, la más clásica y estudiada de las tecnologías de oxidación, se ha empleado por un lado en el tratamiento de un efluente real de una planta de producción de **detergentes** y por otro lado a disoluciones sintéticas de **fenol**, en ambos casos en elevadas concentraciones.

Para completar el capítulo, en el apartado 4.3 se ha tomado como base el **LAS** (alquilbencensulfato lineal) –un surfactante de uso común en la formulación de detergentes pero poco estudiado a nivel de oxidación–, sobre el que se han analizado **diferentes tecnologías de oxidación**. Este análisis ha permitido por un lado examinar la oxidación de LAS para cada tecnología y por el otro estudiar comparativamente el rendimiento de distintas tecnologías. En este apartado, siguiendo la pauta marcada en el anterior, se ha llevado a cabo el tratamiento de disoluciones en alta carga, emulando un potencial efluente industrial y para cuyo tratamiento estaría justificado económicamente una aplicación de este tipo de tecnologías de oxidación.

Cabe mencionar que una de las tecnologías analizadas en este capítulo es la aplicación de microondas en combinación con peróxido de hidrógeno, de reciente desarrollo y considerada como una de las más emergentes y novedosas entre las tecnologías de oxidación (Serpone, 2010).

4.1 ANTECEDENTES, CARACTERÍSTICAS Y VIABILIDAD DE LA APLICACIÓN DE LA OXIDACIÓN AVANZADA EN EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS.

Las tecnologías de oxidación avanzada (en adelante TOAs) se han consolidado durante las últimas décadas como una de las alternativas más eficaces en el tratamiento de efluentes contaminados cuando los tratamientos convencionales (filtración, ósmosis, floculación, absorción...) son insuficientes (Soon, 2011), en especial de las sustancias con alta estabilidad química o baja biodegradabilidad.

Son procesos que además no generan residuos ya que no se basan en la transformación de una fase a otra, sino en la destrucción completa o transformación a sustancias menos contaminantes (Esplugas, 2002). Se puede considerar además que son tecnologías sostenibles ambientalmente (Ayoub, 2010).

Existe una amplia disponibilidad de TOAs, que resultan de las combinaciones de diversos sistemas reactivos. Entre ellos se incluyen los sistemas fotoquímicos (UV/O₃, UV/H₂O₂), los sistemas fotocatalíticos (TiO₂/UV, foto-Fenton) o los sistemas de oxidación química (O₃, O₃/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂). Esta es sólo una de las posibles clasificaciones que puede hacerse de las tecnologías de oxidación (Poyatos, 2010), si bien casi todas se basan en la generación de los radicales hidroxilo. Estos radicales tienen un alto poder oxidante, pero por el contrario no son selectivos (Skoumal 2006; Rosenfeldt, 2007) y son altamente inestables (Catalkaya, 2008), por lo que deben generarse continuamente e *in situ*. La continua innovación en este tipo de tecnologías ha posibilitado el desarrollo de procesos más avanzados como la irradiación con microondas, la sonólisis por ultrasonidos (Mahamuni, 2010), por descarga eléctrica (Sun, 2006) o la electrogeneración de peróxido (Guinea, 2010), por citar algunas tecnologías emergentes.

Cada tecnología tiene unas características particulares que le otorgan unas ventajas y unas desventajas sobre el resto. Por mencionar algunos ejemplos, las tecnologías catalíticas están en desventaja económica sobre el resto. Muchas otras por el contrario tienen que integrar el coste energético como en el caso de las fotolíticas o las microondas. Incluso en el reactivo Fenton, una de las más utilizadas y estudiadas, la versatilidad y sencillez de su aplicación está limitada en ocasiones por el rango de pH en el que es efectivo y por la generación de lodos férricos en la reacción.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En cualquier caso, la efectividad de las TOAs está demostrada en la destrucción de contaminantes orgánicos como hidrocarburos halogenados (tricloroetano, tricloroetileno), compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno...), compuestos orgánicos volátiles, nitrofenoles, clorofenoles y fenoles, además de detergentes y pesticidas, junto con una gran variedad de contaminantes inorgánicos (Munter, 2001).

En muchas ocasiones el desarrollo experimental de los procesos de oxidación avanzada se ha basado en estudios sobre efluentes reales. Estos efluentes se caracterizan en la mayoría de las ocasiones por tener una alta variabilidad, tanto de concentración como por la heterogeneidad de contaminantes presentes en el vertido. Se han aplicado con éxito distintas técnicas de oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes de muy distinto origen (Bautista, 2008), que en el caso de provenir de un efluente real suele estar caracterizado por una alta carga contaminante.

En ese sentido, se hacen especialmente interesantes los resultados obtenidos por Coelho (2006) en un estudio sobre un efluente de refinería en el que se han aplicado diferentes TOAs, entre ellas el Fenton y foto-Fenton; sobre un efluente que contienen cianurados de industrias del motor con la tecnología UV/H₂O₂ (Ford, 2006), sobre un efluente de producción de ácido salicílico con el reactivo Fenton (Chen, 2010), sobre un efluente de una industria papelera con Fenton y ozono (Sevimli, 2005) o sobre halógenos orgánicos de la industria farmacéutica con Fenton y UV/H₂O₂ (Höfl, 1997), por citar algunos.

En este capítulo se han estudiado en los apartados 4.2 y 4.3, **cuatro tipos de TOAs**: el sistema **Fenton** (Fe²⁺/H₂O₂), la fotólisis en combinación con peróxido de hidrógeno (**UV/H₂O₂**), el sistema **foto-Fenton** (Fe²⁺/UV/H₂O₂) y la aplicación conjunta de la irradiación por microondas y el peróxido (**MW/H₂O₂**).

De las técnicas anteriores, el Fenton y la fotólisis del peróxido pueden considerarse procesos consolidados, profusamente referenciados en la bibliografía y con varias aplicaciones comerciales en uso, en especial el Fenton en la forma de oxidación húmeda, que se aplica a altas presiones y temperaturas. El foto-Fenton sin embargo es una tecnología más reciente, que ofrece una contrastada mejora respecto al Fenton y al UV/H₂O₂, especialmente en el aspecto cinético. Por último, el sistema MW/H₂O₂ es realmente una tecnología novedosa, con una gran potencialidad en su estudio y aplicaciones.

A lo largo de los siguientes subapartados –4.1.1 a 4.1.4– se recoge un somero análisis de cada una de estas cuatro tecnologías.

En cada uno de esos apartados se analizarán tanto los aspectos teóricos y operacionales de cada una de las tecnologías, a través de algunos ejemplos de sus aplicaciones en la descontaminación de aguas, incidiendo sobre todo en la aplicación sobre efluentes reales en alta carga.

4.1.1 Fenton.

El reactivo Fenton fue descubierto hace aproximadamente un siglo, si bien su uso como proceso de oxidación en la destrucción de contaminantes orgánicos no se aplicó hasta finales de los años 60 (Tang, 1996). Desde entonces su desarrollo tecnológico y sus aplicaciones comerciales se han desarrollado invariablemente (Gogate, 2004).

Este sistema se basa en la generación de los radicales hidroxilo (OH^\bullet) a partir de los iones de hierro que actúan como catalizadores homogéneos, preferentemente a temperatura ambiente y pH ácidos (Walling, 1975; Bautista, 2008).



El potencial de este radical es muy alto (2,80 V), superior a cualquier oxidante tradicional como pueden ser el oxígeno, el ozono o el permanganato potásico, lo que le confiere la capacidad de oxidar la mayoría de contaminantes orgánicos y gran parte de los inorgánicos.

En presencia de contaminantes orgánicos los radicales hidroxilo reaccionan de muy diversas formas (reacciones 4.2 a 4.4), con la posibilidad también de regenerar el catalizador (reacción 4.5) si bien esta última reacción es mucho más lenta ($k=0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que la 4.1.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.



En cuanto a las **condiciones de operación** óptimas el reactivo Fenton está condicionado por el pH, la concentración de peróxido y por la concentración del catalizador (Gogate, 2004; Bautista, 2008), entre otros factores.

El pH habitual de trabajo está en torno a 3 (Sims, 1981; Bautista, 2008; Xu, 2009; Üstün, 2010), ya que a valores menores los iones ferrosos forman complejos que inhiben su reacción con el peróxido. Además, a esos valores ácidos los radicales hidroxilo reaccionan con los iones de hidrógeno, haciendo disminuir la concentración de los primeros y por tanto el grado de oxidación (Pignatello, 1992; Tang, 1996; Gallard, 1998; Fan, 2009). A valores mayores que pH=3 el Fe^{3+} comienza a precipitar en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, interrumpiéndose la regeneración a Fe^{2+} . La formación de complejos por parte del ión ferroso puede dar lugar a una disminución del hierro libre en la disolución y por tanto a una disminución en la reacción con el peróxido para la formación de los radicales. A medida que los valores de pH aumentan en torno a pH=11 también el peróxido sufre una reacción de autodescomposición. Son numerosos los autores que han estudiado la influencia del pH en el Fenton y por tanto existe una amplia literatura al respecto (Kitis, 1999; Yonn, 2001; Lu, 2001; Neyens, 2003).

La concentración de peróxido juega también un papel importante en la eficacia del Fenton, ya que si bien por regla general la degradación de contaminante se ve favorecida con la concentración de oxidante, en ocasiones se alcanza un cierto valor límite en la concentración por encima de la cual no se observa una mejora en la degradación del contaminante. En ocasiones incluso un exceso de peróxido puede tener un efecto negativo. Es decir, el peróxido en exceso puede reaccionar con los propios radicales hidroxilo, disminuyendo la concentración de éstos en el sistema y por tanto la capacidad y grado de oxidación.

Además de este efecto, muy común en las tecnologías de oxidación avanzada, un exceso de peróxido puede generar un remanente al final de la reacción, resultando bien en un exceso de la DQO o bien en una alta toxicidad en un posterior tratamiento biológico.

La concentración de Fe^{2+} también favorece el grado y alcance de la oxidación. Sin embargo, en algunas ocasiones, un exceso de Fe^{2+} puede dar lugar a inhibiciones o efectos negativos en la oxidación (Ay, 2009; Fan, 2009; Üstün, 2010).

En la definición de las condiciones de operación del reactivo Fenton se consideran conjuntamente los dos parámetros anteriores, es decir, la relación de la concentración inicial de ión ferroso respecto a la concentración inicial de peróxido ($[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$). Son varios los autores (Neyens, 2003; Rizzo, 2008) que han estudiado en profundidad esta relación pero en general se puede decir que además de evitar un exceso de cualquiera de los dos reactivos (ión ferroso y peróxido) la relación molar debería de ser $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] < 1$. A esas relaciones molares se producen las condiciones adecuadas para la reacción de oxidación, por el contrario a $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2] > 2$ predomina la coagulación química.

Entre las principales **ventajas** del reactivo Fenton se encuentran su facilidad de operación, que la reacción discurre a temperatura y presión ambiental y que no son necesarias fuentes adicionales de energía. Por el contrario, este reactivo puede resultar poco eficiente económicamente por el coste del peróxido de hidrógeno o por la necesidad de un ajuste del pH.

La principal **desventaja** de esta tecnología es la necesaria separación final del hierro utilizado como catalizador, que en ocasiones puede encontrarse en concentraciones superiores a los límites de vertido. Como alternativa a este último punto se han planteado soluciones mecánicas de recuperación de los lodos formados (Urtiaga, 2001; Banerjee, 2007).

Otros aspectos que pueden limitar la efectividad del Fenton son por un lado la existencia de sustancias refractarias a esta tecnología (ácido acético, ácido oxálico, tricloroetano, ...). Además y tal como se ha mencionado anteriormente, en algunas ocasiones el sistema Fenton no es capaz de lograr unos altos grados de oxidación debido a la necesidad de limitar la adición de reactivos (Gogate, 2004).

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En cualquier caso, el sistema Fenton es una tecnología de probada eficacia en la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos a escala de laboratorio, con numerosa bibliografía relativa a una gran diversidad de compuestos. En ese sentido es de especial interés el review de Gogate (2004) o el de Neyens (2003), este último específico para el Fenton.

Además, el reactivo Fenton se ha utilizado satisfactoriamente en el tratamiento de efluentes reales, compuestos por mezclas provenientes de industrias de una alta complejidad en cuanto a su composición y en alta carga. En este sentido es muy completo y especialmente enriquecedor el review realizado por Bautista (2008). En la siguiente Tabla 4.1 se recogen algunos ejemplos encontrados tanto en ese trabajo como de otros estudios recientes.

4.1.2 Sistemas fotolíticos (UV/H₂O₂).

En conjunto con el reactivo Fenton, una de las tecnologías de oxidación avanzada más comunes, estudiadas y comercialmente en uso son los procesos fotolíticos. Como indicativo de la importancia de estos procesos varios autores llegan a clasificar las tecnologías de oxidación avanzada entre fotoquímicas y no-fotoquímicas (Baraza, 2000; Munter, 2001; Domenech, 2004).

La fotólisis directa (en ausencia de oxidante) con radiación ultravioleta, por lo general con muy poca efectividad en la oxidación de contaminantes, es utilizada como germicida en el tratamiento terciario de aguas. En cualquier caso, la irradiación UV puede ser útil con moléculas que sean refractarias a los radicales hidroxilo, como por ejemplo los nitrofenoles y los compuestos orgánicos halogenados (Litter, 2005; Sanches, 2010).

Las técnicas fotoquímicas (o fotolíticas) se basan en la combinación de la irradiación UV con agentes como el ozono (UV/O₃), el peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂), el reactivo Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂, el denominado foto-Fenton) u otro tipo de catalizadores heterogéneos (UV/TiO₂). En estos casos, el poder oxidante de los radicales hidroxilo generados hacen de la oxidación fotoquímica una opción efectiva en el tratamiento de aguas, con un buen número de patentes y desarrollos de aplicación comercial (USEPA, 1998; Cominellis, 2008; Litter, 2010).

Tabla 4.1. Aplicación del Fenton en el tratamiento de efluentes industriales y/o en alta carga.

Referencia	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Chen, 2010	Disoluciones sintéticas de 800 mg L ⁻¹ de ácido acetilsalicílico (SA), compuesto muy presente en efluentes farmacéuticos.	Eliminación del 96% del contaminante inicial (80% de la DQO) a un tiempo de reacción de 150 minutos, con la utilización de [Fe ²⁺]=0,6 mmol L ⁻¹ y una relación molar [H ₂ O ₂]/[SA]=7.	Evaluación económica positiva en relación a los procesos UV/H ₂ O ₂ y oxidación anódica (electroquímica) en las mismas condiciones.
Kos, 2010	Efluente de los procesos de lavado y tintado de una fábrica textil en Lodz (Polonia). DQO=1720 mg O ₂ L ⁻¹ , surfactantes aniónicos=9,8 mg L ⁻¹ .	Reducciones del 86% de la DQO con 3,6 mmol L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 0,466 mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ ([Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=1/129).	El autor sugiere la utilización del reactivo Fenton como un pretratamiento a una oxidación biológica.
Mandal, 2010	Mezcla de vertidos de varias industrias (química, acería, ...) al río Tamla en Durgapur (Bengala, India). DQO=2700–4000 mg L ⁻¹ , DBO ₅ 900–1100 mg L ⁻¹ , fenoles=4–12 mg L ⁻¹ , elementos cianurados 0,4–2,5 mg L ⁻¹ (entre otros).	Reducciones del 60% de la DQO con 6 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 44,40 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ . Reducciones del 95% de la DQO con 220 g L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e igual concentración de Fe ²⁺ .	Acoplamiento con un sistema biológico que reduce la DQO en un 97%, en comparación del 60% de reducción lograda sólo con Fenton o un 17% sólo con oxidación biológica, denotando un efecto sinérgico.
Rizzo, 2008	Alpechines, residuos en la fabricación de aceite de oliva con un alto contenido fenólico), DQO=3700 mg L ⁻¹	Descomposición del 33% de la DQO inicial con 6000 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ y 600mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ (Fe ²⁺)/[H ₂ O ₂]=1/10) en 5 horas. Aumentando la relación molar ([Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=1852 /15,000) se logra una eliminación del 81% de la DQO inicial en 1 hora.	El autor plantea una coagulación previa con quitosano, para eliminar los sólidos suspendidos. Por el alto coste de este coagulante se plantean futuras investigaciones con coagulantes naturales de origen vegetal (<i>Moringa Oleifera</i>).

Referencia	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Cañizares, 2007	Alpechines (residuos en la fabricación de aceite de oliva, de alto contenido fenólico), DQO=3000 mg L ⁻¹ , COT=890 mg L ⁻¹ .	Eficacia máxima de oxidación del 70% de la DQO inicial con [Fe ²⁺]=667 mg L ⁻¹ y [H ₂ O ₂]=2500 mg L ⁻¹ en reacciones de 1 hora.	El Fenton no es capaz de alcanzar la oxidación total (mineralización), dejando un remanente del COT del 30% del inicial.
Martins, 2005	Efluente de vertido de una planta de herbicidas (trifluraline), aguas del reactor de aminación. DQO=2032 mg L ⁻¹ , COT=500 mg L ⁻¹ .	Utiliza una relación [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=1/5, con [Fe ²⁺]=500 mg L ⁻¹ y [H ₂ O ₂]=3000 mg L ⁻¹ como valores máximos, y una reducción del 60% del inicial en 1 hora.	El autor propone una secuencia de coagulación-Fenton-sedimentación, que elimina entre un 90 y un 60% de la DQO inicial. La coagulación se realiza con la adición de FeCl ₃ y la reutilización de una parte del lodo de sedimentación.
Azbar, 2004	Efluente de una planta de tintado de poliéster (textiles). DQO=930 mg L ⁻¹ , DBO ₅ =375 mg L ⁻¹ .	Eliminación del 96% de la DQO inicial y del 96% del color con [Fe ²⁺]=500 mg L ⁻¹ y [H ₂ O ₂]=300 mg L ⁻¹ , a pH=5 y 90 minutos de reacción.	Comparativamente la oxidación avanzada es superior a la coagulación química (utilizando FeSO ₄). Para este efluente, el Fenton es económicamente más satisfactorio que otras técnicas (UV/H ₂ O ₂ u ozonización).
San Sebastián, 2003	Efluente de la industria farmacéutica. DQO=362 g L ⁻¹ ; DBO ₅ /COD inicial de 0,008	Eliminación del 56% de la DQO inicial con [Fe ²⁺]=3 M y [H ₂ O ₂]=0,3 M, tiempos de reacción de 90 minutos y T=40 °C. Se alcanza la eliminación máxima en los primeros 10 minutos de reacción.	La autora sugiere este tratamiento cuando, por la alta carga, la oxidación biológica no es posible. Temperaturas superiores a 40 °C no tienen un efecto significativo en la oxidación.

El sistema UV/H₂O₂ se basa en el potencial de descomposición fotolítica de la molécula de peróxido en dos radicales hidroxilo (reacción 4.6). Esta reacción tiene un rendimiento cuántico (o en su denominación en inglés *quantum yield*) cercano a la unidad, es decir, descompone una molécula de peróxido por fotón absorbido.



En general se utilizan lámparas UV monocromáticas de vapor de mercurio de media o baja presión, de una longitud de onda de 254 nm. Esa suele ser la opción más adecuada ya que el uso de lámparas policromáticas no es tan efectiva, necesitándose potencias mucho mayores para rendimientos similares (de Luis, 1999; Rosenfeld, 2006) con el consecuente gasto energético.

En estos procesos hay que tener en cuenta que además del peróxido el resto de especies en la disolución también pueden absorber radiación UV. Por ejemplo, además del peróxido el mismo compuesto a oxidar puede también absorber UV. En ese caso y dada la competencia fotolítica, el rendimiento en la generación de radicales hidroxilo por parte del peróxido sería menor, pero se produciría una degradación fotolítica del contaminante.

Además, los intermedios que se vayan generando a lo largo de las reacciones de oxidación pueden también competir por el UV, lo que reduciría a su vez la fotólisis del peróxido y del contaminante.

Las principales **ventajas** de la fotólisis homogénea de peróxido son la gran flexibilidad del sistema y unas condiciones de operabilidad más flexibles, al no estar sujeto a rangos de pH como en el caso del Fenton o la ozonización. Además, el peróxido de hidrógeno es relativamente fácil de operar y de almacenar, es accesible comercialmente y muy soluble en agua. La absorbancia molar del peróxido a 254 nm es baja, de $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, lo que produce una moderada producción de radicales hidroxilo.

En comparación con otras técnicas de oxidación la relación del coste energético con el rendimiento de oxidación hace de esta técnica una opción viable económicamente en la mayoría de los casos.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

La principal **desventaja** de esta tecnología, y por tanto uno de los aspectos a tener en cuenta, es la baja eficiencia en disoluciones con una alta absorbancia, es decir, con alta turbidez o presencia de sólidos en suspensión. Este hecho puede derivar en bajos rendimientos por pérdida de luz, bien por dispersión y/o por absorción competitiva (Litter, 2005).

Además, ha de tenerse en cuenta que la eficacia de la irradiación en la disolución decae exponencialmente con la distancia a la fuente. Es decir, los sistemas fotolíticos están fuertemente condicionados por el aprovechamiento más eficiente de la fuente UV, lo que hace que aspectos relativos al diseño del reactor (modelización de las reacciones, mecánica de fluidos...) requieran especial atención a diferencia de lo que sucede en otras tecnologías de oxidación.

Finalmente, y como aspecto común en todas las tecnologías que se basan en la generación de radicales hidroxilo, se hace necesaria una adecuada dosificación del peróxido, ya que un exceso en la concentración del oxidante puede dar lugar a reacciones competitivas entre los radicales hidroxilo y el propio peróxido. La determinación de esta concentración crítica de peróxido depende de varios factores, entre ellos el diseño del reactor o la naturaleza del contaminante a oxidar. Por ello se hace necesaria una etapa previa de experimentación en laboratorio, siendo la modelización cinética de este tipo de procesos fotolíticos una de las áreas de mayor interés (Gogate, 2004) y en donde se hace especial incidencia en muchos estudios en este campo. En ese sentido se consideran de referencia varios trabajos (Crittenden, 1999; Serpone, 2000), y en particular como inspiración de este trabajo doctoral la línea de investigación desarrollada por el equipo del Departamento de Ingeniería Química y Química Física de la Universidad de Extremadura (por citar algunos trabajos: Beltrán, 1993, 1996 y Benítez, 1994).

Como se ha comentado anteriormente, los sistemas fotolíticos han tenido un gran desarrollo en forma de patentes comerciales. El interesante *handbook* editado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1998) recoge de una manera estructurada algunas de las tecnologías disponibles, con una abundante y bien documentada relación de ejemplos de aplicación. Se destacan los sistemas comerciales Calgon perox-pure™ y el sistema Rayox®. Ambos sistemas se han aplicado satisfactoriamente a aguas contaminadas, tanto subterráneas como superficiales y especialmente a efluentes industriales. Son sistemas de una alta sencillez y flexibilidad

en el montaje. A modo de ejemplo el sistema Calgon perox-pure™ se compone de seis reactores en serie de 15 kW cada uno, con ajuste de pH y con un volumen total de 55 litros. Las dos tecnologías antes mencionadas se han utilizado en efluentes industriales con COVs, tenerías (curtidurías), efluentes inorgánicos (cianurados) o con alta carga microbiana (salmonella).

Independientemente de esas aplicaciones comerciales, y en relación con el propósito de este trabajo de abordar la oxidación de efluentes en alta carga, en la siguiente Tabla 4.2 se recogen algunos ejemplos de aplicación del sistema UV/H₂O₂ a efluentes industriales o en alta carga.

4.1.3 Foto-Fenton.

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso Fenton generalmente no conduce a una oxidación total (mineralización) del contaminante, además de que el proceso de regeneración de Fe³⁺ a Fe²⁺ es en general muy lento. Por todo ello, la irradiación UV del reactivo Fenton (denominado foto-Fenton) es una solución en muchas ocasiones ventajosa, sobre todo por la generación de una mayor cantidad de radicales hidroxilo en comparación con el Fenton o el UV/H₂O₂, potenciándose el grado y sobre todo la velocidad de reacción (Augugliaro, 2006; Benítez, 2011).

El efecto positivo del sistema foto-Fenton se debe principalmente a la foto-regeneración del Fe²⁺ (reacción 4.7), siendo ésta una fuente adicional de radicales hidroxilo. Otra de las ventajas asociadas al foto-Fenton es que es un sistema menos intensivo en la utilización del hierro que el sistema Fenton.



El complejo férrico Fe(OH)²⁺ se forma principalmente a condiciones ácidas, pero tiene una banda de absorbancia adecuada a casi todas las longitudes de onda, por lo que la reacción anterior se produce habitualmente.

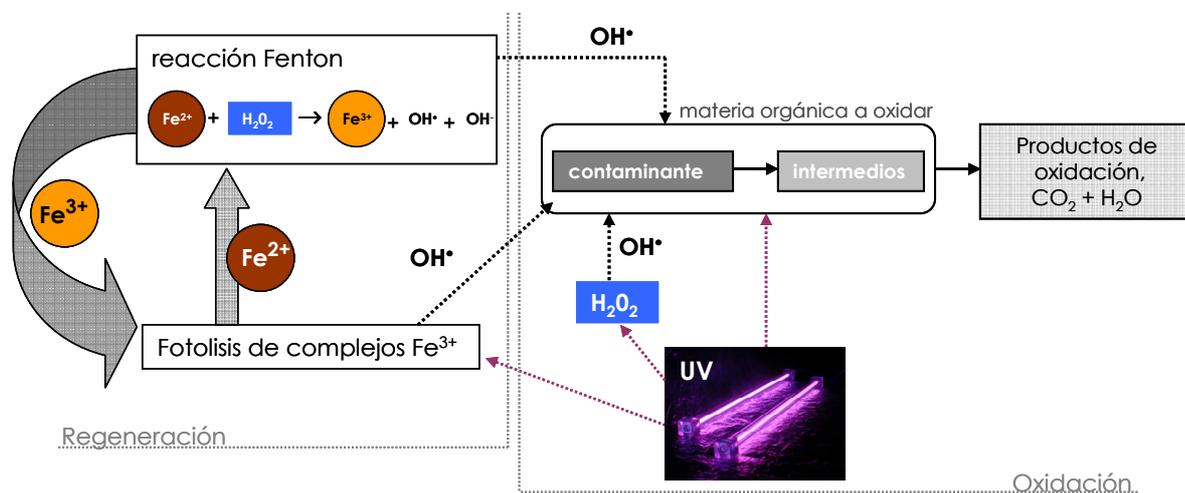
Tabla 4.2. Aplicación del sistema UV/H₂O₂ en el tratamiento de efluentes industriales y/o en alta carga.

Referencia	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Chin, 2009	Aguas grises domésticas, con altos valores de nitratos, fosfatos y compuestos farmacéuticos, entre otros. DQO=225 mg L ⁻¹ , DBO ₅ /DQO=0,22	Lámpara de baja presión de 15W, de una intensidad de 1,8 10 ⁻⁶ mol fotón s ⁻¹ . Eliminación del 87% de la DQO inicial con una irradiación de 3 horas y 10 mM de H ₂ O ₂ .	A esas condiciones óptimas la biodegradabilidad de la muestra ha mejorado hasta un DBO ₅ /DQO=0,41. Este valor está en el rango de las aguas residuales urbanas.
Christensen, 2009	Efluente de diclorodietiler, compuesto potencialmente cancerígeno utilizado en la fabricación de pesticidas. COT=500 mg L ⁻¹ , DQO=1500 mg L ⁻¹	Reactor compuesto por 8 lámparas de Hg a 254 nm, recirculación de 200 mL min ⁻¹ , con una irradiación de 5,37 10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ . Adición de 1,0 mM de H ₂ O ₂ y tiempo de reacción de una hora. Porcentaje de eliminación del 75% de la DQO inicial.	El sistema UV/H ₂ O ₂ se utiliza como pretratamiento de un sistema biológico (SBR, <i>Sequencing Batch Biofilm</i>) ya que la oxidación produce compuestos biodegradables (glicolaldehidos, ácidos de cadena corta..), que pueden ser biodegradados en un 80–90% en 5 días.
Makhotkina, 2008	Disoluciones sintéticas de 340 mg L ⁻¹ de lignina, uno de los principales constituyentes de los efluentes de las papeleras.	Lámpara de Hg a 254 nm, con una potencia de 4,9 10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ , tiempo de reacción de 5 horas, [H ₂ O ₂]=0,25 M. Porcentaje de eliminación del 97% del inicial, con una mineralización del 78%.	EL sistema UV/H ₂ O ₂ es superior en rendimiento y sostenibilidad económica al Fenton y UV fotocatalisis con zeolitas.
Catalkaya, 2008	Efluente de una industria papelera. COT=171 mg L ⁻¹ , DQO=592 mg L ⁻¹ , DBO=240 mg L ⁻¹	Lámpara de Hg a 254 nm de 16W, con una potencia de 4,98 10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ , 25mM H ₂ O ₂ a pH=7 y 60 minutos. Eliminaciones del 45% del COT inicial.	Eliminación del 44% de la toxicidad (DBO/DQO) inicial.

Referencia	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Arslan-Alaton, 2007	Efluente de naturaleza surfactante (mezcla de no-iónicos y aniónicos) proveniente de procesos de limpieza de una industria textil. DQO=1000 mg L ⁻¹	Lámpara de baja presión de 40W, radiación de 1,6 10 ⁻⁵ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ y radio efectivo de 4,31 cm. 60 mM de peróxido, es decir, 2,1 g H ₂ O ₂ /g COD _o ⁻¹ , 67% de reducción de DQO inicial a 90 minutos.	Mejora la biodegradabilidad por parte de las muestras tratadas, medición en unos biorreactores SBR.
Arslan-Alaton, 2007	Efluente de una industria textil que incluye tintas, elementos biocidas (clorofenoles), etc.. Experimentos realizados entre 200 y 1500 mg L ⁻¹ de DQO.	Lámpara de baja presión de 40W, radiación de 1,6 10 ⁻⁵ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ y radio efectivo de 4,31 cm. En 120 minutos se elimina el 55% de la DQO inicial (985 mg L ⁻¹) con 2380 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ (70 mM), es decir, son necesarios 2,3 mg de peróxido por mg de DQO.	Mejora significativa de la biodegradabilidad (DBO ₅ /DQO=0,34) con respecto a las muestras sin oxidar (DBO ₅ /DQO=0,18) con la aplicación de 120 minutos de UV/H ₂ O ₂ y 70 mM de peróxido.
Tabrizi, 2006	Efluente sintético de 100 mg L ⁻¹ de LAS (alquilbencensulfonato lineal).	Reactor de 6 lámparas de baja presión de 40W cada una, emitiendo a 254 nm. 80% de eliminación del LAS inicial utilizando 120 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ en 2 horas.	Con la utilización de 720 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ se logra la eliminación completa de LAS inicial en 2 horas. A mayores concentraciones de peróxido, no se producen mayores grados de oxidación.
Beltrán, 1997	Un efluente de una destilería y un efluente de una planta de producción de tomate. DQO=750-3000 mg L ⁻¹ y DQO=250-960 mg L ⁻¹ , respectivamente	Lámpara de baja presión de 15W; 3,86 10 ⁻⁶ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ . Reducciones del 38% de la DQO inicial (850 mg L ⁻¹) en el caso del efluente de la destilería con 0,1 M de H ₂ O ₂ y 120 minutos de irradiación.	Concentraciones iniciales muy altas (DQO=3000 mg L ⁻¹) son refractarias al tratamiento UV/H ₂ O ₂ ya que a esas concentraciones la propia disolución tiene mucha absorbancia y compite con el peróxido, inhibiendo la generación de radicales hidroxilo.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Si bien el mecanismo exacto de las reacciones que ocurren en el sistema foto-Fenton es muy complejo y está todavía en estudio (Gogate, 2004) en el esquema siguiente se recogen los hitos principales.



Esquema 4.1. Mecanismo simplificado del sistema foto-Fenton.

En el lado izquierdo del anterior esquema se produce la irradiación del complejo férrico, donde se generan radicales hidroxilo que atacan el compuesto a oxidar. Esa irradiación produce además una regeneración de los iones Fe^{2+} , la anteriormente mencionada reacción 4.7. Estos iones toman parte de nuevo en la reacción Fenton, siendo una nueva fuente de generación de radicales hidroxilo.

Además, y como se puede ver en el lado derecho del esquema, tanto la irradiación del peróxido con la consecuente generación de radicales hidroxilo como la irradiación del propio contaminante y sus intermedios (si tanto uno como los otros fuesen susceptibles de absorber a esa longitud de onda) contribuyen también en la oxidación del contaminante.

Las condiciones de operación son menos estrictas que en el reactivo Fenton, ya que en general para el sistema foto-Fenton no se ha recogido en la literatura una concentración 'crítica' de peróxido. Es decir, cuanto mayores son las concentraciones de peróxido mayor será el grado de oxidación.

En relación al pH, y por la propia especiación de hierro, se recomienda la utilización de pH en torno a 3, el mismo valor que en el Fenton.

En cuanto a la adición del Fe^{2+} (si bien en ocasiones se adiciona directamente Fe^{3+}), al igual que en el caso del Fenton se han encontrado concentraciones máximas en los que puede tener un efecto inhibitorio de la oxidación por su reacción con los radicales hidroxilo (Rodríguez, 2002; Liou, 2004; Arslan-Alaton, 2009; Ahmed, 2011). Por ello es importante determinar experimentalmente, y para cada situación y contaminante, la adecuada adición de Fe^{2+} .

Entre las **ventajas** de este sistema se encuentran la posibilidad de utilizar menores concentraciones de Fe^{2+} que en el sistema Fenton, así como una mayor eficacia en la utilización del peróxido. Además, y puesto que la reacción de regeneración 4.7 ocurre hasta 600 nm puede utilizarse tecnología fotolítica basada en la luz solar.

De hecho, son numerosas las líneas de investigación que utilizan la fracción visible UV para la descontaminación de aguas, con numerosos trabajos que han trabajado en el desarrollo del sistema foto-Fenton solar (Sagawe, 2001; Malato, 2007).

Entre las **desventajas** de esta tecnología puede citarse principalmente el coste energético, que puede hacer que esta tecnología no sea competitiva en relación a otras. Además, la alta reactividad de este proceso requiere que en ocasiones el peróxido sea adicionado escalonadamente para evitar reacciones inhibitorias.

En general el foto-Fenton es un sistema que tiene una aplicación muy amplia en la oxidación de un gran número de compuestos, con índices y velocidades de degradación muy superiores al Fenton o al UV/ H_2O_2 (Real, 2007; Xu, 2009), además de ser en muchas ocasiones competitivo económicamente (Elmolla, 2010; Ahmed, 2011).

En la siguiente Tabla 4.3 se recogen algunos ejemplos de la aplicación del foto-Fenton a efluentes industriales o en alta carga.

Tabla 4.3. Aplicación del foto-Fenton en el tratamiento de efluentes industriales y/o en alta carga.

Referencia	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Zapata, 2010	Mezcla de pesticidas comerciales (Vydate®, Metomur®, Couraze®, Ditimur®, Scala®) en concentraciones de 100 a 500 mg L ⁻¹ de DQO.	En este caso se utiliza un foto-reactor solar. Se consigue la mineralización completa con 20 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y manteniendo la concentración de peróxido constante a 300 mg L ⁻¹ y pH=2,8 en 300 minutos.	Los experimentos se han realizado en la unos reactores solares de la Plataforma Solar de Almería. Son recomendables temperaturas de reacción por debajo de 45 °C y una adecuada dosificación de reactivos.
Saritha, 2009	Efluente de 100 mg L ⁻¹ de 2,4,6-triclorofenol, usado en la formulación de pesticidas y compuestos de preservación de madera.	Se utiliza un reactor de baja presión de 16W. Se consigue una reducción máxima del COT inicial del 88% con 5 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 100 mg L ⁻¹ de peróxido a 300 minutos y pH=3.	Para el mismo compuesto el foto-Fenton tiene rendimientos superiores a Fenton y al UV/H ₂ O ₂ .
Malato, 2007	Efluente industrial de metilfenilglicina con un COT=500 mg L ⁻¹	En este caso se utiliza un foto-reactor solar de 100 m ² . Consigue la mineralización completa del COT inicial con [Fe ²⁺]=20 mg L ⁻¹ y diferentes concentraciones de peróxido, en el rango de 30 y 60 mM, en un medio ácido (pH=2,8).	Es una planta solar con capacidad de 500 L h ⁻¹ y con una irradiación UV media de 22,9 W m ⁻² . Esta planta está conectada con otra planta experimental de biodegradación.
González, 2007	Efluente de 200 mg L ⁻¹ del antibiotico sulfamethoxazole. Esa disolución tiene un COT=94,5 mg L ⁻¹ y una DQO=290 mg L ⁻¹ .	Se utiliza un reactor UV con 3 lámparas de 8W cada una, emitiendo a 365 nm. Se consigue la oxidación total utilizando 10 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ y 300 mg L ⁻¹ de peróxido, 120 minutos y pH=2,8.	Utilizando concentración mayores de peróxido a 400 mg L ⁻¹ , se consigue mejorar la biodegradabilidad en valores mayores de 0,25 de DBO ₅ /DQO.

Referencia	Características del efluente	Condiciones de operación y resultados	Otras consideraciones
Kavitha, 2004	Efluente fenólico de 1215 mg L ⁻¹ , proveniente de la fabricación de resinas. DQO=2904 mg L ⁻¹ .	Se utiliza una planta solar de 400 W m ⁻² . Se consigue una mineralización del 97% con un radio molar [H ₂ O ₂]/[DQO]=2,2 y una relación [Fe ²⁺]/[H ₂ O ₂]=0,013, en 120 minutos, si bien la gran parte de la degradación se produce en los primeros 10 minutos.	El sistema foto-Fenton solar es superior en rendimiento al Fenton, que para lograr una oxidación del 82% necesita el doble de hierro, [Fe ²⁺]/ [H ₂ O ₂]=0,026.
Rodríguez, 2002	Efluente industrial procedente de una industria textil. DQO=4000 mg L ⁻¹ , DBO ₅ /DQO=0,045.	Se utiliza un reactor UV de 400W de media presión, con un máximo a 366 nm. Se logra una mineralización del 65% con [Fe ³⁺]=1,43 mM y [H ₂ O ₂]=441,2 mM. Tiempo de reacción de 120 minutos.	Se utiliza Fe ³⁺ en lugar del ión ferroso. Se observa un máximo en la concentración de peróxido, a partir de la cual su efecto es negativo. La reacción se ve favorecida a temperaturas altas (T=60 °C).
Pérez, 2002	Efluente proveniente de una planta papelera. DQO=1384 mg L ⁻¹ , COT=441 mg L ⁻¹ .	Se utiliza una lámpara de 6W de fluorescencia luz-negra (1,3810 ⁻⁹ Einstein s ⁻¹) y una lámpara de xenon de 250W (7,88 10 ⁻⁸ Einstein s ⁻¹). Se logra una reducción del COT inicial del 60% con [Fe ²⁺]=450 mg L ⁻¹ y [H ₂ O ₂]=7500 mg L ⁻¹ , en 30 minutos.	Un aumento de la temperatura de reacción a 70 °C es beneficioso para el grado de oxidación.
Benítez, 2001	Efluente de una planta de procesamiento de aceitunas. DQO=2,2-2,5 g L ⁻¹	Se utiliza una lámpara policromática en el rango de 185-436 nm. Irradiación de 1,76 10 ⁻⁵ Einstein s ⁻¹ . Se elimina un 76% de la DQO inicial utilizando [Fe ²⁺]=1,43 mM y [H ₂ O ₂]=441,2 mM, 360 minutos de reacción.	Para el mismo efluente, el foto-Fenton es superior al Fenton y a la técnica UV/H ₂ O ₂ .

4.1.4 Microondas.

Las microondas forman parte del espectro electromagnético en la frecuencia entre 300 MHz y 300 GHz. Pueden ser una fuente de calor debido a la polarización bipolar, fenómeno que se utiliza en ocasiones para el calentamiento de disolventes.

En los últimos tiempos las MW se han aplicado significativamente a nivel doméstico, industrial y médico. Se han realizado interesantes estudios en la aplicación de las microondas en la síntesis orgánica, tratamiento de aguas contaminadas, aspectos de seguridad biológica, procesos de análisis, extracción o esterilización de alimentos (Serpone, 2010). Puede decirse que las microondas generan efectos adicionales a los puramente térmicos, con una gran variedad de aplicaciones y en muy distintos campos.

A partir de mediados de los años 80 las microondas monomodo se han utilizado en la síntesis de reacciones orgánicas, lo que ha propiciado un desarrollo reciente de equipos comerciales y experimentales.

En el ámbito de la descontaminación de aguas, y a partir de unos primeros estudios en la descomposición de contaminantes orgánicos con la combinación MW/UV (Florian, 2001), se ha profundizado en la aplicación de las microondas para la descomposición de sustancias contaminantes.

Si bien las microondas pueden ser efectivas en la degradación de varios compuestos (pesticidas, tintas, etc), por lo general no tienen la suficiente energía ($0,4$ a 40 kJ mol^{-1} a $1-100 \text{ GHz}$) para romper muchos de los enlaces orgánicos. Por ello, en general la aplicación de las microondas en el tratamiento de contaminantes se suele realizar en combinación con un oxidante (por lo general peróxido de hidrógeno), de un catalizador o en combinación con otras técnicas de oxidación avanzada (Klán, 2006).

Chemat (1998) estudió por primera vez la aplicación de la combinación MW/UV con catalizadores para la descomposición de ácido húmico. El desarrollo de la aplicación de catalizadores en combinación con las microondas fue seguido por Horikoshi (2004) en varios estudios.

En cuanto a la combinación de un oxidante y las microondas, éstas crean un momento bipolar en el que se generan dos radicales hidroxilo de cada molécula de peróxido de hidrógeno. Estos radicales hidroxilo son los responsables de la descomposición del contaminante, con la misma base científica que en otras tecnologías de oxidación avanzada.

Entre otras investigaciones realizadas en este campo se destacan la oxidación de clorofenoles (Zhihui, 2005), clorobencenos y nitrobenzeno (Klán, 2006), lodos de depuradora (Lo, 2008; Kenge, 2009), efluentes de tintas (Ju, 2009) o ácidos sulfónicos (Ravera, 2009). También se ha investigado específicamente sobre la adición de peróxido (Wang, 2009) y la potencia de irradiación (Lo, 2010), a fin de optimizar las condiciones operacionales.

La combinación de las MW con otras tecnologías de oxidación avanzada es también en continuo estudio, con muy buenas perspectivas de investigación y desarrollo comercial en base a los buenos resultados obtenidos. Entre las combinaciones más comunes se pueden citar las de MW/UV/H₂O₂ o la de MW/ Fe²⁺/H₂O₂ (Zhihui, 2005; Lo, 2008).

Las principales **ventajas** de la aplicación de las microondas, combinadas bien con un oxidante bien con otra TOAs, son la mejora en la eficacia de la oxidación o la ausencia de catalizador en el caso del MW/H₂O₂.

Entre las **desventajas** de esta técnica se pueden citar el gasto energético, el todavía escaso conocimiento científico y la baja disponibilidad de equipos estandarizados. Esta última desventaja se torna una oportunidad, ya que existe un campo de trabajo prometedor en la investigación y optimización de esta nueva y emergente tecnología de oxidación avanzada.

Los resultados obtenidos en la aplicación del sistema MW/H₂O₂ al fenol y recogidos en este trabajo, han sido ya publicados por este autor (Sanz, 2002; Sanz, 2003).

4.2 APROXIMACIÓN EN LA APLICACIÓN DEL REACTIVO FENTON A UN EFLUENTE INDUSTRIAL Y DE ALTA CARGA.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la oxidación química –en el amplio abanico de tecnologías que engloba– es la que más garantías ofrece para una eliminación parcial o total de efluentes contaminados. La oxidación avanzada es especialmente útil en el caso de enfrentarse a compuestos de altas toxicidades o caudales con **alta carga contaminante**, donde la oxidación biológica u otros procesos pueden resultar generalmente ineficaces.

La utilización de la oxidación avanzada, desde el punto de vista de viabilidad técnica y económica está generalmente condicionada por los tratamientos previos y posteriores requeridos o por la capacidad oxidativa de la técnica elegida, entre otros factores. Por ello, y toda vez que los objetivos del tratamiento están claramente definidos, es común que la oxidación avanzada se aplique habitualmente en combinación con otros procesos. Una solución muy común en el tratamiento de efluentes contaminados es un tratamiento previo de oxidación avanzada que, optimizando sus condiciones de operación, permita una integración con un tratamiento biológico u otros procesos físico-químicos (coagulación-floculación, etc..).

En este apartado se aplicará la oxidación avanzada a dos efluentes de muy distinta naturaleza, por un lado un efluente industrial de naturaleza surfactante y por otro a un efluente sintético de fenol. Siendo efluentes distintos, tanto por la matriz contaminante como por las concentraciones iniciales a tratar, se ha aplicado a ambos el reactivo Fenton. Como se ha comentado en el apartado anterior esta tecnología de oxidación avanzada es una de las más primigenias y una de las más estudiadas experimentalmente, por lo que fue elegida como una primera aproximación a la oxidación avanzada.

En el objetivo de analizar la aplicación del Fenton a los dos efluentes se estudiarán para cada caso el **porcentaje de contaminante eliminado** respecto al inicial y el **porcentaje de oxidante** (peróxido de hidrógeno) **utilizado**.

Además, se ha cuantificado la eficacia del proceso a través de dos parámetros. Por un lado a través del parámetro η , que hace referencia al porcentaje de contaminante eliminado por porcentaje de peróxido utilizado.

Sin embargo, en las tecnologías de oxidación avanzada ha de tenerse en cuenta que el peróxido residual no puede recuperarse y que además puede conferir toxicidad a la muestra final si no es eliminado. En este sentido, además del parámetro anterior se ha definido otra eficacia, ϵ , que en este caso se cuantifica como el contaminante eliminado por unidad de peróxido adicionado, en peso (Zazo, 2011).

Además de medir la viabilidad del Fenton a esos dos efluentes, otro de los objetivos que persigue este trabajo es la optimización de las **variables de operación**. Para ello se han analizado la influencia de algunas de las variables de operación del reactivo Fenton como son el **pH** del sistema, la concentración de **catalizador** (ión Fe^{2+} en forma de sulfato ferroso) y la cantidad de **oxidante** (peróxido de hidrógeno) puesta en juego en el sistema.

En todos los experimentos realizados en esta tesis doctoral se ha utilizado el peróxido de hidrógeno como agente oxidante. En todos los casos la cantidad o concentración de peróxido de hidrógeno se formulará como la relación molar de oxidante (peróxido) a contaminante. La definición y utilización del termino relación molar (**R**) en lugar de la concentración de peróxido permitirá un análisis comparativo normalizado entre las diferentes técnicas y/o los diversos contaminantes estudiados.

Tabla 4.4. Relación de variables de operación y de parámetros.

Variables de operación	Parámetros de resultados
<ul style="list-style-type: none"> • pH. • Concentración de Fe^{2+}. • R, relación molar peróxido a contaminante. 	<ul style="list-style-type: none"> • % de contaminante eliminado. • % de peróxido utilizado. • η (% contaminante eliminado)/(% peróxido utilizado). • ϵ (g contaminante eliminado)/(g Peróxido adicionado).

4.2.1 Aplicación del reactivo Fenton a un efluente surfactante.

4.2.1.1 Caracterización del efluente tensoactivo.

La elección de un efluente de naturaleza surfactante en alta carga se justifica y enmarca en el contexto de una colaboración entre el grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Química de la UPV/EHU y la empresa Reckitt & Benckiser, empresa multinacional del ámbito de los productos de limpieza industriales y del hogar.

El objetivo principal de ese proyecto era el reducir la carga orgánica, el efecto espumante y una mejora de la biodegradabilidad del efluente industrial de la planta de dicha empresa radicada en Güeñes (Bizkaia). Este efluente, de una elevada carga orgánica, es el resultante del almacenamiento de vertidos industriales concentrados en distintas líneas de fabricación de detergentes producidos por la limpieza de los distintos reactores de proceso, tanques de almacenamiento, desinfecciones de las llenadoras de envasado cuando existen cambios de formato y residuos por reboses y desbordamientos de las llenadoras de las líneas de envasado de dicha planta.

La carga orgánica está constituida mayoritariamente por compuestos de carácter tensoactivo de muy distinta composición y concentración, como puede observarse en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Composición mayoritaria del vertido concentrado.

Carácter	Nombre comercial	Nombre químico	Materia activa
Aniónico	Rewopol NLS 28	Lauril sulfato sódico	28 %
Aniónico	Rewopol NL 3-28	Lauriléter sulfato sódico	28 %
Aniónico	Empicol ESC 3/Z	Lauriléter sulfato sódico	28 %
No iónico	Empilan KB6	Alcohol graso C12-14 etoxilado, 6 moles oxido de etileno	100 %
No iónico	Empilan KB10	Alcohol graso C12-14 etoxilado, 6 moles oxido de etileno	100 %

La concentración del vertido presenta una gran variabilidad dependiendo del tipo de producción y día. A modo de ejemplo en la Tabla 4.6 se observa la concentración en términos de *DQO* así como otras características del vertido concentrado sobre un almacenamiento del mismo en el plazo de ocho días.

Tabla 4.6. Características del agua residual en el tanque de concentrados.

Muestra Nº	Conductividad $\mu\text{s cm}^{-1}$	<i>DQO</i> mg L^{-1}	pH	Sólidos suspensidos mg L^{-1}	Toxicidad equitox m^{-3}
1	7489	151337	ND	3325	3333
2	7528	137428	ND	2810	5000
3	2702	8885	8,6	693	500
4	4963	11806	ND	996	714
5	1993	10387	7,9	1446	ND
6	1593	6782	9	713	ND
7	1314	17393	7,4	1042	ND
8	2023	20034	8	1060	ND

La toma de muestras se efectúa antes del tanque de almacenamiento del vertido concentrado, esto es, antes de la adición del antiespumante y de la mezcla con las aguas pluviales. Estas aguas residuales concentradas se almacenan en un tanque diseñado para tal efecto hasta una cantidad que se estima oportuna. Este es el vertido concentrado al que se aplicará la oxidación química.

El análisis de las muestras tomadas de dicho tanque indican una muy alta carga orgánica, de alrededor de 70 g L^{-1} de *DQO*, con un pH de entre 8 y 9. Para el desarrollo de los experimentos se han preparado disoluciones normalizadas de 20 g L^{-1} a partir de las muestras de 70 g L^{-1} .

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En el caso de este efluente industrial, el parámetro de medida de la acción de los tratamientos de oxidación aplicados será la *DQO*, puesto que permite la caracterización de un efluente de naturaleza tan variada y compleja.

4.2.1.2 Optimización de las variables de operación.

Como se ha mencionado anteriormente las variables de operación estudiadas han sido el **pH**, la **concentración de Fe²⁺** y la **concentración de peróxido** (en forma de relación molar, *R*).

En el caso del **pH**, los dos valores estudiados han sido 3 y 5. Estos valores hacen referencia al pH inicial que se ha ajustado al inicio de la reacción. Una vez iniciada la misma no se ha controlado el pH, siendo esperable que éste disminuya por la oxidación del contaminante y posible generación de compuestos intermedios producto de la oxidación, alguno de ellos de carácter ácido.

En este caso y debido a que el efluente tratado es una mezcla de diversos compuestos de carácter tensoactivo de los que no se conoce su concentración, se ha elegido uno de ellos como componente de referencia con el propósito de poder caracterizar la muestra y así cuantificar la **R**, relación molar peróxido a contaminante. El componente elegido es el Empilan KB6 (ver Tabla 4.5) a partir del cual se logra un valor de *R* estequiométrica de 70, definido como la relación molar necesaria para la oxidación total.

Así, para un *R*=20 debe emplearse 0,86 M de peróxido de hidrógeno; i.e. 56,76 kg de H₂O₂ para tratar 1 m³ de vertido residual. Para la presente experimentación se han empleado relaciones molares netamente inferiores a la estequiométrica, entre *R*=10 y *R*=40.

En el caso de este efluente tensoactivo se realizaron una serie de pruebas a distintas concentraciones de **Fe²⁺**, constatando que dicha concentración es un factor determinante en el nivel de oxidación logrado para efluentes de alta carga orgánica. Dichas pruebas preliminares evidenciaron la necesidad de emplear altas concentraciones de Fe²⁺, lográndose niveles de oxidación sólo a partir de cierto nivel 'crítico'.

Este hecho sugiere un posible efecto de secuestro de iones por parte de los tensoactivos presentes en el efluente, efecto que será descrito posteriormente. En cualquier caso, y partiendo de esos resultados y de esa concentración 'crítica' se definieron tres concentraciones de operación: 500, 1000 y 1500 mg L⁻¹ de Fe²⁺.

Si bien estas concentraciones de Fe²⁺ pueden parecer elevadas, en un análisis de la literatura relativa a la aplicación del reactivo Fenton a efluentes industriales o de alta carga se han encontrado numerosos ejemplos de la necesidad de utilizar estos niveles de catalizador. Así, se llegan a utilizar concentraciones mínimas de 600 mg L⁻¹ de Fe²⁺ en la oxidación de efluentes cercanos a los 3000 mg L⁻¹ de DQO provenientes de alpechines (Rizzo, 2008), valores muy cercanos a los utilizados por Cañizares (2007) para el mismo tipo de efluentes o por Martins (2005) para aguas de los procesos de producción de herbicidas. Incluso en el caso de la oxidación por Fenton de efluentes del surfactante LAS (alquilbencensulfonato lineal) en muy baja concentración (10 mg L⁻¹) se utiliza una alta concentración de hierro, cercana a los 90 mg L⁻¹ (Lin, 1999). Wang (2008) en la oxidación de LAS en alta carga (500 mg L⁻¹) utiliza una concentración de ión ferroso de 600 mg L⁻¹, más elevada que la del propio contaminante. Por tanto, si bien pudiera parecer que la concentración de Fe²⁺ adicionada en este trabajo es elevada, ésta se encuentra por debajo de la utilizada en otros trabajos que han aplicado el Fenton a compuestos de naturaleza surfactante (LAS).

Se debe de tener en cuenta que la relación molar entre el Fe²⁺ y el peróxido es uno de los factores determinantes en la eficacia del Fenton (Neyens, 2003). Relaciones molares ([Fe²⁺]/[H₂O₂]) mayores que 2 derivan hacia una coagulación mientras que valores por debajo de 1 aseguran la oxidación química por generación de los radicales hidroxilo (Yoon, 2001). Por poner un ejemplo, esa relación de [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1 es la que Méndez-Díaz (2010) ha utilizado en la oxidación de un compuesto surfactante LAS con el reactivo Fenton, logrando porcentajes de eliminación cercanos al 71% del inicial (20 mg L⁻¹) en las mejores condiciones de operación.

En el presente trabajo, a pesar de la alta cantidad de Fe²⁺ utilizado y puesto que la cantidad de peróxido adicionado es también elevada, la relación molar está siempre muy por debajo de 1, con un máximo de [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1/400 utilizando las condiciones menos severas ([Fe²⁺]=500 mg L⁻¹ y R=10) y un mínimo de [Fe²⁺]/[H₂O₂]=1/533

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

utilizando las condiciones de oxidación más agresivas ($[Fe^{2+}] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ y $R=40$). Por tanto, en este trabajo, a pesar de la utilización de cantidades elevadas de Fe^{2+} , el rango de relación $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ utilizado tenderá a favorecer la oxidación química en detrimento de la coagulación.

Los tiempos de reacción en todos los ensayos realizados y debido a la alta carga del efluente han sido de 24 horas. Se han tomado muestras al inicio de la reacción (1 y 3 horas) y al tiempo final de 24 horas. Los resultados obtenidos en las series de experimentos realizados en base a la combinación de esas variables de operación, cuantificados en los parámetros que se han definido previamente al inicio de este apartado, se recogen en la Tabla 4.7.

En relación al **efecto del pH** se puede decir que el pH óptimo es 3, corroborando los datos de la literatura, si bien en este caso el efecto favorecedor a ese pH sólo es apreciable a relaciones molares bajas ($R=10$). Este efecto positivo del $pH=3$ se observa también a relaciones molares intermedias ($R=20$) para la concentración más baja de Fe^{2+} (500 mg L^{-1}), como se recoge a modo ilustrativo en la Figura 4.1.

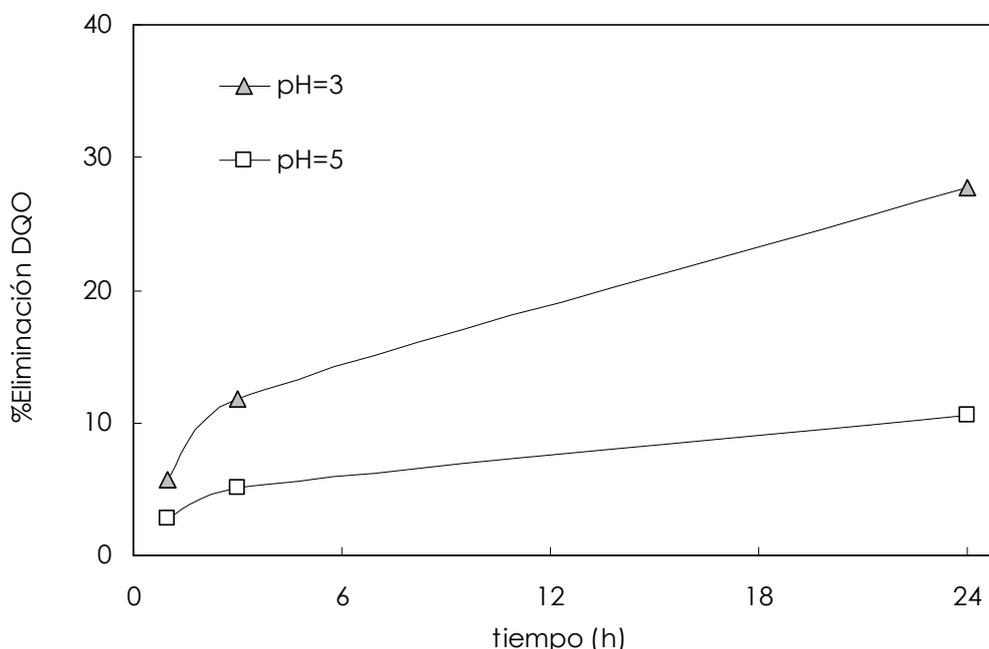


Figura 4.1. Cinética de eliminación de la DQO para los dos valores de pH ($R=20$ y $[Fe^{2+}] = 500 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabla 4.7. Resultados de la aplicación del sistema Fenton al efluente surfactante (concentración inicial de 20 g L⁻¹ DQO, tiempo de reacción de 24 horas).

	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Elim DQO	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$
pH=3, R=10	500	20,80	100,00	0,21	329,03
	1000	54,67	100,00	0,55	864,80
	1500	67,12	100,00	0,67	1061,74
pH=5, R=10	500	10,96	45,94	0,24	173,37
	1000	20,26	100,00	0,20	320,48
	1500	36,21	93,07	0,39	572,79
pH=3, R=20	500	27,71	28,19	0,98	438,33
	1000	80,55	68,57	1,17	1274,19
	1500	100,00	100,00	1,00	1581,86
pH=5, R=20	500	10,53	10,79	0,98	166,57
	1000	84,57	80,40	1,05	1337,78
	1500	99,90	100,00	1,00	1580,28
pH=3, R=40	500	100,00	38,52	2,60	1581,86
	1000	96,37	100,00	0,96	1524,44
	1500	96,63	100,00	0,97	1528,55
pH=5, R=40	500	12,43	100,00	0,12	196,63
	1000	94,36	100,00	0,94	1492,64
	1500	95,59	100,00	0,96	1512,10

(*) $\eta = (\% \text{ DQO eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$

$\epsilon = (\text{g DQO eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

A relaciones molares mayores (R=40) el porcentaje de eliminación de materia orgánica es independiente del pH siempre que la concentración de Fe²⁺ sea lo suficientemente elevada (1000 y 1500 mg L⁻¹). Como puede comprobarse en la tabla anterior la eliminación de contaminante está directamente relacionada con el consumo de peróxido, agotándose la totalidad de peróxido en la mayoría de las ocasiones. Este hecho se cumple en todas las reacciones menos en el

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

caso de utilizar bajas concentraciones de Fe^{2+} (500 mg L^{-1}) a $R=40$, donde los datos son contradictorios.

A la hora de analizar estos resultados hay que tener en cuenta dos consideraciones. Por una parte el valor del pH que se ha regulado es el inicial, pero a lo largo de la reacción el pH ha disminuido hasta un rango entre 1,8 y 2,2 por el posible carácter ácido de los compuestos formados. Por lo tanto el pH inicial de 5 a lo largo de la oxidación se aproxima al óptimo (cercano a 3) pasando incluso a ser inferior a tiempos altos de reacción.

Esa relación directa entre la utilización de oxidante y la oxidación de contaminante hace que exista un paralelismo entre esos datos y la eficacia por utilización del oxidante, η . La eficacia por peróxido adicionado (ϵ) sigue también la misma tendencia, y por tanto es más favorable a un $\text{pH}=3$ y relaciones molares bajas e intermedias.

Como se ha mencionado anteriormente, siendo en el sistema Fenton la **concentración de Fe^{2+}** un factor determinante las pruebas previas han demostrado en el caso de este efluente en alta carga la necesidad de utilizar unos valores mínimos para apreciar una cierta oxidación. Este hecho hace suponer la existencia de un fenómeno de secuestro de iones por parte de los tensoactivos presentes en la muestra ya que son compuestos orgánicos de cadenas largas susceptibles de retener parte del Fe^{2+} añadido a la reacción. Esa retención del ión ferroso puede ser la responsable de la formación de una masa flocular rojiza en la disolución al añadir el catalizador, un efecto también observado por otros autores en la oxidación de un compuesto surfactante, en ese caso el LAS (Lin, 1999). Los iones quedan atrapados en las moléculas de los diferentes surfactantes que componen la disolución, quedando libre muy poca concentración de Fe^{2+} capaz de llevar a cabo la reacción con el peróxido de hidrógeno para generar radicales hidroxilo.

Como puede verse en la Figura 4.2, para distintas combinaciones de R y pH (eje x de la gráfica), la concentración de Fe^{2+} adicionado favorece el porcentaje de eliminación de la DQO. Esto es especialmente patente a relaciones molares bajas y medias ($R=10$ y $R=20$) donde se observa un gradual aumento de la oxidación con la concentración de catalizador adicionada. A un $R=40$, en el caso del valor óptimo $\text{pH}=3$, incluso a bajas concentraciones de catalizador, se logra una oxidación completa de la materia orgánica inicial.

En todos los casos, es decir para todas las combinaciones de R y pH, la concentración de ión ferroso incide positivamente sobre la eficacia de la oxidación, cuantificada tanto por el oxidante utilizado o convertido (η) como por el oxidante adicionado (ϵ).

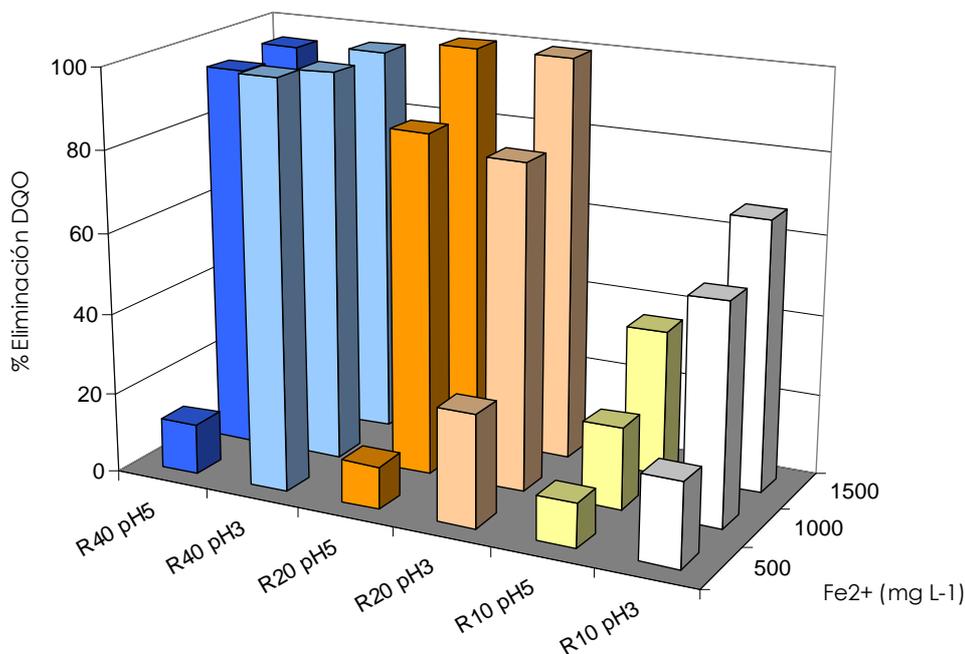


Figura 4.2. Eliminación de la DQO para diferentes relaciones molares, valores de pH y concentración de Fe²⁺ (tiempos de reacción de 24 horas).

La concentración de Fe²⁺ incide especialmente sobre la cinética de la reacción. En la anterior Tabla 4.7 se han recogido las constantes de pseudo-primer orden para la eliminación de la DQO. Cada reacción se ha monitorizado mediante tres puntos experimentales (mediciones cada 1, 3 y 24 horas) por lo que el cálculo de estas constantes puede no ser muy riguroso, si bien puede ser útil desde un punto de vista comparativo en algunos casos.

Así por ejemplo en la reacciones desarrolladas a R=20 y pH=3, representadas en la Figura 4.3, la concentración de Fe²⁺ favorece considerablemente la velocidad de reacción. Por ejemplo, se logra un incremento en la constante de 0,010 horas⁻¹ a 0,386 horas⁻¹, aumentando las concentraciones de Fe²⁺ desde 500 a 1500 mg L⁻¹ respectivamente.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

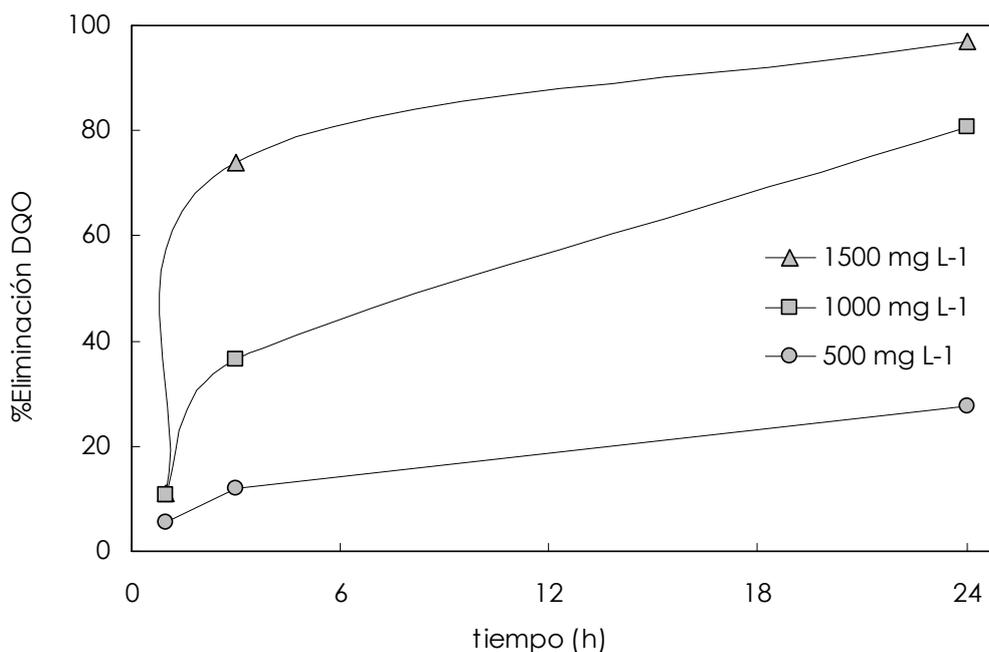


Figura 4.3. Cinética de eliminación de la DQO para diferentes concentraciones de Fe^{2+} ($R=20$ y $pH=3$).

Como se ha visto en estas pruebas la cantidad de Fe^{2+} necesaria para saturar la capacidad de secuestro iónica de los tensoactivos y promover la reacción Fenton debe ser elevada, superior a 1000 mg L^{-1} para lograr eliminaciones significativas, lo que puede ser problemático desde el punto de vista medioambiental.

El pH final de las reacciones, independientemente de su pH inicial 3 ó 5, alcanza valores en torno a 1,8 y 2,2. En esas condiciones los iones de hierro remanentes (Fe^{2+} ó Fe^{3+}) se encontrarían formando parte de la materia floculada producida por el secuestro de iones antes descrito y por la materia oxidada al final de cada reacción. Esta materia floculada se forma en todas las reacciones excepto en las desarrolladas a $R=40$ y 1500 mg L^{-1} de Fe^{2+} , en las cuales se produce una reacción de descomposición del peróxido muy intensa en los primeros minutos de la reacción. Esta reacción ocurre exotérmicamente y de manera vigorosa. Este mismo efecto se ha observado por San Sebastián (2003) en la aplicación del Fenton a un efluente en alta carga de la industria farmacéutica.

En cualquier caso, y de cara a la clarificación del efluente antes de un posible vertido a la red, esos flóculos generados en este caso serían fácilmente precipitables en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aumentando ligeramente el pH del efluente. La combinación de coagulación química y reactivo Fenton es una opción que se plantea muy habitualmente (Bertanza, 2001; Beltrán de Heredia, 2002). Mailhot (1999) en su estudio de foto-Fenton a los LAS y en vista de una primera etapa en la que los iones férricos precipitan una cantidad considerable de un efluente compuesto por surfactantes, sugiere que la coagulación/precipitación puede ser una opción interesante como paso previo de una oxidación avanzada.

Además del pH inicial y de la concentración del Fe^{2+} la **concentración del peróxido de hidrógeno** es una variable que influye positivamente en la oxidación. Como se puede observar en la anterior Figura 4.2, a partir de un $R=10$ es posible conseguir la eliminación total de la DQO a concentraciones altas de Fe^{2+} , es decir, a partir de 1000 mg L^{-1} . En esos casos se consume casi la totalidad del peróxido, ya que como se ha comentado anteriormente, la fracción de Fe^{2+} libre permite la generación de los radicales hidroxilo.

En esos casos la eficacia de la oxidación –por peróxido convertido (η) y por peróxido añadido (ϵ)–, se ve favorecida.

Si bien las relaciones molares óptimas para la total oxidación de la materia orgánica pueden parecer elevadas –a un $R=20$ corresponden $0,86 \text{ M}$ de peróxido y $1,72 \text{ M}$ a $R=40$ – se debe tener en cuenta que estas relaciones molares se encuentran todavía por debajo del valor estequiométrico de $R=70$.

En la Figura 4.4 se observa que el peróxido tiene también un efecto favorable en la cinética de la oxidación. Para un $R=40$ se consigue la eliminación casi total de la materia orgánica en un tiempo de reacción de apenas tres horas, necesitándose 24 horas de reacción para conseguir un resultado similar en el caso de utilizar una relación molar de $R=20$.

En cualquier caso, y como se ha mencionado anteriormente, se ha constatado que con la utilización de un $R=40$ y para concentraciones altas de catalizador (1500 mg L^{-1}) se produce en la reacción una aparatosa emanación gaseosa, reacción de naturaleza exotérmica.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

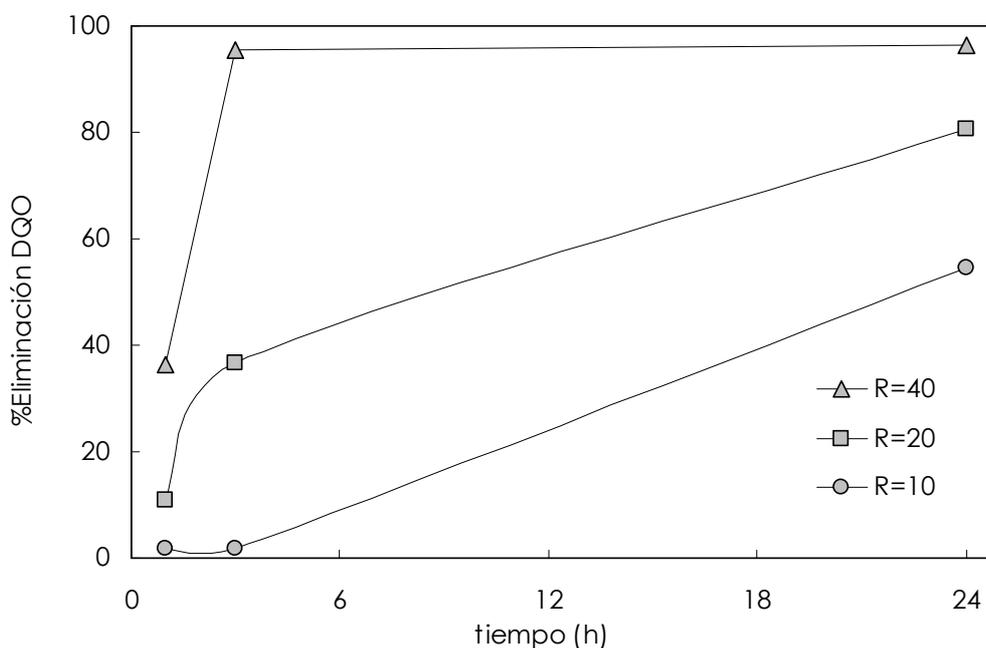


Figura 4.4. Cinética de eliminación de la DQO para diferentes relaciones molares ($\text{pH}=3$, $[\text{Fe}^{2+}]=1000 \text{ mg L}^{-1}$).

Dicha reacción es fruto de la descomposición del peróxido y la liberación brusca de oxígeno. La reacción de todo el peróxido en cuestión de segundos podría deberse a la intensificación de la generación de radicales a tan altas concentraciones de peróxido. En este caso, posiblemente los propios radicales hidroxilo participan de manera intensa en la generación de otros radicales a través de un complejo mecanismo de reacciones en cadena. Se logra así al final de esta reacción una eliminación casi completa de la DQO en la parte soluble y la total desaparición del peróxido. Este efecto se ha observado para los dos niveles de pH.

En esos casos en los que utiliza ese nivel de oxidante tan alto se logra una disolución final de aspecto completamente translúcido en la que sólo se aprecian unos pocos flóculos muy ligeros. Este aspecto final de la reacción contrasta con la inicial que era una disolución formada por flóculos densos y rojizos. Es también un aspecto muy diferente a las disoluciones finales de otras pruebas a R y concentraciones menores de catalizador, en las que se lograban disoluciones densas con una gran cantidad de flóculos.

A modo de **conclusión**, teniendo en cuenta esta última particularidad en el proceso y sobre todo considerando diferentes objetivos en la oxidación, se pueden identificar dos condiciones de trabajo preferentes.

Por un lado, con la utilización de una relación molar intermedia ($R=20$) y moderadas concentraciones de catalizador (1000 ó 1500 mg L^{-1}), y un ajuste del pH inicial a 3, podrían lograrse eliminaciones totales de la materia orgánica para tiempos de reacción de 24 horas con una alta eficacia en la utilización de peróxido.

Muy probablemente se haría necesario un posterior ajuste del pH para una adecuada clarificación de la disolución, eliminando la materia floculada y precipitando el Fe^{2+} residual. Lin (1999) en sus trabajos de aplicación del Fenton a los LAS, y en línea con otros autores (Neyens, 2003; Kavitha, 2004; Martins, 2005), sugería una posterior coagulación química y conseguía concentraciones de hierro en el clarificado inferiores a los límites de vertido autorizados.

Por otro lado, en el caso de que el objetivo fuese el priorizar una ejecución rápida de la reacción entonces sería adecuada la opción de forzar la reacción Fenton de una manera vigorosa y exotérmica, a $R=40$ y $[Fe^{2+}]=1500$ mg L^{-1} . En este caso el coste de peróxido sería elevado pero se compensaría con una relativamente fácil recuperación del hierro al haberse mineralizado la totalidad de los surfactantes.

4.2.1.3 Otros resultados operacionales.

Además de la optimización de las mejores condiciones de operación y a requerimiento de la empresa Reckitt & Benckiser, se analizó la influencia de la oxidación en la eliminación del **efecto espumante** y en la mejora de la **biodegradabilidad** de las muestras tratadas.

Si bien la eliminación del **efecto espumante** no era uno de los requerimientos que la autoridad ambiental establecía a la empresa, se consideró de interés su eliminación ya que uno de los objetivos originales del proyecto de colaboración entre el grupo de investigación y la citada empresa comprendía la potencial reutilización del agua tratada.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

La medición de este parámetro, a través de un sistema propuesto por el personal técnico de la empresa y expuesto más extensamente en el capítulo dedicado a la metodología, relaciona la velocidad en la generación de espumas con el potencial espumante de la muestra tratada.

Se realizó esta prueba a los dos niveles de pH estudiados, para los tres niveles de peróxido y para una concentración de catalizador de 1500 mg L⁻¹.

Se apreció una reducción considerable en todos los casos respecto de la muestra sin tratar. El medio ácido (pH=3) juega un papel favorecedor en la eliminación de espumas. En ese sentido, a R=10 y R=20 el tiempo de recuperación de la espumación era de 60 y 30 minutos respectivamente, mientras que a pH=5 los tiempos aumentaban hasta 150 y 70 minutos para las mismas relaciones molares. A ambos pHs la intensificación de la oxidación a R=40 hace que desaparezcan completamente las espumas. De los resultados obtenidos se desprende que la reducción de la DQO, o lo que es lo mismo la oxidación de los componentes orgánicos de carácter tensoactivo, provoca una reducción considerable del efecto espumante en todos los casos respecto de la muestra sin tratar.

El análisis de la **biodegradabilidad** se llevó a cabo mediante pruebas de respirometría. En el capítulo dedicado a la metodología se hace una pormenorizada descripción de esta técnica de análisis y de la cuantificación de la biodegradabilidad a partir de la misma. Esta técnica ha sido utilizada por Arslan (2001), entre otros autores, en la determinación de la biodegradabilidad de ensayos de oxidación avanzada.

Estas pruebas se han realizado a muestras en las que se ha utilizado una concentración de 1500 mg L⁻¹ de Fe²⁺, ya que a esas condiciones se ha logrado la mayor oxidación de materia orgánica pero también un menor remanente de peróxido de hidrógeno. En las reacciones llevadas a cabo con esa concentración de catalizador no queda peróxido remanente por lo que no será necesario un pretratamiento para la realización de la respirometría.

Analizando en la Tabla 4.8 los resultados de la biodegradabilidad de las muestras tratadas, se observa que ésta aumenta con el grado de oxidación, que a su vez aumenta con la cantidad de peróxido adicionado (ver Tabla 4.7 y Figura 4.2).

La mayor parte de las muestras tratadas tienen valores de biodegradabilidad superiores a la muestra sin tratar, por lo que serían susceptibles de poder continuar el proceso de degradación con un posterior tratamiento biológico.

Estas conclusiones se corresponden con uno de los objetivos de la oxidación avanzada, que persigue la optimización técnica y económica del proceso para su uso como tratamiento primario previo a una oxidación biológica (Tabrizi, 2004; Ried, 2006).

Tabla 4.8. Resultados de las pruebas de respirometría ($[Fe^{2+}] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$).

Ensayo	DQO remanente ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	%Biodegradabilidad
R=10, pH=3	5880	1,40
R=20, pH=3	977	7,80
R=40, pH=3	987	14,52
R=10, pH=5	11652	0,65
R=20, pH=5	43,5	24,42
R=40, pH=5	859	27,73
Muestra sin tratar	20000	1,40

En la misma línea que este estudio y corroborando la viabilidad de Fenton como tecnológica de pretratamiento de efluentes industriales, son varios los autores que han enfocado sus trabajos en la utilización del Fenton para mejorar la biodegradabilidad de efluentes tóxicos industriales o en alta carga. En la literatura consultada se han encontrado interesantes ejemplos sobre vertidos fenólicos (Zazo, 2002), de tenerías (Schrank, 2005), compuestos clorofenólicos (Chamarro, 2001), de producción de ácidos disulfónicos (Yu, 1998), benzopirenos,

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

un compuesto muy presente en efluentes de refinerías (Lee, 2001) o un efluente proveniente de varias plantas industriales que se vierte sin tratamiento a un cauce en la India (Mandal, 2010).

4.2.2 Aplicación del reactivo Fenton a un efluente fenólico.

A modo de comparativa y contraste a la oxidación del efluente industrial surfactante, en este apartado se ha realizado el tratamiento con Fenton a un efluente fenólico. El fenol es un compuesto de referencia en la investigación de la oxidación avanzada. En este caso se han utilizado disoluciones sintéticas de fenol en distinta concentración (50, 100, 200 y 500 mg L⁻¹), simulando potenciales efluentes fenólicos industriales.

En cada una de esas concentraciones se ha analizado la combinación de dos parámetros, la relación molar peróxido a fenol (R=4 y 8) y el pH inicial (3 y 5). En todos los casos el pH no ha sido controlado a lo largo de la reacción, que se ha desarrollado en un tiempo de 60 minutos.

Además, en todos los casos se ha utilizado la misma concentración de catalizador, [Fe²⁺]=2 mg L⁻¹, en forma de sulfato ferroso. Es una concentración muy baja en comparación con el utilizado en el apartado anterior, si bien se puede considerar en aquel caso que el efluente industrial surfactante es un caso excepcional por sus propiedades físico-químicas. Además, y en base a la literatura de la oxidación por Fenton al fenol y a otros contaminantes, el uso de concentraciones bajas de catalizador es lo más habitual (de Luis, 1999), siendo las más adecuadas también para permitir un seguimiento cinético de la reacción. Finalmente cabe mencionar que estas concentraciones se ajustarían a los límites ambientales, ya que una concentración de 2 mg L⁻¹ de Fe²⁺ es la máxima permitida de vertido en la Unión Europea.

Como se ha comentado anteriormente, un buen número de investigaciones realizadas sobre el Fenton indican que se debe de prestar atención a la relación molar [Fe²⁺]/[H₂O₂], ya que un exceso en el catalizador (en su forma ferrosa o férrica) puede dar lugar a reacciones de éste con los radicales hidroxilo (Hsueh, 2005), pudiendo llegar a inhibir el potencial de oxidación del Fenton.

Esta relación varía en función del contaminante a tratar, habiéndose encontrado en la literatura una gran diversidad de valores. Así, para efluentes de biocidas en la industria textil (Arslan-Alaton, 2007) y otros efluentes con carga en pesticidas (Tang, 1996) se ha definido como óptimo un valor de $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ en torno a 1/5 ó 1/10. Otros autores han encontrado que el valor óptimo es de 1/5 para diferentes tipos de efluentes con base de tintas (Lucas, 2006; Arslan-Alaton, 2008) o para un efluente de la producción de herbicidas (Martins, 2005). Otros estudios utilizan relaciones molares menos ajustadas, en torno a 1/100 para oxidaciones de amoxicilina (Ay, 2010) o para la tinta *Crystal white* (Fan, 2009).

En este trabajo la relación $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ utilizada se encuentra siempre por debajo de 1/100. Ésta sólo varía en función de la cantidad de peróxido utilizada y la concentración inicial de fenol, ya que como se ha mencionado anteriormente la concentración de ión ferroso utilizada ha sido siempre de 2 mg L⁻¹. Así, la oxidación de 50 mg L⁻¹ de fenol utilizando un R=4 resulta en $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=1/100$. En el otro extremo, es decir para el valor máximo de fenol inicial de 500 mg L⁻¹ y la máxima relación molar utilizada en estos ensayos (R=8), la relación es de $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]=1/2000$.

En la siguiente Tabla 4.9 se recogen los resultados obtenidos en los experimentos realizados. Entre los parámetros de resultados, además de las eliminación de fenol y de peróxido y de las dos eficacias definidas anteriormente, se han cuantificado dos parámetros de carácter cinético como son la **constante de pseudo-primer orden (k)** de eliminación de contaminante y el **tiempo medio de reacción (t_{1/2})**. Este último parámetro determina el tiempo necesario para la eliminación del 50% de la concentración inicial de contaminante.

Como ya se ha comentado anteriormente en el apartado 4.1 una de las características del sistema Fenton es su clara dependencia del **pH**. Diversos autores han constatado que también en el caso del fenol el pH óptimo de la reacción es de pH=3 (Lombraña, 1997; Esplugas, 2002), evitando a esos valores la precipitación del Fe²⁺. Los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en este caso, ver la Tabla 4.9, corroboran esta aseveración. Si bien los valores de eliminación de fenol son en general muy elevados para todas las condiciones estudiadas (el valor mínimo de eliminación de fenol logrado es de cerca del 80% del inicial en la oxidación de 500 mg L⁻¹ a pH=5 y R=4), se logran mayores niveles de oxidación a pH=3, independientemente de la relación molar utilizada.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Tabla 4.9. Resultados de la aplicación del sistema Fenton al efluente fenólico (sintético).

	Fenol (mg L ⁻¹)	% Elim Fenol	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\varepsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
pH=3 R=4	50	98,03	81,23	1,21	0,677	0,119	5,85
	100	93,28	63,75	1,46	0,645	0,115	6,04
	200	94,25	45,24	2,08	0,651	0,084	8,27
	500	84,99	31,00	2,74	0,587	0,073	9,48
pH=5 R=4	50	97,04	100,00	0,97	0,671	0,079	8,79
	100	96,49	94,12	1,03	0,667	0,061	11,42
	200	83,39	75,55	1,10	0,576	0,077	9,01
	500	78,96	45,77	1,72	0,546	0,034	20,56
pH=3 R=8	50	99,44	95,00	1,05	0,344	0,202	3,42
	100	97,30	72,00	1,35	0,336	0,084	8,24
	200	95,73	69,49	1,38	0,331	0,078	8,86
	500	87,43	15,22	5,75	0,302	0,072	9,68
pH=5 R=8	50	97,07	100,00	0,97	0,335	0,101	6,83
	100	93,10	96,49	0,96	0,322	0,059	11,67
	200	91,73	94,26	0,97	0,317	0,065	10,69
	500	82,62	31,07	2,66	0,285	0,046	14,94

(*) $\eta = (\% \text{ Fenol eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$

$\varepsilon = (\text{g Fenol eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

El efecto positivo del pH=3 se denota claramente en el análisis de las constantes de pseudo-primer orden en la oxidación del fenol y en los tiempos medios de oxidación. A modo de ejemplo y como puede verse en la Figura 4.5, en la oxidación de 50 mg L⁻¹ de fenol y para la relación molar R=8 los valores de la constante a un pH=3 son más de el doble (0,202 min⁻¹) que a pH=5 (0,101 min⁻¹).

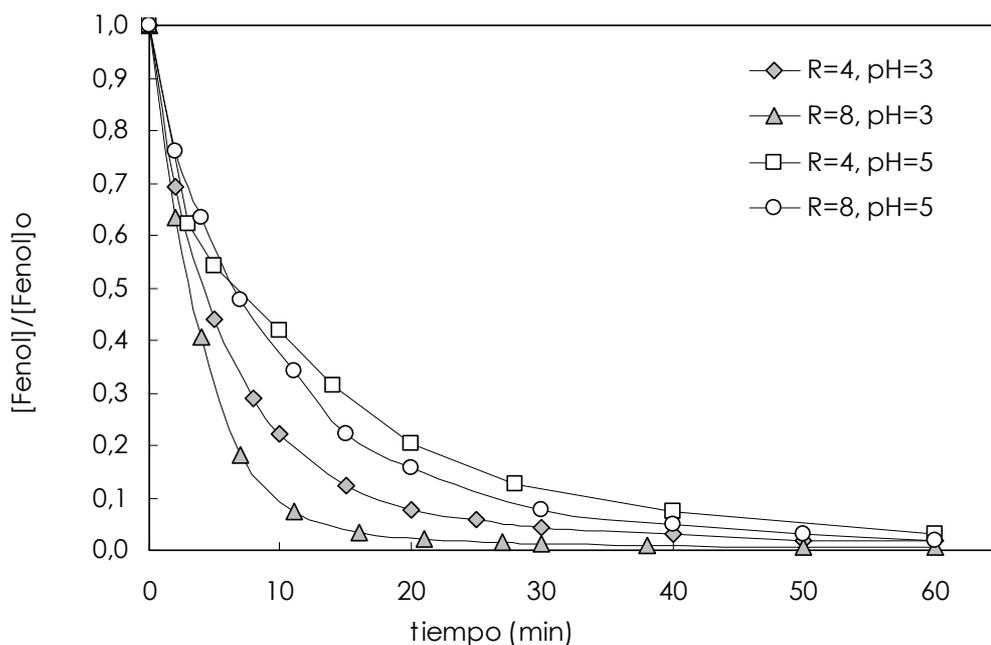


Figura 4.5. Cinética de eliminación de fenol para distintas relaciones molares y distintos pH ($[Fenol]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$).

A pesar de que los valores de oxidación de fenol son en general mayores a pH=3 que a pH=5, en las reacciones a este último pH es donde se utiliza una mayor cantidad de peróxido. Esto no se corresponde con una mayor oxidación de fenol por lo que la eficacia de la oxidación por peróxido convertido o utilizado (η) es en general menor a pH=5.

En cuanto a la influencia de la **cantidad de peróxido** adicionada en el sistema, no se aprecia una mejora ni en la oxidación de fenol ni en la cinética de oxidación si se dobla la cantidad de oxidante de un R=4 a un R=8.

En este sentido, y puesto que el grado de oxidación a R=8 es el mismo que a un R=4, la eficacia por peróxido adicionado (ϵ) es el doble a este último valor en comparación con las reacciones a un R=8.

Por último, cabe decir que la **concentración inicial** de fenol tiene un efecto negativo tanto en el porcentaje final de eliminación como en la cinética de oxidación. Este último efecto puede apreciarse en la Figura 4.6 para unas condiciones de R=8 y pH=3, reproduciéndose en el resto de condiciones estudiadas.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

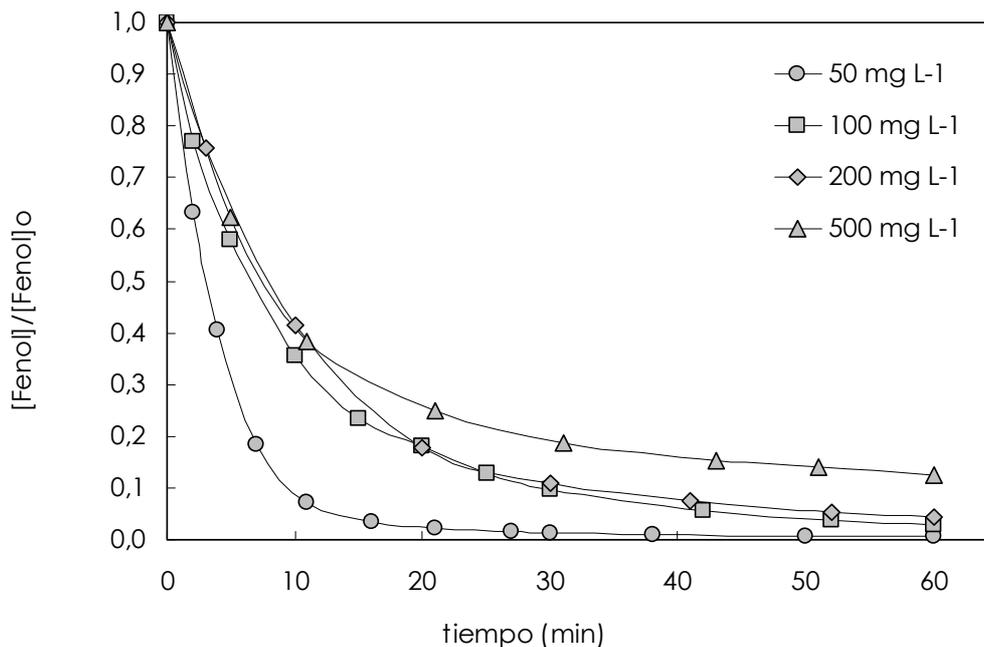


Figura 4.6. Cinética de eliminación de fenol para distintas concentraciones iniciales ($R=8$, $pH=3$, $[Fe^{2+}]=2\text{ mg L}^{-1}$).

Si bien aparentemente, y ateniéndose a los resultados de eliminación y cinética de eliminación de fenol, la concentración inicial de fenol tiene un efecto negativo en la oxidación, en la Tabla 4.9 se puede observar como a mayor concentración inicial de fenol se reduce significativamente el uso de peróxido. Tomando a modo de ejemplo los experimentos realizados a $pH=3$ y $R=4$, se logra la eliminación de un 98,03% de 50 mg L^{-1} de fenol inicial utilizando un 81,23% del peróxido, mientras que en el caso de 500 mg L^{-1} de fenol, se utiliza apenas un 31% del peróxido para oxidar el 84,99%.

Es decir, para producir la misma eliminación de fenol se utiliza menos peróxido cuando mayor es la concentración inicial de contaminante. Traduciendo estos datos a eficacias relativas, puede decirse que la eficacia por oxidante utilizado (η) es mayor cuanto mayor sea la concentración de fenol inicial.

4.3 APLICACIÓN DE TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA A UN EFLUENTE DE LAS EN ALTA CARGA.

En el apartado anterior se ha aplicado el reactivo Fenton a dos efluentes de muy distinta naturaleza, un efluente industrial de naturaleza surfactante y un efluente fenólico en alta carga.

De los resultados anteriores se ha comprobado que la oxidación avanzada es efectiva para efluentes en alta carga resultando en eliminaciones altas de contaminante con una eficiente utilización de oxidante. Sin embargo, y en especial el caso del efluente de naturaleza surfactante, la aplicación de la oxidación avanzada a concentraciones tan elevadas como una DQO de 20 g L⁻¹ hace que en ocasiones puedan producirse fenómenos físicos (coagulación y/o floculación) que retardan o reducen la eficacia de las reacciones de oxidación. Por ello se considera más adecuado trabajar a concentraciones menores, pero suficientemente altas para emular un efluente denominado de alta carga. Así, las concentraciones que se utilizarán en este apartado están en el rango de 1 y 2,5 g L⁻¹.

En el apartado 4.1 se han presentado los fundamentos de las técnicas de oxidación avanzada, enumerando algunos de los resultados conseguidos en la oxidación de los dos contaminantes que se están estudiando en este trabajo, los surfactantes (y por añadidura el LAS, alquilbencensulfonato lineal) y el fenol. La mayoría de esos trabajos están enfocados a la oxidación de concentraciones bajas de contaminante, denotando una falta de trabajos dirigidos al tratamiento de concentraciones mayores.

En los siguientes apartados se analizará la aplicación de distintas técnicas de oxidación avanzada a un efluente surfactante sintético en alta carga, a concentraciones de 1 y 2,5 g L⁻¹ de LAS. El LAS es un efluente muy característico entre los surfactantes (Lindgren, 1995; Jensen, 1999; Tabrizi, 2006, García, 2006), que ha servido de base a un buen número de trabajos científicos de oxidación avanzada (Beltrán, 2000; Zhang, 2003; Ikehata, 2004; Bandala, 2008) pero que hasta la fecha no ha sido tan estudiado como otros compuestos. En concreto, se estudiarán el reactivo **Fenton**, el sistema **UV/H₂O₂**, y el sistema **foto-Fenton** sobre disoluciones de 1 y 2,5 g L⁻¹ de **LAS**.

Al igual que en el apartado anterior, los parámetros analizados para evaluar la eficacia de las tecnologías aplicadas han sido el porcentaje de oxidación de LAS, el porcentaje de utilización de

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

oxidante, las dos eficacias definidas anteriormente, así como la constante de pseudo-primer orden de oxidación de LAS y el tiempo medio de oxidación.

En un último apartado, y como ejemplo de las técnicas más emergentes, se ha estudiado el sistema **MW/H₂O₂**. En este caso se ha aplicado a disoluciones de **fenol**, ya que como se verá más adelante la naturaleza surfactante y la formación de espumas, impide una correcta aplicación a los LAS.

4.3.1 Reactivo Fenton.

Se han realizado pruebas a disoluciones de LAS de 1 g L⁻¹, para relaciones molares de R=10 y 20, con la utilización de diferentes concentraciones de Fe²⁺, 10, 20, 40, 60 y 80 mg L⁻¹ (ver Tabla 4.10).

Además, para una concentración inicial de LAS de 2,5 g L⁻¹ se han realizado varias pruebas a una R=10 y utilizando unas concentraciones mayores de catalizador, [Fe²⁺]=100 y 250 mg L⁻¹ (ver Tabla 4.10).

En el caso de 1 g L⁻¹ de LAS la relación [Fe²⁺]/[H₂O₂] se encuentra entre los valores de 1/250 y 1/125, utilizando un R=10 y 40 y 20 mg L⁻¹ de Fe²⁺, respectivamente. En el caso de 2,5 g L⁻¹ de LAS estos valores están entre 1/250 y 1/125. En ambos casos esos valores se encuentran lejos y son más adecuados en la utilización de Fe²⁺ que los utilizados por otros autores en la oxidación de LAS con Fenton.

Así, Lin (1999) utiliza relaciones de [Fe²⁺]/[H₂O₂]=60/90 mg L⁻¹ y Méndez-Díaz (2010) utiliza una relación de 20/10 logrando una eliminación del 71,1% de eliminación de LAS inicial (20 mg L⁻¹). En el caso de la oxidación de LAS en alta carga (500 mg L⁻¹), Wang (2008) utiliza concentraciones elevadas de catalizador y de oxidante, en una proporción óptima de 600 mg L⁻¹ de Fe²⁺ por 120 mg L⁻¹ de peróxido.

Todos los experimentos llevados a cabo en este apartado se han realizado a un pH=3 ya que como se ha comentado en apartados precedentes es el que numerosos autores han determinado como óptimo en el caso del reactivo Fenton. Varios autores han corroborado que ese valor de pH es también el más eficaz en el caso específico de la aplicación del Fenton a los LAS (Lin, 1999; Pagano, 2008; Méndez-Díaz, 2010).

Tabla 4.10. Resultados de la aplicación del sistema Fenton a disoluciones de LAS.[LAS]_o=1 g L⁻¹

R	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\varepsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
10	10	14,30	4,09	3,50	0,134	0,003	225,33
	20	56,33	6,49	8,68	0,527	0,014	49,82
	40	85,24	6,20	13,76	0,797	0,091	7,61
	60	39,63	4,13	9,60	0,371	0,043	16,08
	80	20,76	3,00	6,92	0,194	0,007	103,43
20	10	5,76	2,20	2,62	0,027	0,001	770,00
	20	24,49	5,85	4,19	0,114	0,003	216,56
	40	21,31	6,05	3,52	0,100	0,004	163,85
	60	23,55	7,38	3,19	0,110	0,005	136,35
	80	29,71	3,51	8,45	0,139	0,005	135,88

[LAS]_o=2,5 g L⁻¹

R	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\varepsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
10	100	48,61	9,41	5,17	0,455	0,010	71,79
	250	92,82	9,41	9,87	0,868	0,029	23,49

(*) $\eta = (\% \text{ LAS eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$ $\varepsilon = (\text{g LAS eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

En el caso de la oxidación a 1 g L⁻¹ de LAS, en los resultados de la Tabla 4.10 se aprecian comportamientos diferentes a las dos relaciones molares estudiadas, R=10 y R=20. En el caso de la R=10 se identifica un máximo tanto en la eliminación de LAS, Figura 4.7, como en la constante de pseudo-primer orden (no representado gráficamente). Por el contrario, a una R=20 no se aprecia este máximo sino más bien un crecimiento sostenido y muy poco significativo de la eliminación de LAS.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

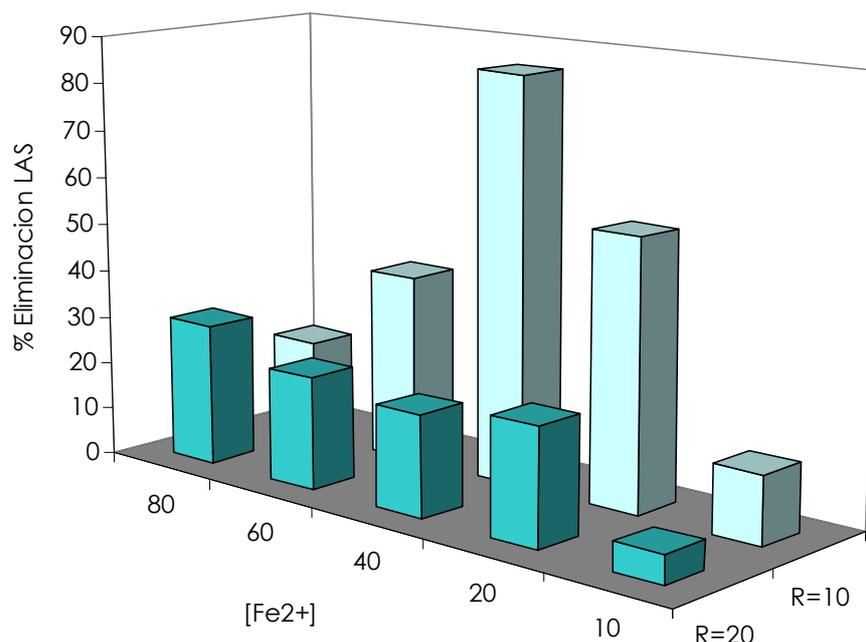


Figura 4.7. Eliminación de LAS en función de la concentración de Fe^{2+} y de la relación molar ($[LAS]_0=1 \text{ g L}^{-1}$, tiempo de reacción=60 minutos).

Ese máximo que se aprecia a $R=10$ puede observarse también y de un modo muy gráfico en la cinética de eliminación de LAS de una hora representada en la Figura 4.8. Ese máximo a una concentración de Fe^{2+} de 40 mg L^{-1} puede significar una cierta saturación en la concentración de Fe^{2+} presente en el sistema, a partir de la cual no se aprecia una mayor oxidación. Es decir, parece que a esas mayores concentraciones de Fe^{2+} se inhibe la propia reacción Fenton. En la Figura 4.8 se puede apreciar como a concentraciones de 60 y 80 mg L^{-1} de Fe^{2+} en los primeros estadios de la reacción (alrededor de 10–15 minutos) la oxidación de LAS se interrumpe o se atenúa significativamente.

El hecho de que a concentraciones mayores que 40 mg L^{-1} la oxidación de LAS se vea inhibida se ratifica por el hecho de que a esas mayores concentraciones el consumo de peróxido decrece considerablemente con la concentración de Fe^{2+} . Así, con una concentración de 40 mg L^{-1} de Fe^{2+} se utiliza un 6% del peróxido inicial, valor que decrece hasta un 3% con la utilización de 60 y 80 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

Son numerosos los autores (Tang, 1996; Chan, 2003; Lucas, 2006; Üstün, 2010; Ay, 2010; Kos, 2010) que en la aplicación del reactivo Fenton a diferentes efluentes, tantos sintéticos como reales, han identificado concentraciones máximas de Fe^{2+} como la que se aprecia en este caso a 40 mg L^{-1} . A partir de esa concentración 'crítica', estos autores advierten de un efecto negativo en el grado de oxidación y en la velocidad de reacción del contaminante. Esta concentración máxima se advierte también en la oxidación de LAS por Fenton realizada por Lin (1999).

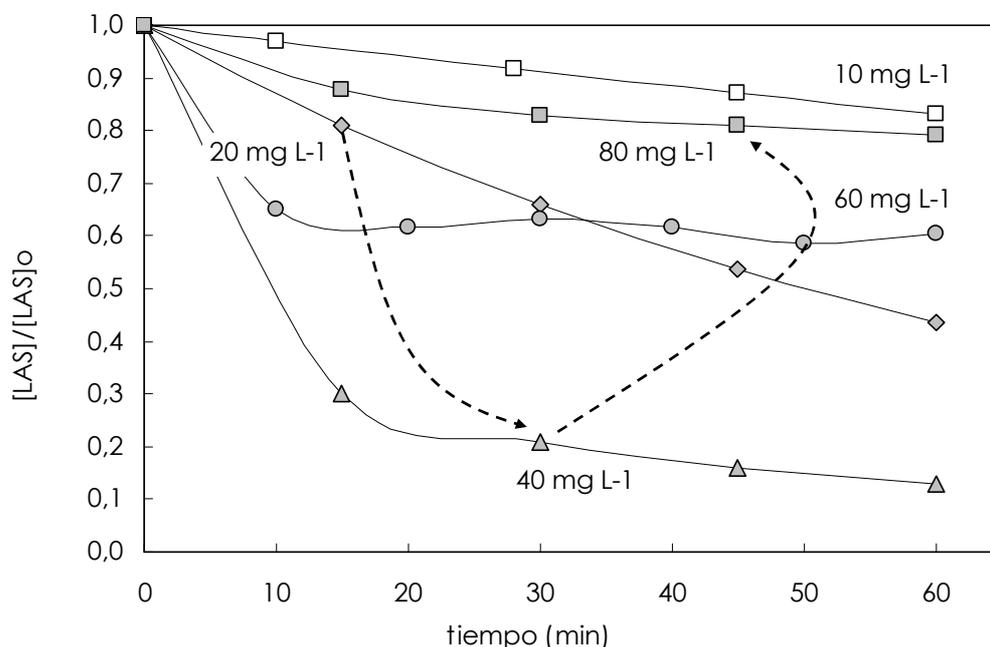


Figura 4.8. Cinética de eliminación de LAS para diferentes concentraciones de Fe^{2+} ($[\text{LAS}]_0 = 1 \text{ g L}^{-1}$, $R=10$).

Varios autores (Schank, 2005; Lucas, 2006; Fan, 2009; Ay, 2009; Ay, 2010) han analizado el origen de este máximo, estipulando que esa concentración excesiva de ión ferroso puede reaccionar con los radicales hidroxilo (reacción 4.8), induciendo así la baja reactividad de la reacción entre los radicales y el contaminante a oxidar, es decir, la reacción 4.2 (Lin, 1998; Laat, 1999).

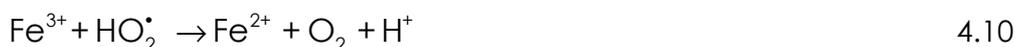


4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Además, se ha constatado (Anotai, 2006) que para un exceso de Fe^{2+} –es decir con un aumento en las relaciones molares $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ –, la reactividad del Fe^{2+} con los radicales hidroxilo (reacción 4.8) predomina sobre la reacción de los radicales hidroxilo con el peróxido (reacción 4.9).



En ese caso decrece la producción de la especie radicalaria HO_2^\bullet , una de las reacciones responsables junto con la reacción 4.5 de la regeneración del ión ferroso en la reacción de Fenton (reacción 4.10).



Este mismo autor indica que para evitar el efecto negativo de una excesiva concentración de ión ferroso se debe de adicionar una concentración en exceso de peróxido al sistema, equilibrando entonces la relación $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$. El autor adicionaba esta concentración en intervalos regulares. Por tanto, una adecuada disponibilidad de peróxido en el sistema no evitaría la reacción 4.8, pero al menos posibilitará la generación de la especie HO_2^\bullet por la reacción 4.9, lo que facilitaría la regeneración de Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} asegurando así una suficiente producción de radicales hidroxilo.

Así, y aún a pesar de utilizar concentraciones elevadas de Fe^{2+} , una compensación con un exceso de peróxido podría asegurar la producción de radicales hidroxilo y por tanto garantizaría la oxidación del contaminante.

Esa es la razón por la que en los experimentos realizados a $R=20$ no se aprecia el máximo que se aprecia a $R=10$. Es decir, al haber el doble de peróxido que a $R=10$ se está posibilitando la reacción entre los radicales hidroxilo y el peróxido (reacción 4.9) junto con la reacción 4.8. En cualquier caso, se debe de tener en cuenta que estas dos reacciones son inhibitorias de la reacción de oxidación del contaminante, lo que explica que a $R=20$ los niveles de oxidación no sean muy elevados, siendo incluso ligeramente menores que a $R=10$.

Por otro lado, y analizando en general el consumo de peróxido (ver la Tabla 4.10) se puede advertir que éste es muy bajo para ambas relaciones molares ($R=10$ y $R=20$), con unos consumos máximos de apenas un 6,5% a $R=10$ ($[Fe^{2+}]=20 \text{ mg L}^{-1}$) y del 7,4% a $R=20$ ($[Fe^{2+}]=60 \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente.

Estos bajos consumos de peróxido se traducen en una muy baja eficacia de oxidación por peróxido consumido (η), que al igual que la eficacia por peróxido adicionado (ϵ), siguen una tendencia similar a la de la eliminación de LAS, es decir, con un máximo a $R=10$ y una concentración de $[Fe^{2+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$.

La Figura 4.9 muestra un efecto negativo de la concentración inicial de LAS en la oxidación, análogamente a lo que se observaba en el caso del fenol. En ese caso se han realizado varias pruebas a una concentración inicial de LAS de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ utilizando una $R=10$, si bien en este caso se han utilizado concentraciones más elevadas de catalizador, 100 y 250 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

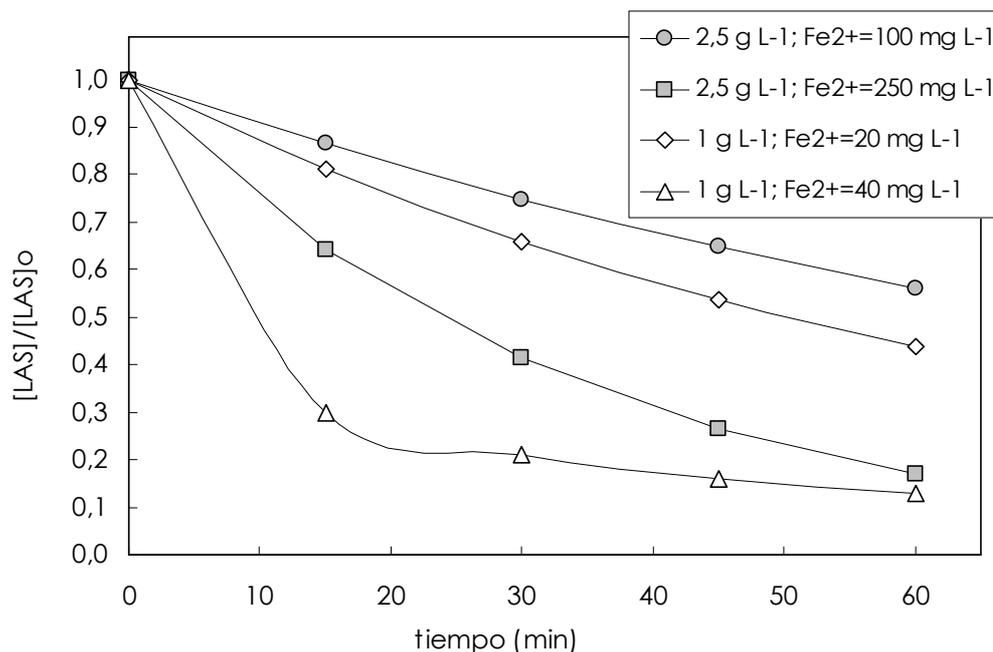


Figura 4.9. Cinética de eliminación de LAS a diferentes concentraciones iniciales de LAS y diferentes concentraciones de Fe^{2+} ($R=10$).

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

A una misma cantidad de oxidante ($R=10$), los experimentos a $2,5 \text{ g L}^{-1}/100 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $1 \text{ g L}^{-1}/40 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} tienen igual proporción de concentración inicial de LAS por concentración de catalizador, $[\text{LAS}]_0/[\text{Fe}^{2+}]=25$.

Pudiendo asumirse por tanto que las condiciones son iguales, se logra una eliminación de LAS de apenas el 48% del inicial en el caso de los $2,5 \text{ g L}^{-1}$ frente al 85% de los 1 g L^{-1} , por lo que puede considerarse el efecto de la concentración inicial de contaminante como negativo.

Para lograr eliminaciones de LAS similares a las conseguidas en la oxidación de 1 g L^{-1} con $R=10$ y $[\text{Fe}^{2+}]=40 \text{ mg L}^{-1}$ en el caso de utilizar una concentración inicial de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de LAS, se debe adicionar una cantidad de Fe^{2+} de 250 mg L^{-1} , como puede verse en la Figura 4.9.

4.3.2 Sistema UV/ H_2O_2 .

En el caso de la fotólisis con peróxido de hidrógeno, se han realizado pruebas a 1 g L^{-1} y $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de LAS, utilizando un rango de relaciones molares de peróxido a LAS entre 5 y 40.

La Tabla 4.11 recoge los resultados de estas pruebas. Todas estas reacciones se han realizado a un $\text{pH}=3$ (no controlado), que es el valor óptimo en el caso del reactivo Fenton, si bien los valores ácidos son también recomendados en las reacciones fotolíticas en presencia de peróxido (Gogate, 2004). Utilizando estos valores se quiere realizar una comparativa entre el reactivo Fenton y este sistema UV/ H_2O_2 al mismo valor de pH .

En este sistema de oxidación y para ambas concentraciones de LAS inicial (1 y $2,5 \text{ g L}^{-1}$) se ha constatado una relación molar crítica de peróxido a LAS como puede verse en la Figura 4.10. El valor de ese punto crítico puede situarse entre un $R=10$ y un $R=20$. A partir de este punto, una mayor concentración de peróxido no produce un mayor incremento ni en el grado de oxidación de LAS, Figura 4.10a, ni en la cinética de oxidación de los LAS, Figura 4.10b.

Tabla 4.11. Resultados de la aplicación del sistema UV/H₂O₂ a disoluciones de LAS.[LAS]_o=1 g L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\varepsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
5	67,20	21,27	3,16	1,257	0,020	34,47
10	71,50	13,25	5,40	0,669	0,022	31,93
20	76,04	24,40	3,12	0,355	0,025	28,05
40	79,57	22,36	3,56	0,186	0,027	25,85

[LAS]_o=2,5 g L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\varepsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
5	36,48	11,65	3,13	0,682	0,008	85,41
10	44,52	5,73	7,77	0,416	0,010	67,94
20	52,89	10,74	4,93	0,247	0,014	48,77
40	54,18	10,37	5,23	0,127	0,014	49,67

(*) $\eta = (\% \text{ LAS eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$ $\varepsilon = (\text{g LAS eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

La existencia de una relación molar crítica es muy común en las tecnologías de oxidación avanzada y puede apreciarse por ejemplo en la utilización del UV/H₂O₂ a otros contaminantes como el fenol (de Luis, 1999), disoluciones sintéticas de distintas tintas (Aleboyeh, 2003) o un efluente real de naturaleza surfactante de una empresa textil (Arslan-Alaton, 2006), por citar algunos ejemplos.

A pesar de que en la Figura 4.10 se aprecia claramente una relación molar crítica, es también notorio que a relaciones molares menores a ésta la eliminación de LAS en general no aumenta muy significativamente con la adición de peróxido. Es decir, en ese intervalo de R=5 y 20 la oxidación de LAS no es importante.

Por ello, y como se puede ver en la tabla anterior, la eficacia de oxidación por peróxido adicionado (ε) decrece con la relación molar. Este hecho se aprecia para ambas series de reacciones, es decir, para ambas concentraciones iniciales de LAS.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

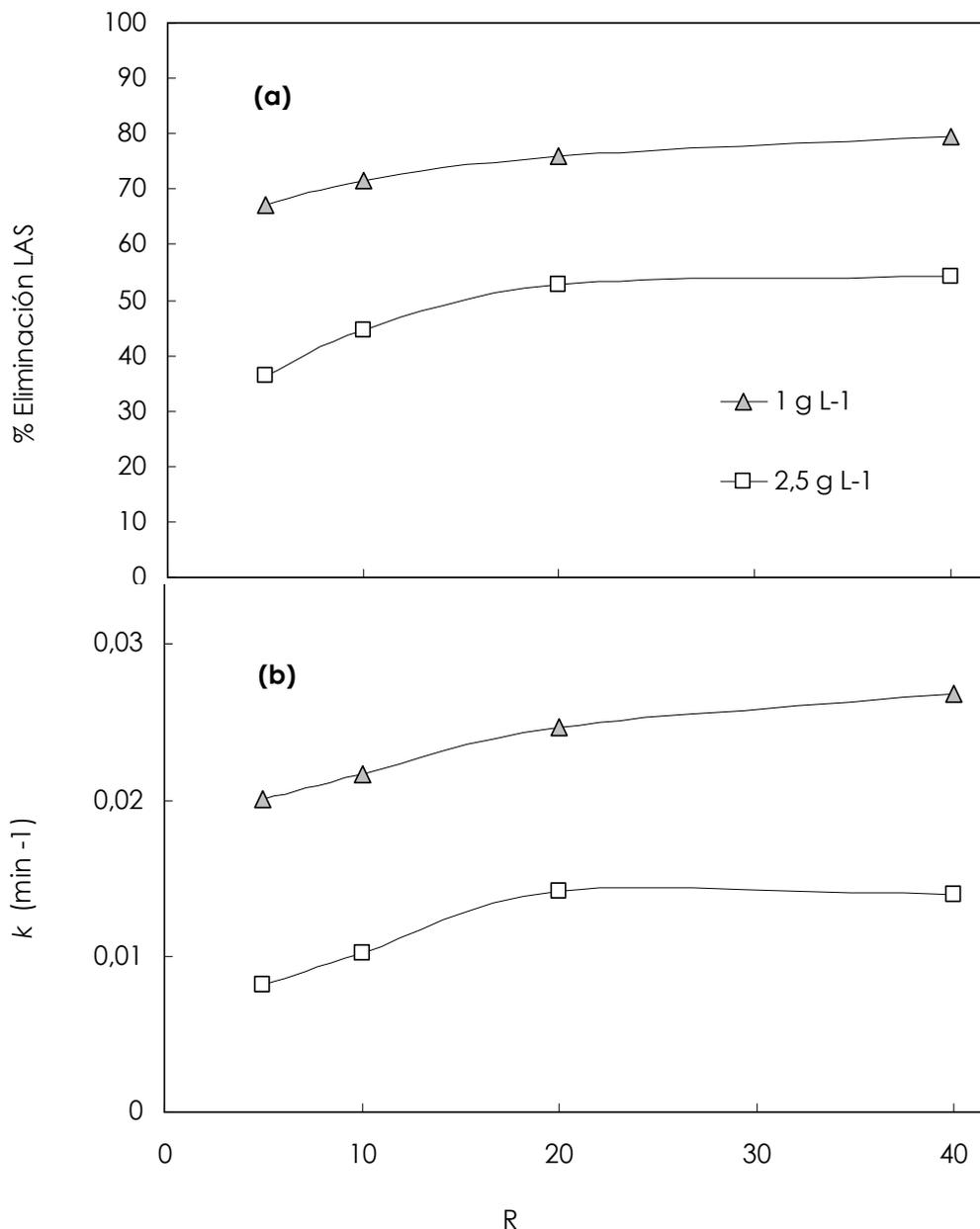


Figura 4.10. (a) Eliminación de LAS y **(b)** constante cinética de eliminación de LAS en función de la relación molar ($R=5, 10, 20$ y 40 ; tiempo de reacción de 60 minutos).

En cuanto al **consumo de peróxido** se puede decir que es muy similar para unas relaciones molares de $R=5, 20$ y 40 independientemente del LAS inicial. Así, se utiliza un 20% de peróxido para 1 g L^{-1} de LAS y un 10% para $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de LAS, respectivamente. Sin embargo, en el caso de un $R=10$, y para ambas concentraciones iniciales de LAS, el consumo de peróxido se reduce significativamente a la mitad con respecto a los valores anteriores (ver Tabla 4.11).

Esto hace que la eficacia por peróxido consumido (η) tenga un máximo a $R=10$, como se aprecia en la Figura 4.11. Este máximo corresponde a la relación molar crítica identificada anteriormente.

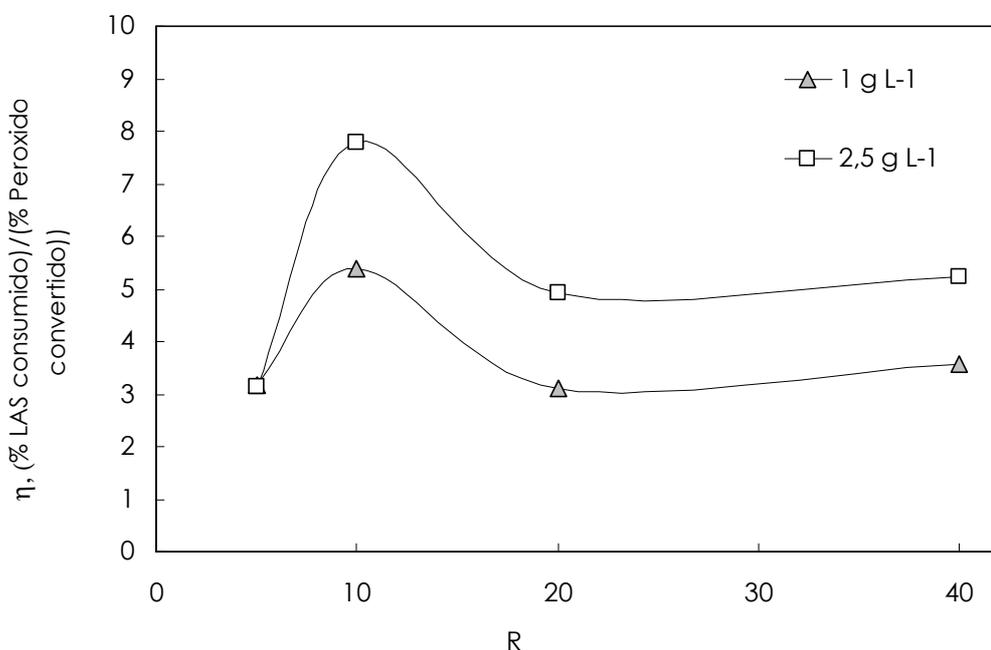


Figura 4.11. Eficacia por peróxido convertido (η) en función de la relación molar ($R=5, 10, 20$ y 40).

4.3.3 Sistema foto-Fenton.

Como se ha descrito en el apartado 4.1.3 el sistema foto-Fenton supone una fuente adicional de radicales hidroxilo al sistema, por lo que numerosos autores han constatado aumentos significativos del grado y sobre todo de la velocidad de reacción en comparación con los sistemas Fenton o UV/H₂O₂ (Pera-Titus, 2004; Monteagudo, 2005; Real, 2007; Saritha, 2009; de la Fuente, 2010).

Este sistema aúna por un lado la simplicidad del reactivo Fenton y por otro lado garantiza la irradiación continua por fotólisis. Así, la reacción Fenton se ve acelerada significativamente por la irradiación UV del Fe³⁺, principalmente en la forma del complejo Fe(OH)²⁺. Este complejo se forma en el rango de pH=2,8–3,2 y absorbe hasta los 410 nm, produciendo radicales hidroxilo y foto-regenerando el Fe²⁺ (reacción 4.7) (Giroto, 2008). Esa regeneración posibilita de nuevo la reacción Fenton, es decir, la reacción entre el Fe²⁺ y el peróxido.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

La Tabla 4.12 recoge los resultados de los experimentos realizados a una concentración inicial de LAS de 1 g L⁻¹, variando en este caso la concentración de peróxido (R=5, 10 y 20) para cada uno de esos casos utilizando concentraciones de Fe²⁺ de 25, 50 y 100 mg L⁻¹.

Tabla 4.12. Resultados de la aplicación del sistema foto-Fenton a una disolución de LAS ([LAS]₀=1 g L⁻¹, pH=3, tiempo de reacción de 60 minutos).

R	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\varepsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
5	25	71,80	46,17	1,56	1,343	0,023	29,87
	50	52,86	31,50	1,68	0,988	0,013	51,72
	100	83,66	55,48	1,51	1,564	0,035	19,63
10	25	81,30	43,32	1,88	0,760	0,029	23,90
	50	64,96	23,85	2,72	0,607	0,019	37,26
	100	92,61	47,85	1,94	0,866	0,049	14,06
20	25	89,19	29,65	3,01	0,417	0,038	18,28
	50	81,21	32,11	2,53	0,380	0,027	25,38
	100	99,11	49,36	2,01	0,463	0,080	8,71

(*) $\eta = (\% \text{ LAS eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$

$\varepsilon = (\text{g LAS eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

En la tabla anterior puede apreciarse que la **concentración de peróxido (R)** tiene en general un efecto positivo en casi todos los parámetros analizados. Así, el porcentaje de eliminación de LAS, la eficacia por peróxido convertido (η) o la constante de eliminación y tiempo medio aumentan con la cantidad de peróxido adicionado al sistema.

La Figura 4.12 muestra que la evolución cinética de la eliminación de LAS mejora muy significativamente con la adición de peróxido. Para las tres concentraciones de Fe²⁺ la constante cinética aumenta con el peróxido adicionado (R). En el rango de relaciones molares estudiadas (R=5, 10 y 20) no se ha encontrado una relación molar crítica a partir de la cual la eliminación de LAS comienza a decrecer, en contra de lo que suele ser habitual en los sistemas de oxidación avanzada.

Si bien el foto-Fenton es un sistema que se podría denominar como intensivo, ya que como ya se ha mencionado anteriormente la generación de radicales hidroxilo se produce a través de al menos tres vías, la generación de estos radicales parece también producirse de una manera sostenida. Puede ser ésta la razón por la que no se observe esa relación molar o concentración molar crítica de peróxido que se mencionaba anteriormente para el sistema UV/H₂O₂.

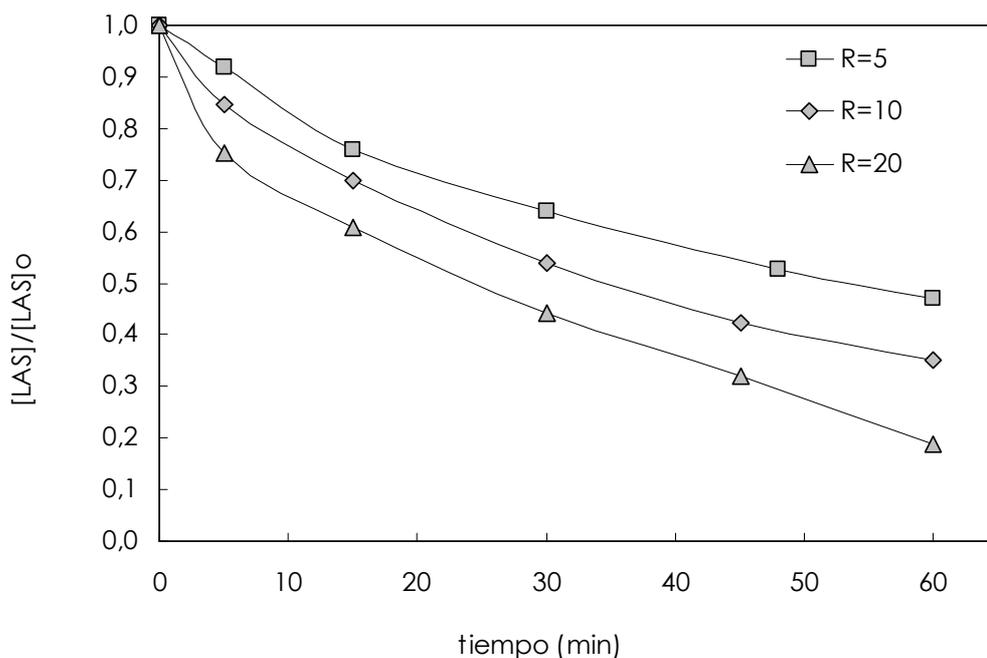


Figura 4.12. Cinética de eliminación de LAS para diferentes relaciones molares ($[Fe^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$).

En relación a la utilización del peróxido, en la tabla anterior se puede apreciar también como en todo el rango de relaciones molares estudiadas, y a pesar de utilizar concentraciones elevadas de Fe^{2+} , en la mayoría de los casos sigue quedando un peróxido residual cercano al 50% del adicionado inicialmente. Independientemente de la relación molar adicionada la utilización del peróxido es muy parecida, por lo que la eficacia por peróxido adicionado (ϵ) decrece en general con la relación molar.

Por la naturaleza del sistema foto-Fenton puede suponerse que si la reacción se dejase ocurrir sin límite de tiempo el peróxido llegaría a agotarse, alcanzándose en algunos casos mayores rendimientos de oxidación e incluso algún cierto grado de mineralización (Ruppert, 1994; Bauer, 1999; Araña, 2001; Kavitha, 2004).

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En cuanto al efecto del otro parámetro estudiado en este sistema, la **concentración de Fe^{2+}** , en la Figura 4.13 se puede constatar de manera evidente la aparición de un valor mínimo en la eliminación de LAS a la concentración intermedia de $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$. Ese mínimo se produce para cualquier R, es decir, es independiente de la concentración de peróxido utilizada.

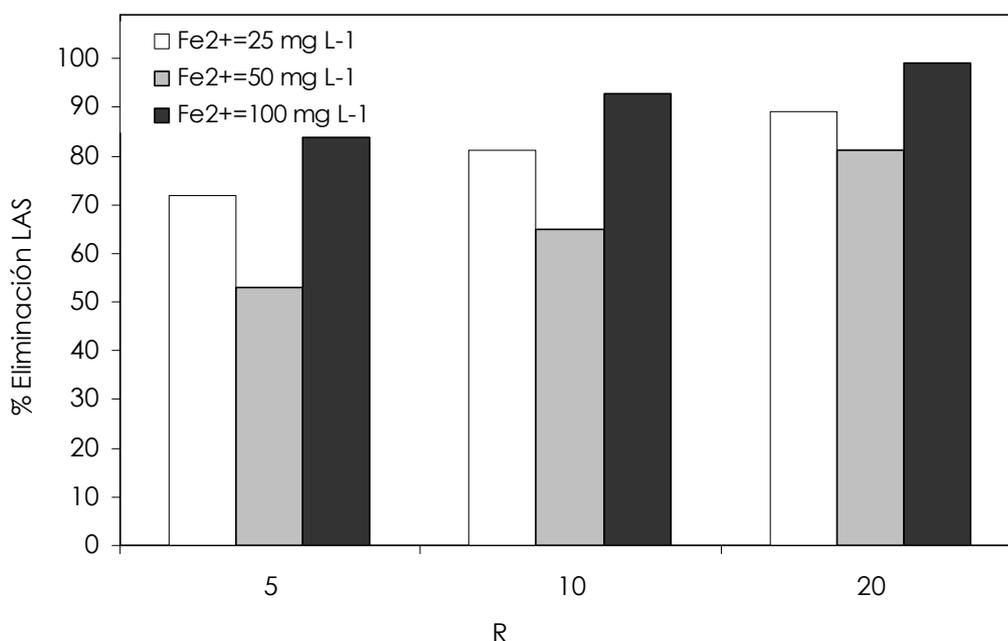


Figura 4.13. Eliminación de LAS en función de la relación molar y la concentración de Fe^{2+} (tiempo de reacción=60 minutos).

Ese efecto de mínimo a 50 mg L^{-1} se aprecia muy claramente en las cinéticas de eliminación de LAS, como por ejemplo en la representada para un $R=5$ en la Figura 4.14. La constante de pseudo-primer orden a esa concentración de Fe^{2+} es casi la mitad ($0,013 \text{ min}^{-1}$) de la que consigue utilizando apenas 25 mg L^{-1} de catalizador ($0,023 \text{ min}^{-1}$).

Asimismo, ese valor mínimo en la oxidación de LAS se corresponde con un mínimo en el consumo de peróxido. Así, para cualquier R de las que se han utilizado, los experimentos a una concentración de 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} ofrecen un consumo de peróxido inferior que a una concentración menor (25 mg L^{-1}) e incluso mayor (100 mg L^{-1}) de Fe^{2+} (ver Tabla 4.12).

Ese punto mínimo en la eliminación de LAS y de utilización de oxidante a una concentración de Fe^{2+} de 50 mg L^{-1} se traduce asimismo, y como es de esperar, en una disminución en la eficacia por peróxido adicionado (ϵ).

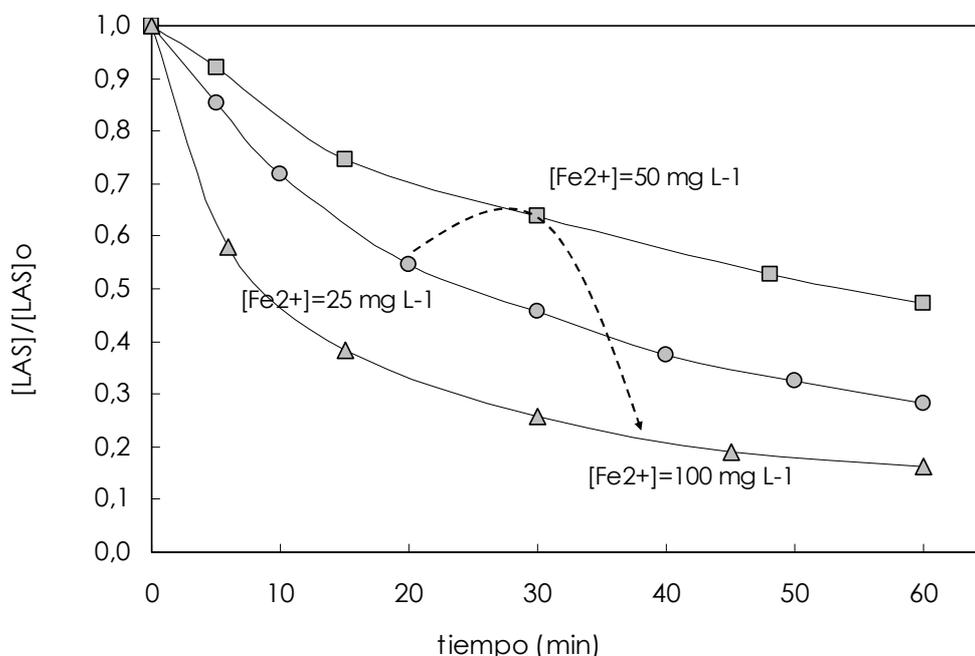


Figura 4.14. Cinética de eliminación de LAS para diferentes concentraciones de Fe^{2+} ($R=5$).

La razón de este fenómeno puede hallarse en la complejidad de las reacciones que se producen en el sistema foto-Fenton. En este caso ese mínimo se produce porque el sistema de reacciones se ve alterado o condicionado por la concentración de Fe^{2+} .

En el caso de utilizar la menor concentración de Fe^{2+} , **25 mg L⁻¹**, se produce todo el ciclo de reacciones del sistema foto-Fenton, es decir, la reacción Fenton entre el Fe^{2+} y el peróxido, la reacción de regeneración férrico-ferroso y la fotólisis del peróxido. En cada una de esas tres reacciones se producen radicales hidroxilo, que junto con la degradación fotolítica contribuyen a la oxidación del contaminante, tal y como se recoge en el Esquema 4.1.

A mayores concentraciones de Fe^{2+} como es el caso de los **50 mg L⁻¹**, los bajos valores en la oxidación de LAS y en el consumo de peróxido indican que existen reacciones inhibitorias en la generación o

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

en la eficiente utilización de los radicales hidroxilo. Nótese que esta concentración de ión ferroso es del orden a la que producía un máximo en la oxidación de LAS en el sistema Fenton (apartado 4.3.1). Puede pensarse por tanto que también en el sistema foto-Fenton se da el mismo efecto, es decir, el exceso de iones ferroso produce la reacción entre éstos y los radicales hidroxilo. Esta reacción sería inhibitoria de la reacción con el contaminante (reacción 4.2), lo cual explicaría el menor consumo de peróxido con respecto a 25 mg L^{-1} de Fe^{2+} .

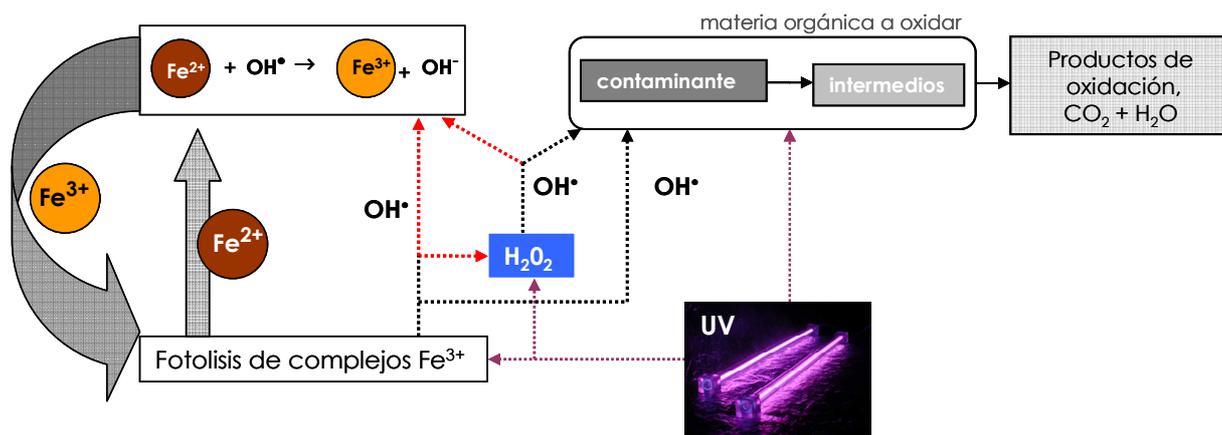
La reacción entre el exceso de Fe^{2+} y los radicales hidroxilo, al igual que la reacción de Fenton, genera también iones férricos que por fotólisis de sus complejos derivan hacia la regeneración del ión ferroso, es decir, se mantiene la base regenerativa de la reacción foto-Fenton (reacción 4.7). Podría entenderse entonces que con la utilización de una determinada concentración máxima de Fe^{2+} (50 mg L^{-1}) las contribuciones a la oxidación de LAS provienen únicamente del sistema UV/ H_2O_2 (generación de radicales y fotólisis) y de la fotólisis de los complejos férricos con su consiguiente generación de radicales.

Puede sacarse alguna conclusión adicional si se comparan, en iguales condiciones ($R=10$) los resultados obtenidos en los tres sistemas estudiados: Fenton, UV/ H_2O_2 y foto-Fenton.

En el sistema Fenton, utilizando 40 mg L^{-1} de Fe^{2+} se logra la mayor eliminación de LAS (85%) con el menor consumo de peróxido (6,2%). Le sigue el sistema UV/ H_2O_2 con una eliminación del 71,5% con un consumo de peróxido del 13,2%. Como se ha visto, adicionando 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} el sistema foto-Fenton se comporta de manera ineficiente, eliminando un 65% de LAS con un consumo de 24% de peróxido, el mayor entre los tres sistemas. Por tanto, el consumo de peróxido es casi el doble en el foto-Fenton que en el sistema UV/ H_2O_2 . Este hecho evidencia que en el sistema foto-Fenton además de la inhibición de los radicales hidroxilo por parte del Fe^{2+} (reacción 4.8) se está produciendo un consumo de peróxido que no revierte en una oxidación de LAS. Este consumo de peróxido se produciría por la reacción del peróxido en exceso con los radicales hidroxilo (reacción 4.8).

Por tanto, a una concentración de 50 mg L^{-1} de Fe^{2+} el sistema foto-Fenton interrumpe su desarrollo normal (representado en el Esquema 4.1) debido a las reacciones inhibitorias, tanto por el exceso de peróxido como por el exceso de Fe^{2+} .

Estas reacciones redundan en un consumo ineficiente de peróxido para dar lugar a una eliminación de LAS mucho menor que en los sistemas Fenton o UV/H₂O₂ por separado. Todo ello se representa en el Esquema 4.2, donde las flechas en rojo representan las reacciones inhibitorias de los radicales hidroxilo con el Fe²⁺ y el peróxido.



Esquema 4.2. Sistema foto-Fenton modificado en base al exceso de Fe²⁺.

Estas consideraciones dejan de ser válidas cuando se analizan los resultados logrados con una mayor adición de Fe²⁺. Como se aprecia claramente en la Figura 4.13 a **100 mg L⁻¹** de Fe²⁺ la oxidación de LAS aumenta con respecto a 50 mg L⁻¹ para las tres relaciones molares estudiadas. Con la utilización de 100 mg L⁻¹ de Fe²⁺ aumenta asimismo el consumo de peróxido. Esto puede ser debido a que un aumento de ión ferroso puede hacer que éste vuelva a reaccionar con el peróxido, es decir, que haya cantidad suficiente de Fe²⁺ para que se den a la vez las reacciones de inhibición del Fe²⁺ con los radicales hidroxilo y la reacción entre el ión ferroso y el peróxido, es decir, la reacción Fenton. Esta simultaneidad en las reacciones puede ser posible ya que verdaderamente las concentraciones de radicales hidroxilo en los sistemas de oxidación avanzada son muy pequeñas, de orden de 10⁻⁹ y 10⁻¹⁰ M (Buxton, 1988). Por lo que adicionando una concentración mayor que la que provoca ese mínimo, en este caso 50 mg L⁻¹, podría darse también la reacción de Fenton.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En cualquier caso las eliminaciones de LAS conseguidas con 100 mg L⁻¹ de Fe²⁺ con respecto a las logradas con 25 mg L⁻¹ son muy poco significativas, apenas un incremento del 10% para las tres relaciones molares (ver Tabla 4.12). Es decir, a 100 mg L⁻¹ se experimenta una mejora con respecto a la utilización de 50 mg L⁻¹, pero no se logra la eliminación de LAS que debiera ser proporcional con respecto a la utilización de 25 mg L⁻¹. Con lo cual y corroborando la hipótesis del párrafo anterior, la adición de 100 mg L⁻¹ de Fe²⁺ no implica la desactivación o reversión de las reacciones inhibitorias sino más bien una simultaneidad de las mismas con el sistema foto-Fenton.

Este hecho no ocurre en el sistema Fenton y sí en el foto-Fenton ya que el sistema foto-Fenton necesita de menores concentraciones de Fe²⁺, al ser su regeneración más rápida y eficaz que en el Fenton. Por ello, un aumento en la concentración de Fe²⁺ a 100 mg L⁻¹ hace que la reacción Fenton se reactive, aunque sea en menor medida.

4.3.4 Sistema MW/H₂O₂.

Como se ha referido en apartados precedentes el tratamiento por aplicación de microondas en combinación con el peróxido es uno de los procesos emergentes en el abanico de tecnologías de oxidación de efluentes contaminados (Klán, 2006; Serpone, 2010).

La aplicabilidad de esta técnica como proceso de oxidación avanzada se basa en la generación por parte de las MW de efectos adicionales al puramente térmico. Numerosos trabajos (Sanz, 2003; Lo, 2010) han constatado la capacidad de generación de radicales hidroxilo y por consiguiente la posibilidad de oxidar contaminantes en disolución por la irradiación del peróxido con microondas.

Uno de los objetivos de este apartado será el profundizar en este aspecto, analizando la potencialidad del sistema MW/H₂O₂ como técnica de oxidación avanzada y definiendo en su caso las condiciones óptimas de operación.

La mayor parte de los trabajos realizados con esta tecnología utilizan sistemas de microondas monomodo (focalizadas) en lugar de multimodo. En cualquier caso las primeras pruebas de esta experimentación se realizaron en un equipo de microondas multimodo (difusas) en un horno microondas doméstico convenientemente adaptado a las necesidades de la experimentación.

Se constató después de numerosas pruebas que si bien se producía la oxidación del contaminante tratado, en este caso fenol, no se producía una reproducibilidad aceptable en los resultados. Por ello se realizaron pruebas en un sistema de microondas monomodo en las mismas condiciones que las anteriores, lográndose una gran reproducibilidad en la oxidación del fenol. Las características de dicho equipo así como la metodología utilizada se encuentran ampliamente detalladas en el capítulo 3 del presente trabajo.

Las pruebas iniciales en el sistema monomodo consistieron en la comprobación de la existencia del mencionado efecto adicional al térmico. Para ello se realizaron varios ensayos en los que se simulaba el efecto térmico logrado en una prueba con microondas mediante la introducción de un recipiente con la muestra en un baño de etilenglicol. En ese baño se instaló un sistema de refrigeración que funcionaba como reflujo, al lograrse, al igual que en las pruebas de microondas, la temperatura de ebullición del agua en los primeros instantes de la prueba. Las condiciones de operación al igual que las condiciones experimentales fueron las mismas en ambos casos, con una concentración inicial de 100 mg L^{-1} de fenol, una relación molar de oxidante a contaminante de $R=8$ un y pH en torno a 6, con un volumen total de la disolución de 100 mL.

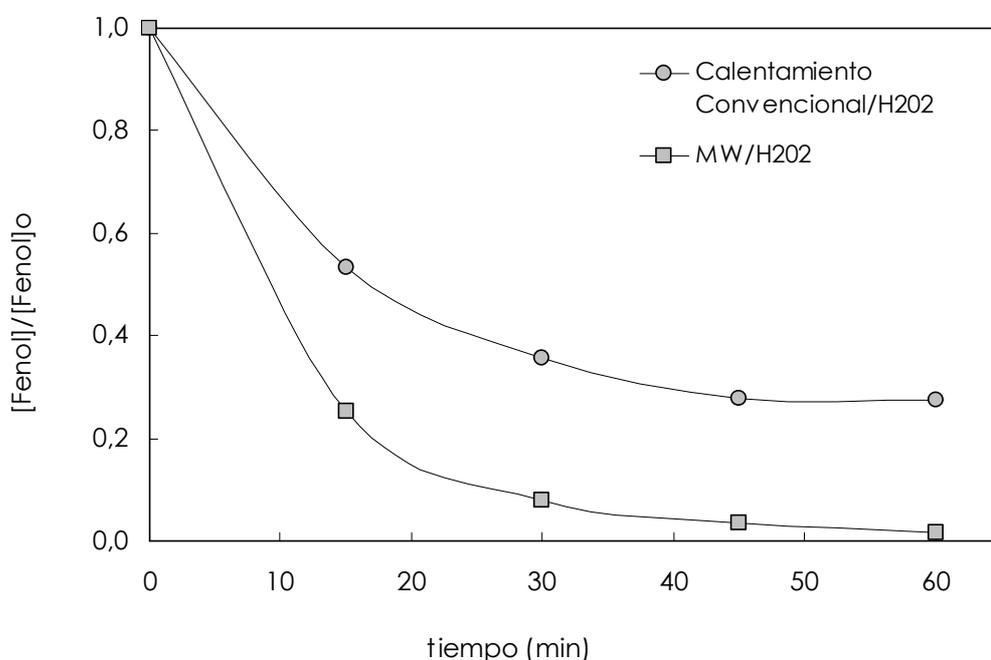


Figura 4.15. Prueba comparativa entre calentamiento convencional e irradiación por MW ($\text{pH}=6$, $R=8$).

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Se observó que siendo las condiciones y naturaleza de la prueba idénticas los niveles de oxidación del fenol en la prueba de microondas eran superiores a los logrados en la prueba de calentamiento convencional, como se observa en la Figura 4.15. Se constata así la existencia de un efecto en las microondas adicional al térmico, en este caso de generación de radicales hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno.

Además, previo a la realización de los experimentos propuestos para el sistema MW/H₂O₂, se estudió el alcance de la oxidación en ausencia de peróxido de hidrógeno. Para ello, se planteó un experimento de irradiación de una disolución de 100 mg L⁻¹ de fenol en ausencia peróxido, en un volumen total de 100 mL. En este caso no se produjo una oxidación apreciable del fenol, por lo que se deduce que en este sistema se requiere del peróxido a partir del cual se logran las especies radicalarias oxidantes.

Ya que el sistema MW/H₂O₂ no ha sido muy estudiado, en un principio se planteó analizar su aplicación a dos contaminantes de distinta naturaleza, el **fenol** y los **surfactantes**, tanto el efluente industrial como disoluciones de LAS.

4.3.4.1 Aplicación a surfactantes.

Las pruebas realizadas sobre el efluente industrial de naturaleza tensoactiva (caracterizado en el anterior capítulo) no tuvieron efecto alguno en la oxidación de dicho efluente. Se realizaron experimentos a pH=3 y pH=5 para relaciones molares de R=10 y 40 respectivamente sobre un efluente de 20 g L⁻¹ de DQO. No se consiguieron reducciones apreciables de la materia orgánica para tiempos de irradiación de una hora. En ningún caso se apreciaron indicios de oxidación, como podrían ser sólidos en suspensión formados como consecuencia de la oxidación de la materia orgánica.

Este hecho podría ser explicado por un efecto de variación de las propiedades fluidodinámicas de la disolución (viscosidad, densidad, etc.). Al ser los tensoactivos moléculas de cadenas largas y de alto peso molecular, podrían variar las propiedades físicas del efluente. Se impediría así el efecto de las microondas sobre las moléculas de peróxido inhibiendo así la generación de radicales hidroxilo y por tanto imposibilitando la oxidación.

Pruebas preliminares realizadas sobre disoluciones sintéticas de LAS en alta carga (1 g L^{-1}) resultaron en una formación de espumas en los primeros momentos de la reacción, que impidieron la consecución de cualquier ensayo con el sistema MW/H₂O₂.

4.3.4.2 Aplicación al fenol.

Al ser éste un sistema innovador y emergente en el campo de la oxidación avanzada, y de cara a definir las variables óptimas de oxidación, se realizaron las pruebas a concentraciones relativamente bajas de fenol, en la mayoría de los casos de 100 mg L^{-1} . Se analizaron el efecto de algunas variables de operación, entre otras el efecto del pH o el efecto de la concentración inicial de fenol.

Asimismo, se estudió también el efecto de la concentración inicial de peróxido en el grado de oxidación del fenol, si bien lamentablemente no se realizaron mediciones del consumo de peróxido a lo largo de la reacción por lo que no se pudo constatar la eficacia en la utilización del mismo.

Para el estudio del **efecto del pH** de la disolución sobre la oxidación de fenol se analizaron los resultados obtenidos en las cinéticas de eliminación de fenol para dos valores de pH distintos, pH=3 y pH=6. En ambos casos se realizaron experimentos a dos niveles de relación molar de oxidante a contaminante, R=1 y R=8, tal como se aprecia en la Figura 4.16. En todos los casos el valor del pH indicado corresponde al valor inicial ya que éste puede sufrir variaciones a lo largo de la reacción al no estar controlado.

En la Figura 4.16 puede apreciarse que para los dos niveles de R estudiados se logran mayores niveles de oxidación a pH=6, lográndose a una relación molar de R=8 la eliminación casi completa de fenol en un tiempo de reacción de una hora.

Con una relación molar de R=1 la oxidación de fenol es mucho menor debido a la menor cantidad de oxidante, pero se aprecia que aún así prevalece la misma tendencia favorecedora a un pH de 6.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

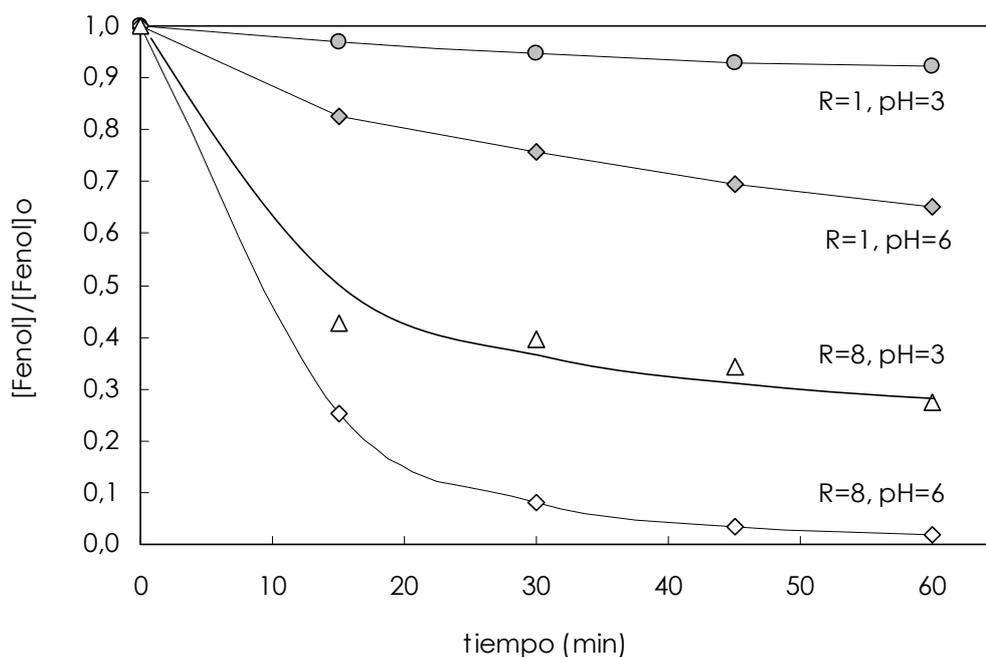


Figura 4.16. Cinética de eliminación de fenol a dos niveles de R y de pH ($[Fenol]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$).

El trazado de la evolución cinética de las curvas de la figura anterior sugiere un posible ajuste de la eliminación de fenol a una cinética de primer orden, con los valores que se recogen en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Constantes cinéticas de pseudo-primer orden para la eliminación de fenol.

Condiciones	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
R=8, pH=6	0,0727
R=8, pH=3	0,0361
R=1, pH=6	0,0079
R=1, pH=3	0,0015

Se constata que a valores de relación molar altos la constante de pseudo-primer orden para la eliminación de fenol es mayor para un pH=6 que para un valor de pH=3. La misma tendencia se sigue a una relación molar inferior de $R=1$.

Puesto que los ensayos realizados a valores de pH de 3 y 6 están lejos del pK_a del fenol (9,89), se han realizado una serie de experimentos para valores superiores al pK_a a unos valores de pH en torno a 11. Se quiere así evaluar el efecto de la oxidación sobre la especie disociada de fenol, el ión fenolato, que es más susceptible de ser oxidado que la especie no disociada.

Para ello se realizaron ensayos a un pH=11 y diferentes valores de relación molar de oxidante a contaminante. Tal y como se aprecia en la Figura 4.17 la eliminación de fenol es mayor cuanto mayor sea la cantidad de oxidante. En la misma figura se aprecia una primera etapa en la cinética de oxidación claramente diferenciable, que se prolonga hasta los primeros 15 ó 20 minutos de la reacción. Es en esa primera etapa donde se produce el mayor porcentaje de oxidación.

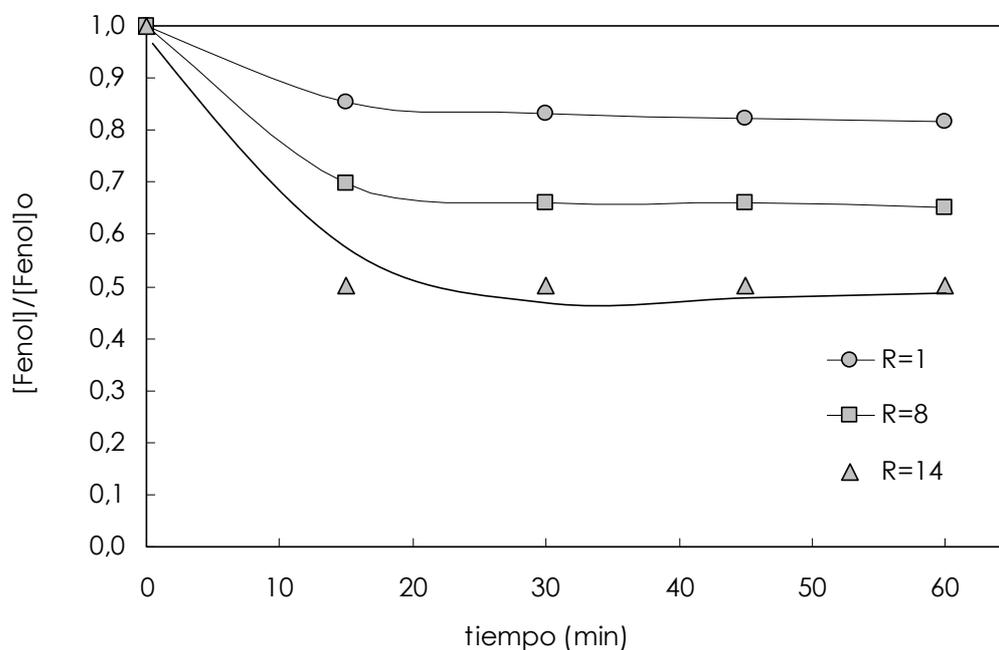


Figura 4.17. Cinética de eliminación de fenol a pH=11 y distintos valores de R .

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

En la siguiente la Figura 4.18, donde se han representado varias cinéticas de oxidación de fenol para distintos valores de pH utilizando la misma relación molar de oxidante ($R=8$), se observa que ese primer periodo de oxidación en el que se elimina la mayor parte del contaminante es común para cualquier valor de pH.

Se puede observar claramente como en el caso del pH=11 ese primer periodo de oxidación está más definido en comparación con el resto de valores de pH. A valores menores de pH se sigue produciendo algo de oxidación de fenol a partir de esa primera etapa, lo que no ocurre a pH=11, donde la oxidación se inhibe completamente.

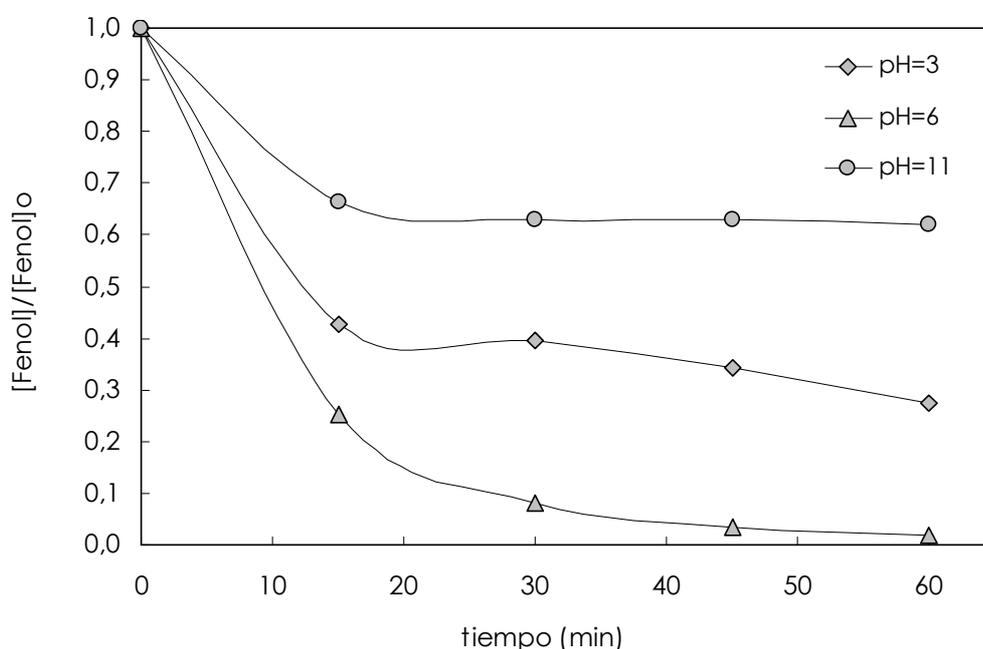


Figura 4.18. Cinética de eliminación de fenol a distintos valores de pH ($R=8$).

Este efecto puede deberse a la descomposición del peróxido de hidrógeno en un ambiente básico (reacción 4.11), lo que hace disminuir la cantidad de oxidante disponible para la generación de los radicales hidroxilo.



Además, la forma iónica del peróxido de hidrógeno formado a un pH tan alcalino presenta una mayor susceptibilidad de ser atacado por otros iones de la disolución (reacción 4.12) que la forma no disociada (reacción 4.9), tal y como planteó Rivas (1999).



Estos dos efectos negativos a pH alcalinos contrarrestan el posible efecto positivo que pudiera tener la forma disociada del fenol, más fácilmente oxidable, a ese pH=11. La coexistencia de estos efectos contrapuestos explicaría que en las pruebas a pH alcalino (pH=11) existiese también una cierta oxidación en los primeros minutos de la reacción, donde al no haberse descompuesto del todo el peróxido todavía existía una mínima producción de radicales, que atacan la forma disociada de fenol.

Para el análisis de la **influencia de la cantidad de oxidante** sobre el grado de oxidación de fenol se realizaron pruebas a diferentes valores de R. Los ensayos se realizaron a un pH=6, ya que como se ha visto anteriormente es el nivel de pH óptimo en la oxidación de fenol para este sistema MW/H₂O₂.

Como se puede apreciar en la Figura 4.19, se logran mayores niveles de oxidación cuanto mayor sea la cantidad de oxidante adicionado, lográndose por ejemplo la oxidación total a los 15 minutos de reacción si se utiliza una relación molar de R=20.

Por otro lado en la figura se observa que la cinética de eliminación de fenol depende cada vez menos del oxidante a medida que la concentración de éste aumenta. No obstante no se llega a observar una concentración crítica a partir de la cual la eliminación de fenol es independiente de la concentración de oxidante adicionada.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

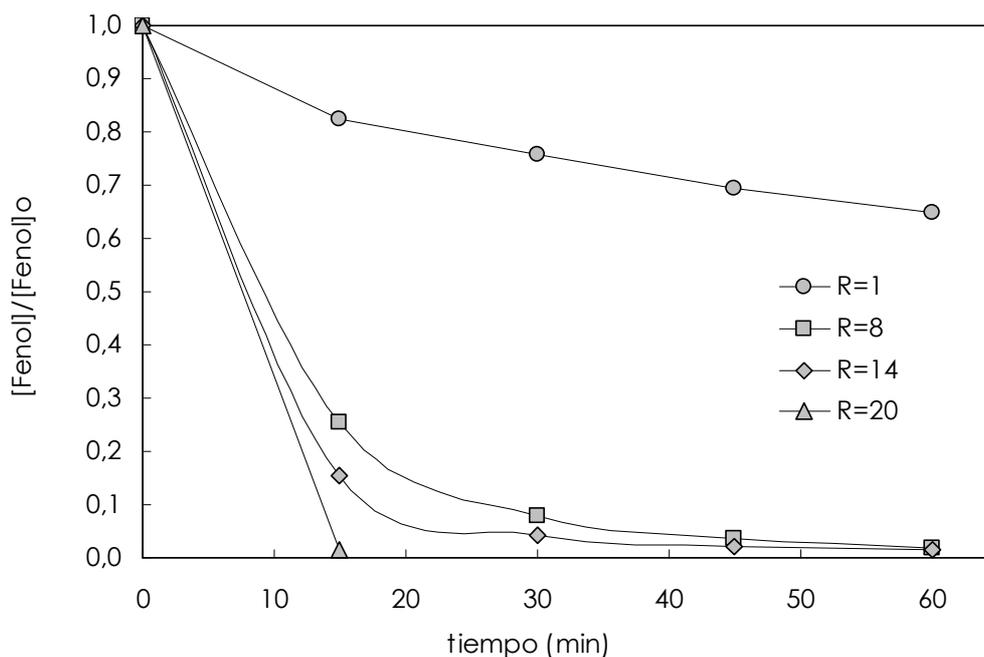


Figura 4.19. Cinética de eliminación de fenol para diferentes valores de R (pH=6).

La ausencia, o al menos la no identificación clara de una relación molar crítica, es si cabe una de las diferencias sustanciales entre el sistema MW/H₂O₂ y otras tecnologías de oxidación avanzada.

En cuanto a la influencia de la **concentración inicial de fenol** en la oxidación, se realizaron varios ensayos a concentraciones de 150 y 250 mg L⁻¹, ligeramente superiores a los 100 mg L⁻¹ que se habían utilizado en los ensayos anteriores. Esas pruebas, realizadas a las condiciones que se habían determinado como óptimas en el análisis de variables (pH=6 y R=8) se recogen en la Figura 4.20.

Como se puede apreciar en dicha figura la concentración inicial tiene una influencia negativa tanto en el grado de oxidación como en la cinética de oxidación. Así, la constante cinética de eliminación disminuye de forma proporcional a la concentración inicial de fenol, pasando de una $k=0,0667 \text{ min}^{-1}$ para 100 mg L⁻¹ de fenol inicial, a valores de 0,0465 y 0,0299 min⁻¹ para concentraciones iniciales de 150 y 250 mg L⁻¹ de fenol inicial respectivamente.

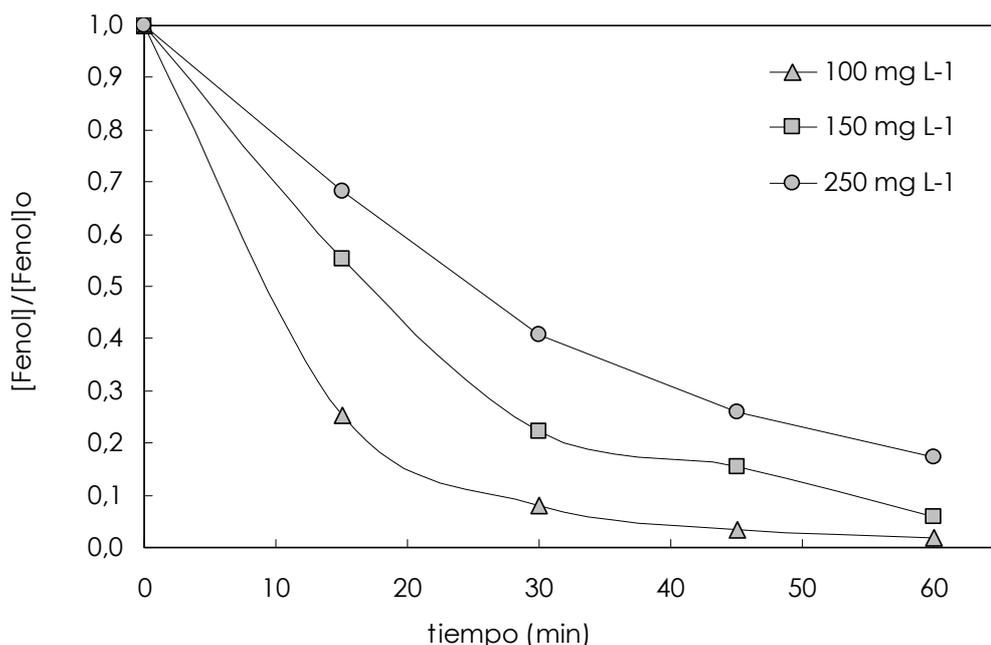


Figura 4.20. Cinéticas de eliminación para varias concentraciones iniciales de fenol (pH=6 y R=8).

4.3.5 Análisis comparativo entre las tecnologías de oxidación avanzada.

En este último apartado se han analizado conjuntamente las tres tecnologías de oxidación avanzada en la oxidación de surfactantes en alta carga, esto es, disoluciones sintéticas de LAS de 1 g L⁻¹. En este caso, y puesto que el sistema MW/H₂O₂ no ha sido efectivo en el caso de los LAS, se han comparado los rendimientos de los sistemas Fenton, UV/H₂O₂ y foto-Fenton. Para ello, y como se recoge en la Tabla 4.14, se han seleccionado los experimentos realizados a condiciones similares, en especial en lo relativo a la concentración de peróxido, representada por la relación molar (R).

Cada uno de los tres sistemas es capaz con valores sub-estequiométricos (R=10 y 20) de lograr elevadas **eliminaciones de LAS**. En cualquier caso y para cualquiera de los tres sistemas se debe prestar especial atención a la adición de oxidante (peróxido) y catalizador (Fe²⁺), ya que un exceso de cualquiera de ellos puede dar lugar a reacciones inhibitorias. Estas reacciones provocarían una disminución en la disponibilidad de los radicales hidroxilo, disminuyendo el grado de oxidación del sistema.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Tabla 4.14. Resultados de la oxidación de 1 g L⁻¹ de LAS con diferentes tecnologías de oxidación avanzada (tiempo de reacción= 60 minutos, pH=3).

Fenton

R	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
10	20	56,33	6,49	8,68	52,67	0,014	49,82
	40	85,24	6,20	13,76	79,70	0,091	7,61
20	20	24,49	5,85	4,19	11,45	0,003	216,56
	40	21,31	6,05	3,52	9,96	0,004	163,85

UV/H₂O₂

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
10	71,50	13,25	5,40	66,85	0,022	31,93
20	76,04	24,40	3,12	35,55	0,025	28,05

Foto-Fenton

R	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
10	25	81,30	43,32	1,88	76,02	0,029	23,90
	50	64,96	23,85	2,72	60,73	0,019	37,26
20	25	89,19	29,65	3,01	41,70	0,038	18,28
	50	81,21	32,11	2,53	37,97	0,027	25,38

(*) $\eta = (\% \text{ LAS eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$

$\epsilon = (\text{g LAS eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

Así, en el sistema **Fenton** la oxidación aumenta con la adición de Fe²⁺ hasta un máximo de 40 mg L⁻¹ utilizando un R=10. Mayores concentraciones de Fe²⁺ producen reacciones inhibitorias. En el caso de doblar la concentración de peróxido a R=20, las reacciones inhibitorias son producidas por el exceso de oxidante.

En el caso del **foto-Fenton**, a concentraciones de Fe²⁺ similares que en el Fenton (50 mg L⁻¹) se genera un punto mínimo en la oxidación de LAS y de consumo de peróxido. En este caso se produce por la ocurrencia simultánea de un exceso de catalizador y un exceso de oxidante.

A diferencia de los anteriores, en el sistema **UV/H₂O₂** no se aprecia un máximo sino más bien una concentración crítica de peróxido en torno a R=10 y R=20, a partir de la cual no se consigue una mayor eliminación de LAS. Muy posiblemente una mayor adición de peróxido pudiera resultar también en reacciones inhibitorias y por tanto en un efecto negativo en la oxidación.

En cuanto al consumo de peróxido, el sistema foto-Fenton es más intensivo, con iguales rendimientos de oxidación que en los otros sistemas, por lo que la eficacia por peróxido utilizado (η) es menor que en los otros dos casos. Todo lo contrario ocurre con la eficacia por peróxido utilizado (ϵ), siendo en el foto-Fenton mayor que en el Fenton y en el UV/H₂O₂, seguido muy de cerca por el sistema UV/H₂O₂, en especial a R=10.

La cinética de oxidación es superior en el sistema foto-Fenton debido a la intensidad en la generación de los radicales hidroxilo. Cabe decir sin embargo que la escasa diferencia existente con el sistema UV/H₂O₂ no justifica el coste de la adición y posterior separación del catalizador férrico en el foto-Fenton. Sin embargo, el Fenton es cinéticamente superior a los otros dos sistemas si se tiene en consideración el valor máximo logrado a R=10 y 40 mg L⁻¹ de Fe²⁺.

Además de estas diferencias en relación a la oxidación de contaminante y utilización de peróxido, en la elección de una tecnología u otra se deben tener en cuenta otras consideraciones. Como se ha visto en el apartado descriptivo de las tecnologías utilizadas (apartado 4.1), una de las desventajas del proceso Fenton y foto-Fenton es la necesidad de utilizar y posteriormente recuperar el catalizador (Fe²⁺), además del necesario ajuste a un pH=3.

Por el contrario los sistemas fotolíticos homogéneos tienen la desventaja de un alto coste por la utilización de una fuente de energía externa. En cualquier caso algunos autores plantean una optimización y reducción de costes en los sistemas fotolíticos al utilizar tecnologías y procesos de uso común en las plantas de depuración, es decir, las propias lámparas germicidas. En ese Méndez-Díaz (2010) plantea la utilización de la fotólisis en las mismas condiciones en las que se produce una desinfección, logrando buenos resultados en la oxidación del LAS con diferentes TOAs, entre ellas el Fenton y UV/H₂O₂.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Por tanto, teniendo en cuenta tanto los resultados específicos obtenidos en los ensayos realizados en este capítulo, como las consideraciones generales debidas a las diferentes características de cada sistema, podría decirse que el sistema UV/H₂O₂ puede ser una alternativa eficaz como tecnología de oxidación de efluentes en alta carga, en ocasiones más eficiente que el Fenton o el foto-Fenton.

Serían necesarios nuevos análisis para consolidar este sistema como una alternativa viable, tanto en su rendimiento como eficaz en su sostenibilidad económica. Es decir, se identifica una potencialidad clara de seguir trabajando en la optimización del sistema UV/H₂O₂.

De esta forma, en el siguiente capítulo 5 se estudiará más detalladamente la oxidación de LAS en alta carga con el sistema fotolítico en presencia de peróxido. Además de la identificación de las variables óptimas se plantearán aspectos como una potencial integración con el sistema biológico.

4.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Nasr B., '*Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial*', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 6673–6680, 2011.
- Aleboyeh A., Aleboyeh H., Moussa Y., '*Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange*', *Dyes and Pigments*, 57, 67–75, 2003.
- Alnaizy R., Akgerman A., '*Advanced oxidation of phenolic compounds*', *Advances in Environmental Research*, 4, 233–244, 2000.
- Anotai J., Lu M.-C., Chewpreecha P., '*Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes*', *Water Research*, 40, 1841–1847, 2006.
- Araña J., Tello Rendón C., Doña Rodríguez J.M., Herrera Melián J.A., González Díaz A., Pérez Peña A., '*Highly concentrated phenolic wastewaters treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR*', *Chemosphere*, 44, 1017–1023, 2001.
- Arslan I., Balcioglu I.A., '*Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application*', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 53–60, 2001.
- Arslan-Alaton I., Erdinc E., '*Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry*', *Water Research*, 40, 3409–3418, 2006.
- Arslan-Alaton I., Alaton I., '*Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation*', *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 98–107, 2007.
- Arslan-Alaton I., '*Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone*', *Journal of Environmental Management*, 82, 145–154, 2007.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

- Arslan-Alaton I., Gursoy B.H., Schmidt J.-E., 'Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes', *Dyes and Pigments*, 78, 117–130, 2008.
- Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T., 'Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 142–153, 2009.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., 'The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7, 127–144, 2006.
- Ay F., Catalkaya E.C., Kargi F., 'A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment', *Journal of Hazardous Materials*, 162, 230–236, 2009.
- Ay F., Kargi F., 'Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment', *Journal of Hazardous Materials*, 179, 622–627, 2010.
- Ayoub K., van Hullebusch E.D., Cassir M., Bermond A., 'Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review', *Journal of Hazardous Materials*, 178 10–28, 2010.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., 'Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fibre dyeing effluent', *Chemosphere*, 55, 35–43, 2004.
- Banerjee P., Gupta S.D., De S., 'Removal of dye from aqueous solution using a combination of advanced oxidation process and nanofiltration', *Journal of Hazardous Materials*, 140, 95–103, 2007.
- Bandala E. R., Peláez M. A., Salgado M. J., Torres L., 'Degradation of sodium dodecyl sulphate in water using solar driven Fenton-like advanced oxidation processes', *Journal of Hazardous Materials* 151, 578–584, 2008.

- Baraza J., Esplugas S., 'Oxidación avanzada en el tratamiento de aguas residuales. Aplicación de técnicas fotoquímicas y no fotoquímicas en compuestos resistentes a la oxidación', *Tecnología del Agua*, 197, 82–91, 2000.
- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P., 'The photofenton reaction and the TiO_2/UV process for the wastewater treatment-novel developments', *Catalysis Today*, 53, 131–144, 1999.
- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J., 'An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1323–1338, 2008.
- Beltrán F.J., Ovejero G., Acedo B., 'Oxidation of atrazine in water by UV radiation combined with hydrogen peroxide', *Water Research*, 27, 1013–1021, 1993.
- Beltrán-Heredia J., Benítez F.J., González T., Acero J.L., Rodríguez B., 'Photolytic decomposition of Bentazone', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 206–212, 1996.
- Beltrán F.J., González M., González J.F., 'Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide', *Water Research*, 31 (10), 2405–2410, 1997.
- Beltrán F.J., García-Araya, J.F., Álvarez, P.M., 'Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater. 1. kinetics of decomposition by ozonation', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2214–2220, 2000.
- Beltrán de Heredia, J., Domínguez, J.R., 'Fenton coagulation/flocculation integrated process for the treatment of cork processing wastewaters', *Proceedings of the 9th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*, 6–88, 384, Barcelona 2002.
- Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., González T., Acero J.L., 'Degradation of Protocatechuic Acid', *Water Research*, 28 (10), 2095–2010, 1994.
- Benítez F.J., Acero J.L., González T., García J., 'Organic matter removal from wastewaters of black olive industry by chemical

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

and biological procedures', *Process Biochemistry*, 37, 257–265, 2001.

Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldán G., Casas F., '*Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices*', *Chemical Engineering Journal*, 168, 1149–1156, 2011.

Bertanza G., Collivignarelli C., Pedrazzanni R., '*The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: Experiences of industrial wastewater treatment*', *Water Science & Technology*, 34 (5), 109–116, 2001.

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

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

Carey J.H., '*An introduction to Advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater*', *Water Quality Research Journal of Canada*, 27 (1), 1–21, 1992.

Catalkaya E.C., Kargi F., '*Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals*', *Journal of Environmental Management*, 87, 396–404, 2008.

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

Chan K.H., Chu W., '*Modelling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine*', *Chemosphere*, 51, 305–311, 2003.

Chemat S., Aouabed A., Bartels P.V., Esveld D.C., Chemat F., '*An original microwave-ultraviolet combined reactor for organic synthesis and degradation*', *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 34, 55–60, 1999.

Chen X.M., Ribeiro da Silva D. , Martínez-Huitle C. A., '*Application of advanced oxidation processes for removing salicylic acid from synthetic wastewaters*', *Chinese Chemical Letters*, 21, 101–104, 2010.

- Chin W.H., Roddick F.A., Harris J.L., 'Greywater treatment by UVC/H₂O₂', *Water Research*, 43, 3940–3947, 2009.
- Christensen A., Gurol M.D., Garoma T., 'Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor', *Water Research*, 43, 3910–3921, 2009.
- Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Sant'Anna G.L., 'Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes', *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 178–184, 2006.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poulios I., Mantzavinos D., 'Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776, 2008.
- Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W., Green S.A., 'A kinetic model for UV/H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor', *Water Research*, 33, 10, 2315–2328, 1999.
- De la Fuente L., Acosta T., Babay P., Curutchet G., Candal R., Litter M. I., 'Degradation of nonylphenol ethoxylate-9 (NPE-9) by photochemical advanced oxidation technologies', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 6909–6915, 2010.
- De Luis, Ana M^a, 'Degradación de compuestos fenólicos en disolución acuosa con peróxido de hidrógeno: modelización de los sistema de generación de radicales', Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 1999.
- Domènech X., Jardim W., Litter M., 'Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes', en 'Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, Madrid, 7–34, 2004.
- Elmolla E.S., Chaudhuri M., 'Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution', *Desalination*, 256, 43–47, 2010.
- Esplugas S., Jimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M., 'Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation', *Water Research*, 36, 1034–1042, 2002.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

- Fan H.J., Huang S.T., Chung W.H., Jan J.L., Lin W.Y., Chen C.C., 'Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems. Condition optimization and intermediate separation and identification', *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1032–1044, 2009.
- Florian D., Knapp G., 'High-temperature, microwave-assisted UV digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis', *Analytical Chemistry*, 73, 1515–1520, 2001.
- Ford J., Hernandez R., Zappi M., 'Bench-Scale Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Treatment of a Cyanide-Contaminated Wastewater from an Engine Manufacturing Facility', *Environmental Progress*, 25(1), 32–38, 2006.
- Gallard H., DeLaat J., Legube B., 'Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation', *New Journal of Chemistry*, 22, 263–268, 1998.
- García M.T., Campos E., Sanchez-Leal J., Ribosa I., 'Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge', *Water Research*, 40, 2958–2964, 2006.
- Giroto J.A., Teixeira A.C.S.C., Nascimento C.A.O., Guardani R., 'Photo-Fenton removal of water-soluble polymers', *Chemical Engineering and Processing*, 47, 2361–2369, 2008.
- 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, 501–551, 2004.
- González O., Sans C., Esplugas S., 'Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates', *Journal of Hazardous Materials*, 146, 459–464, 2007.
- Guinea E., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Cabot P.L., Arias C., Centellas F., Brillas E., 'Degradation of the fluoroquinolone enrofloxacin by electrochemical advanced oxidation processes based on hydrogen peroxide electrogeneration', *Electrochimica Acta*, 55, 2101–2115, 2010.
- 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 & Technology*, 35, 257–264, 1997.

Horikoshi S., Hidaka H., Serpone N., 'Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique VI. A simple modified domestic microwave oven integrating an electrodeless UV-Vis lamp to photodegrade environmental pollutants in aqueous media', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 161, 221–225, 2004.

Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang, C.C. Chen, C.Y., 'Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system', *Chemosphere*, 58 (10), 1409–1414, 2005.

Ikehata K., El-Din M.G., 'Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review', *Ozone: Science and Engineering*, 26, 327–343, 2004.

Jensen J., 'Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in terrestrial environment', *The Science of the Total Environment*, 226, 93–111, 1999.

Ju Y.M., Yang S.G., Ding Y.C., Sun C., Gu C.G., He Z., Qin C., He H., Xu B., 'Microwave-enhanced H_2O_2 -based process for treating aqueous malachite green solutions: Intermediates and degradation mechanism', *Journal of Hazardous Materials*, 171, 123–132, 2009.

Kavitha V., Palanivelu K., 'The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol', *Chemosphere*, 55, 1235–1243, 2004.

Kenge A.A., Liao P.H., Lo K.V., 'Factors affecting microwave-enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment', *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44, 1069–1076, 2009.

Kitis M., Adams C.D. and Daigger G.T., 'The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants', *Water Research*, 33 (11), 2561–2568, 1999.

Klán P., Vavrik M., 'Non-catalytic remediation of aqueous solutions by microwave-assisted photolysis in the presence of H_2O_2 ', *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 177, 24–33, 2006.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

- Kos L., Michalska K., Perkowski J., 'Textile wastewater treatment by the Fenton method', *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 18 (4-81), 105–109, 2010.
- Laat J.D., Gallard H., 'Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling', *Environmental Science and Technology*, 33 2726–2732, 1999.
- Lee B.D., Hosomi M., 'Fenton oxidation of ethanol-washed distillation concentrated benzo(a)pyrene: reaction product identification and biodegradability', *Water Research*, 35(9), 2314–2319, 2001.
- Lin S.S., Gurol M.D., 'Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanisms, and implications', *Environmental Science and Technology*, 32 1417–1423, 1998.
- Lin S. H., Chi M. L., Leu H. G., 'Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation', *Water Research*, 33 (7), 1735–1741, 1999.
- Lindgren A., 'Multivariable structure-property-relationships of non-ionic surfactants', Tesis Doctoral, Universidad de Umeå (Suecia), 1995.
- Liou M.J., Lu M.C., Chen J.N., 'Oxidation of TNT by photo-Fenton process', *Chemosphere*, 57, 1107–1114, 2004.
- Litter M.I., 'Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares', en 'Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua', Blesa M.A. y Blanco Gálvez J., Editores, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, Cap. 5, 67–83, 2005.
- Litter M.I., Quici N., 'Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment', *Recent Patents on Engineering*, 4, 217–241, 2010.
- Lo K.V. Liao P.H., Yin G.Q., 'Sewage sludge treatment using microwave-enhanced advanced oxidation processes with and without ferrous sulfate addition', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 1370–1374, 2008.
- Lo K.V., Chan W.I., Lo I.W., P.H. Liao, 'The effects of irradiation intensity on the microwave-enhanced advanced oxidation

process', *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45, 257–262, 2010.

Lombraña J. I., Varona, F., Martínez, C., de Luis A. M., 'Analysis of hydrogen peroxide efficiency in a chemical oxidation model system in presence of Fe(II) as catalyst', *Recent Research Developments in Chemical Engineering*, 1, 41–47, 1997.

Lucas M. S., Peres J. A., 'Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation', *Dyes and Pigments*, 71, 236–244, 2006.

Lu M.-C., Lin C.-J., Liao C.-H., Ting W.-P., Huang R.-Y., 'Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent', *Water Science Technology*, 44 (10), 327–332, 2001.

Mahamuni N.N., Adewuyi Y.G., 'Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation', *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990–1003, 2010.

Mailhot G., Bolte M., Ayaz, A., 'Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution', *Chemosphere*, 41, 363–370, 1999.

Makhotkina O.A., Preis S.V., Parkhomchuk E.V., 'Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions', *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 821–826, 2008.

Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Pérez-Estrada L., 'Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant', *Journal of Hazardous Materials*, 146, 440–446, 2007.

Mandal T., Sudakshina M., Dalia D., Siddhartha D., 'Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment', *Desalination*, 250, 87–94, 2010.

Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L., 'Influence of variables of the combined coagulation–Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent', *Journal of Hazardous Materials*, B127, 111–119, 2005.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

- Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Canonica S., von Gunten U., 'Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals', *Chemical Engineering Journal*, 163, 300–306, 2010.
- Monteagudo J.M., Carmona M., Durán A., 'Photo-Fenton-assisted ozonation of p-coumaric acid in aqueous solution', *Chemosphere*, 60, 1103–1110, 2005.
- Munter R., 'Advanced oxidation processes-current status and prospects', *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50, 2, 59–80, 2001.
- Neyens E., Baeyens J., 'A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique', *Journal of Hazardous materials B*, 98, 33–50, 2003.
- Pagano, M., Lopez, A., Volpe, A., Mascolo, G., Ciannarella, R., 'Oxidation of nonionic surfactants by Fenton and H₂O₂/UV processes', *Environmental Technology*, 29 (4), 423–433, 2008.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S., 'Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review', *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219–256, 2004.
- Pérez M., Torrades F., Domenech 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, 2002.
- Pignatello J.J., 'Dark and photoassisted Fe³⁺-catalytic degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide', *Environmental Science & Technology*, 26, 944–951, 1992.
- Poyatos J. M., Muñio M. M., Almecija M. C., Torres J. C., Hontoria E., Osorio F., 'Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art', *Water Air & Soil Pollution*, 205, 187–204, 2010.
- Ravera M., Buico A., Gosetti F., Cassino C., Musso D., Osella D., 'Oxidative degradation of 1,5-naphthalenedisulfonic acid in aqueous solutions by microwave irradiation in the presence of H₂O₂', *Chemosphere*, 74, 1309–1314, 2009.
- Real F.J., Benítez F.J., Acero J.L., González M., 'Removal of diazinon by various advanced oxidation processes', *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82, 566–574, 2007.

- Ried A., Mielcke J., Kampmann M., 'The right treatment step ozone and ozone/H₂O₂ for the degradation of non-biodegradable COD', International Conference Ozone and UV, April 3rd 2006.
- Rivas F.J., Kolaczowski S.T., Beltrán F.J., McLurgh D.B., 'Hydrogen peroxide promoted wet air oxidation of phenol: influence of operating conditions and homogeneous metal catalysts', Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74 (5), 390–398, 1999.
- Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V., 'Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes', Separation and Purification Technology, 63, 648–653, 2008.
- Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., 'Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution', Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 151, 129–135, 2002.
- Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Canonica S., von Gunten U., 'Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂', Water Research, 40, 3695–3704, 2006.
- Rosenfeldt E.J., Chen P.J., Kullman S., Linden K.G., 'Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation', The Science of the Total Environment, 377, 105–113, 2007.
- Ruppert G., 'UV-O₃, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction comparison of advanced oxidation processes for wastewater treatment', Chemosphere, 28, 8, 1447-1454, 1994.
- Sagawe G., Lehnard A., Lübber M., Bahnemann D., 'The insulated solar Fenton Hybrid process: Fundamental investigations', Helvetica Chimica Acta, 84, 3742-3759, 2001.
- San Sebastián N., Fíguls J., Font X., Sánchez A., 'Preoxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent', Journal of Hazardous Materials B, 101, 315–322, 2003.
- Sanches S., Barreto Crespo M.T., Pereira V.J., 'Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes', Water Research, 44, 1809–1818, 2010.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

- Sanz J., Lombraña J.I., de Luis A.M., Ortueta M., Varona F., 'Estudio y comparación de dos técnicas de oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes contaminados', *Afinidad*, 501, 542–552, 2002.
- Sanz J., Lombraña J.I., de Luis A.M., Ortueta M., Varona F., 'Comparison of two advanced oxidation processes: Microwaves and Fenton as radical generating agents in the treatment of polluted effluents', *Environmental Chemistry Letters*, 1, 45–50, 2003.
- Saritha P., Raj S.S, Aparna C. Nalini P., Himabindu V., Anjaneyulu Y., 'Degradative oxidation of 2,4,6 trichlorophenol using advanced oxidation processes –a comparative study', *Water Air Soil Pollution*, 200, 169–179, 2009.
- Schrank S.G., Jose H.J., Moreira R.F.P.M., Schröder H.Fr., 'Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters', *Chemosphere*, 60, 644–655, 2005.
- Serpone N., Salinaro A., Emeline A., Ryabchuk V., 'Turnovers and photocatalysis. A mathematical description', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130, 83–94, 2000.
- Serpone N., Horikoshi S., Emeline A.V., 'Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11, 114–131, 2010.
- Sevimli M.F., 'Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes', *Ozone: Science and Engineering*, 27, 37–43, 2005.
- Sims A.F.E., 'Phenol oxidation with hydrogen peroxide', *Effluent and Water Treatment Journal*, 109–112, March 1981.
- Skoumal M., Cabot P. L., Centellas F., Arias C., Rodríguez R.M., Garrido, J. A., 'Mineralization of paracetamol by ozonation catalysis with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light', *Applied Catalysis B Environmental*, 66, 228–240, 2006.
- Soon A.N., Hameed B.H., 'Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process', *Desalination*, 269, 1–16, 2011.

- Sun B., Kunitomo S., Igarashi C., '*Characteristics of ultraviolet light and radicals formed by pulsed discharge in water*', *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 3814–3820, 2006.
- Tabrizi G.B., Mehrvar M., '*Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances*', *Journal of Environmental Science and Health Part A–Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39 (11–12), 3029–3081, 2004.
- Tabrizi G.B., Mehrvar M., '*Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate*', *Separation and Purification Technology*, 49(2), 115–121, 2006.
- Tang W.Z., Huang C.P., '*2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent*', *Environmental Technology*, 17, 1371–1378, 1996.
- Urriaga A., Muela C., González L., Ortiz I., '*Desarrollo de un proceso más limpio basado en la oxidación Fenton para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica*', *Medio Ambiente*, 53–60, Enero-Febrero, 2001.
- USEPA-United States Environmental Protection Agency, '*Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*', Washington, DC, 1998.
- Üstün G.E., Solmaz S.K.A., Morsünbül T., Azak H.S., '*Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes*', *Journal of Hazardous Materials*, 180, 508–513, 2010.
- Vilhunen S., Sillanpa M., '*Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review*', *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9, 323–330, 2010.
- Walling C., '*Fenton's reagent revisited*', *Acc. Chem. Res.*, 8, 125–131, 1975.
- Wang X.J., Song Y., Mai J.S. '*Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate*', *Journal of Hazardous Materials*, 160, 34–38, 2008.

4. Viabilidad y eficiencia en alta carga.

Wang Y., Wei Y., Liu J., 'Effect of H_2O_2 dosing strategy on sludge pretreatment by microwave- H_2O_2 advanced oxidation process', *Journal of Hazardous Materials*, 169, 680–684, 2009.

Xu X.R., Li X.Y., Li X.Z., Li H.B., 'Degradation of melatonin by UV, UV/ H_2O_2 , Fe_{2+}/H_2O_2 and UV/ Fe_{2+}/H_2O_2 processes', *Separation and Purification Technology*, 68, 261–266, 2009.

Yoon J., Lee Y., Kim S., 'Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment', *Water Science & Technology*, 44 (5), 15–21, 2001.

Yu G., 'Pretreatment and biodegradability enhancement of DSD acid manufacturing wastewater', *Chemosphere*, 37(3), 487–494, 1998.

Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sanchez-Perez J.A., Malato S., 'Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration', *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 292-298, 2010.

Zazo J.A., Casas J.A., Gilarranz M.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J., 'Evolution of ecotoxicity upon hydrogen peroxide and Fenton oxidation of phenol form wastewaters', proceedings of the 9th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 6–53, 350, Barcelona 2002.

Zazo J.A., Pliego G., Blasco S., Casas J.A., Rodríguez J.J., 'Intensification of the Fenton Process by Increasing the Temperature', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 866–870, 2011.

Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Zhao J., Serpone N., Hidaka H., 'Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives', *Applied Catalysis B: environmental*, 42, 13–24, 2003.

Zhihui A., Peng Y., Xiaohua L., 'Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes', *Chemosphere*, 60, 824–827, 2005.

5.

TRATAMIENTO
FOTOLÍTICO DE
OXIDACIÓN AVANZADA
PARA ALTA CARGA

5	TRATAMIENTO FOTOLÍTICO DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA ALTA CARGA.....	161
5.1	Sistemas fotolíticos: fundamentos, tecnologías disponibles, aplicaciones y potencialidades.....	163
5.1.1	La oxidación fotolítica: bases científicas y tecnologías disponibles.	163
5.1.2	Integración con el tratamiento biológico.	172
5.1.3	Utilización de la luz solar, fotocátalisis y otros nuevos desarrollos fotolíticos.	179
5.2	Estudio de la influencia de las variables de operación en el sistema UV/H ₂ O ₂	181
5.2.1	Efecto del pH.	182
5.2.2	Efecto de la concentración inicial de LAS.	191
5.3	Estudio cinético.	201
5.3.1	Consideraciones mecanísticas y cinéticas.	201
5.3.2	Cálculo del rendimiento fotolítico (<i>quantum yield</i>).	207
5.3.3	Cuantificación de la constante radicalaria.	210
5.4	Efecto de la oxidación en la biodegradabilidad.	219
5.4.1	Análisis de biodegradabilidad.	220
5.4.2	Análisis de la toxicidad.	224
5.5	Referencias bibliográficas.	227

5 TRATAMIENTO FOTOLÍTICO DE OXIDACIÓN AVANZADA PARA ALTA CARGA.

En el capítulo precedente se ha partido de un efluente real de una industria de producción de surfactantes para analizar la viabilidad de la oxidación avanzada en el tratamiento de efluentes en alta carga.

Esa aproximación a la oxidación avanzada, primeramente a través del reactivo Fenton, sirvió de introducción al análisis de varias tecnologías en su aplicación a dos contaminantes de muy distinta naturaleza, el fenol y el LAS (alquilbencensulfonato lineal).

Si bien el objetivo de ese primer capítulo de resultados no era realizar un análisis comparativo, sino más bien analizar la viabilidad y las condiciones óptimas de las cuatro tecnologías estudiadas (Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂ y MW/H₂O₂), los resultados obtenidos así como otras consideraciones generales indicaban que el sistema fotolítico en su aplicación a los LAS era el que mayores potencialidades ofrecía para un estudio en mayor profundidad.

Así, en el desarrollo de este trabajo doctoral el presente capítulo quiere incidir en el análisis de algunos aspectos que se consideran de interés en el futuro desarrollo tecnológico de un posible tratamiento de efluentes de naturaleza surfactante en alta carga con el sistema UV/H₂O₂. De nuevo, y al igual que en el apartado anterior, se toma el compuesto LAS como referencia de los surfactantes, tanto por su amplia utilización comercial como por el hasta ahora escaso conocimiento de sus mecanismos de oxidación química y biológica.

En la primera parte de este capítulo se estudiará la influencia de las principales **variables de operación**, como son el pH, la concentración de peróxido y la concentración inicial de contaminante. En este caso se sigue trabajando a altas concentraciones de LAS inicial, es decir, simulando un potencial caso real de un efluente industrial en alta carga.

En una primera serie de experimentos se ha analizado la influencia del **pH** de la disolución en la eliminación de LAS y en la utilización del peróxido. Para ello se ha partido de una concentración de 2,5 g L⁻¹ de LAS en ensayos a un amplio rango de pH, de 2,2 a 7.

Otra de las variables analizadas ha sido la **concentración inicial de contaminante**, para lo que se ha realizado un segundo bloque de ensayos en un rango de 1 g L⁻¹ hasta un máximo de 20 g L⁻¹ de LAS.

En cada una de estas dos series de ensayos se ha realizado un análisis de la **concentración de oxidante adicionada**, ya que como se ha comprobado en el capítulo anterior y esta ampliamente recogido en la literatura, es una de las variables que más condiciona el rendimiento de las tecnologías de oxidación avanzada, tanto en el grado de oxidación de contaminante como para la necesaria optimización de los costes de operación.

En un siguiente apartado de este capítulo se ha realizado un **análisis cinético** de la oxidación de los LAS. En este caso se ha considerado adecuada una modelización fotolítica basada en la ley de Lambert-Beer, y utilizada por numerosos autores. Este modelo permite conocer parámetros tan significativos como el rendimiento fotolítico del contaminante a oxidar (conocido también por su denominación en inglés *quantum yield*), así como la cuantificación de variables de diseño del reactor fotolítico como pueden ser el radio efectivo o la radiación UV incidente.

Por último, y en base a las nuevas tendencias que apuntan hacia una integración de la oxidación avanzada como tratamiento previo a una oxidación biológica, se ha realizado un análisis de la **biodegradabilidad** de las muestras oxidadas. Estos ensayos permitirán conocer si la oxidación avanzada UV/H₂O₂ en alta carga mejora la biodegradabilidad del efluente, pudiendo determinar así las condiciones óptimas de operación del proceso de oxidación química cuando la finalidad es la integración de ambos procesos.

El estudio de estos tres aspectos permitirá aportar un mayor conocimiento en la oxidación avanzada del compuesto LAS, un contaminante que no ha sido tan abordado como otros considerados más tóxicos pero que reviste de un alto interés tanto por su amplia utilización doméstica e industrial y por su difusión y presencia en el medio natural como su ineficaz tratamiento en los sistemas de depuración de aguas.

5.1 SISTEMAS FOTOLÍTICOS: FUNDAMENTOS, TECNOLOGÍAS DISPONIBLES, APLICACIONES Y POTENCIALIDADES.

5.1.1 La oxidación fotolítica: bases científicas y tecnologías disponibles.

Los procesos fotolíticos (o fotoquímicos) conforman una parte importante de las tecnologías de oxidación avanzada (TOAs). Su aplicación en la remediación medioambiental es muy variada, habiéndose recogido ejemplos de su utilización en ámbitos como el tratamiento de aguas (industrial, municipal o subterránea), de aire (gases) o de sólidos (suelos contaminados) (USEPA, 1998).

Como se ha comentado en el capítulo introductorio las tecnologías de oxidación avanzada son útiles en el tratamiento de efluentes contaminados de bajo-medio caudal, que no alcanzan los requerimientos de vertido por medio de tratamientos más convencionales como la oxidación biológica, la adsorción en materiales como el carbón activo, la ozonización, la floculación-precipitación o la ósmosis inversa, entre otros. La gran mayoría de las TOAs se basan en la generación de los radicales hidroxilo, de gran poder oxidante y de alta reactividad. Sin embargo, estos radicales necesitan ser generados in-situ y no son selectivos, por lo que pueden producirse a menudo reacciones competitivas con otros compuestos, sobre todo en efluentes de matrices complejas.

Evidenciando el papel preponderante de los procesos fotolíticos en el tratamiento de aguas son numerosos los autores que han clasificado las TOAs entre tecnologías fotoquímicas y no-fotoquímicas (Munter, 2001; Domenech, 2004). Teniendo en cuenta esa clasificación, la siguiente Tabla 5.1 es una adaptación de la realizada por Litter (2010) donde se recogen las principales TOAs.

Las tecnologías fotoquímicas más comunes son la fotólisis directa (UV), la fotólisis del peróxido de hidrógeno (UV/H₂O₂), el sistema foto-Fenton (aplicación del UV al sistema Fe²⁺/H₂O₂), o la combinación entre ozono y ultravioleta (O₃/UV), además de un amplio desarrollo tecnológico en torno a la fotocatalisis. Estos procesos que utilizan la radiación ultravioleta como fuente externa de energía se basan en la generación de los radicales hidroxilo, excepto la fotólisis directa, que produce una ruptura homolítica/heterolítica.

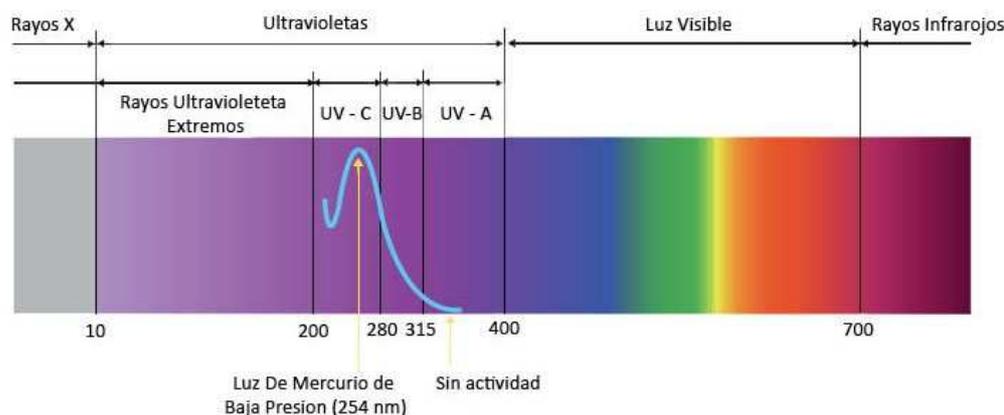
Tabla 5.1. Clasificación de las tecnologías de oxidación avanzada.

Procesos no-fotoquímicos	Procesos fotoquímicos	
	Tipo de proceso	Longitud de onda (nm)
Proceso Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Fotólisis del agua en el UV a vacío	<190
Oxidación húmeda (WAO)	UV y UV/H ₂ O ₂	<280 (preferentemente 254 nm)
Ozonización con y sin peróxido (O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/ O ₃	280-315
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	UV visible hasta 450
Radiólisis y haz de electrones	Fotocatálisis heterogénea (UV/TiO ₂)	UV hasta 380-400 nm
Microondas (MW)	Microondas con UV	<280 (preferentemente 254 nm)
Hierro cerovalente (Fe ⁰)	Otras combinaciones posibles: UV/Fe ⁰ , UV/periodato, UV/K ₂ S ₂ O ₈	Todo el rango UV
Ultrasonidos		

En la tabla anterior se recoge la combinación entre el UV y las microondas, que como se ha recogido en el apartado 4.1.4 del capítulo anterior, se está consolidando en los últimos años como una muy interesante línea de investigación en la oxidación avanzada (Serpone, 2010). Otros desarrollos recientes combinan el UV con el hierro cerovalente o el periodato, entre otros compuestos.

Todas estas tecnologías fotolíticas tienen en común la utilización de la radiación UV en el rango visible, que se encuentra entre 100 y 400 nm, tal y como se recoge en el siguiente Esquema 5.1.

El rango de luz UV se divide arbitrariamente en cuatro bandas en función de la longitud de onda, el UV-A, UV-B, UV-C y UV a vacío. Son las bandas UV-A (llamada también de onda ancha o luz negra) y UV-C (denominada UV corta) las que se utilizan habitualmente en aplicaciones descontaminantes o ambientales.



Esquema 5.1. Espectro de luz.

En general, a nivel experimental y en desarrollos industriales de probada aplicación se utilizan sistemas compactos en los que la lámpara UV tiene un papel central, incidiendo de la manera más óptima posible en la disolución a tratar. Así, los aspectos de diseño de los sistemas reactivos están directamente relacionados con la eficiencia en la descontaminación y tratamiento de contaminantes.

Si bien el rango UV-A, con un pico de emisión a los 365 nm, se utiliza en varias tecnologías de oxidación avanzada, es en general el rango UV-C el más utilizado tanto para la desinfección (germicida) y esterilización como para la descontaminación de aguas (oxidación parcial o total de compuestos tóxicos). Para ello son comunes las lámparas de mercurio de baja presión, que ofrecen una longitud de onda de 254 nm. En el caso del sistema UV/H₂O₂ y puesto que la absorptividad molar del peróxido es muy baja a esa longitud de onda ($\epsilon_{H_2O_2}=19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), se pueden utilizar lámparas de media y alta presión, que al ser policromáticas abarcan un mayor rango de longitudes de onda.

Como se verá más adelante en este mismo capítulo, en ocasiones se utiliza el rango visible de la luz solar en lugar de la luz UV, si bien se debe destacar que en la luz solar sólo está presente entre el 3 y el 5% del UV. Son numerosos los desarrollos tecnológicos que se han dado en el campo de la aplicación de la luz solar, con un buen número de patentes y líneas de investigación consolidadas.

En el apartado introductorio del capítulo 4 se han expuesto las bases teóricas de los procesos UV/H₂O₂ y del sistema foto-Fenton por lo que en este apartado se analizarán el resto de sistemas fotolíticos.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

5.1.1.1 Fotólisis directa.

La fotólisis de una molécula puede derivar en la degradación de la misma si se alcanza la suficiente energía. Un fotón a 254 nm equivale a 4,89 eV, por lo que la irradiación de una molécula puede producir estados excitados que generan radicales. Estos radicales pueden dar lugar a reacciones en cadena, reacción 5.1, resultando en productos de un menor peso molecular por la ruptura homolítica.



Además, en presencia de oxígeno los radicales pueden dar lugar al radical superóxido, de poder oxidante relativamente bajo pero con potencial para oxidar compuestos aromáticos.

Las ventajas de la fotólisis radican por un lado en su bajo coste, siendo en ocasiones una opción muy económica debido a la posibilidad de utilizar los sistemas UV que suelen estar instalados en las plantas depuradoras en su función desinfectante o germicida. Por otro lado la fotólisis es efectiva en el tratamiento de compuestos que son refractarios a los radicales hidroxilo. Entre éstos se incluyen un buen número de aromáticos halogenados o nitrofenoles, por citar algunos.

Las principales limitaciones de esta tecnología son la baja eficiencia en comparación con otras tecnologías de oxidación avanzada, especialmente la UV/H₂O₂, que garantiza en la mayoría de los casos mejores resultados con un mínimo coste adicional derivado de la adición de peróxido.

En cualquier caso, son realmente numerosos los trabajos referenciados en la literatura que han obtenido muy buenos rendimientos con la aplicación de la fotólisis directa a sustancias contaminantes en medio acuoso.

Por citar sólo algunos trabajos recientes desarrollados sobre compuestos especialmente interesantes cabría mencionar el desarrollado por Błędzka (2010) sobre disruptores endocrinos en muy bajas concentraciones o por Sanches (2010) sobre diferentes pesticidas. Este último trabajo concluye que para la mayoría de los pesticidas analizados en ese trabajo la fotólisis directa logra los mismos resultados que la utilización del sistema UV/H₂O₂ o que el sistema fotocatalítico UV/TiO₂.

En otro interesante trabajo Stapleton (2009) evidencia una de las ventajas de la fotólisis, que es la independencia con respecto del pH. En ese mismo trabajo se concluye que la temperatura de reacción tiene efectos positivos en la degradación de piridinas halogenadas (usadas como base de pesticidas y herbicidas). Contaminantes tan comunes como las tintas han tenido una amplia cobertura a nivel experimental, en especial enfocando el tratamiento fotolítico a la decoloración de efluentes. Camarero (2003) logra buenos resultados en la decoloración y detoxificación de una tinta de base índigo (5,5 indigosulfonato disodio). Sin embargo, para el caso particular del surfactante LAS Méndez-Díaz (2010) ha determinado la poca eficacia de la fotólisis en comparación con la irradiación UV en combinación con el peróxido.

Si bien la gran mayoría de autores mantienen que la combinación UV/H₂O₂ ofrece numerosas ventajas frente a la fotólisis, es necesario destacar algunas consideraciones que pueden hacer de esta última una opción más favorable en algunas ocasiones.

En el sistema UV/H₂O₂ la baja absorptividad del peróxido de hidrógeno hace que en ocasiones sea necesario utilizar lámparas policromáticas o lámparas monocromáticas de alta intensidad, ambas con un mayor coste y consumo que las de baja presión. Esa baja absorptividad del peróxido hace que sea necesario adicionar altas concentraciones de peróxido que generen una cantidad suficiente de radicales hidroxilo para la oxidación del contaminante. Sin embargo, el sistema UV/H₂O₂ está condicionado por la adecuada concentración de peróxido, ya que un exceso del mismo puede ocasionar efectos inhibitorios al reaccionar éste con los propios radicales hidroxilo. Este es un efecto muy común en las diversas tecnologías de oxidación y está habitualmente referenciado en la bibliografía. Otra contrapartida del sistema UV/H₂O₂ es el peróxido remanente, que en ocasiones puede dar lugar a problemas ambientales debido a su toxicidad. Finalmente, recientes trabajos (Dotson, 2010) sugieren que el sistema UV/H₂O₂ puede generar una mayor cantidad de trihalometanos que el sistema UV.

Por tanto, en ocasiones en que la matriz contaminante sea susceptible de ser tratada adecuadamente mediante fotólisis, bien sea porque se encuentre a bajas concentraciones o porque el contaminante sea refractario a los radicales hidroxilo, la aplicación del UV se convierte en la opción más aconsejable desde el punto de vista económico y ambiental.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

5.1.1.2 Fotólisis del agua con UV a vacío.

Esta tecnología se basa en la irradiación del agua a longitudes de onda menores a 190 nm. Se utilizan por lo general lámparas de xenón, siendo además un sistema que no requiere de aditivaciones externas.

A través de la fotólisis del agua se logran in-situ radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno (reacción 5.2). En presencia de oxígeno se pueden lograr también los radicales superhidroxilo y perhidroxilo, ambos con un relativo poder oxidante, por lo que es aconsejable el aporte de oxígeno a la reacción.



Si bien esta tecnología se encuentra en una fase todavía incipiente, se han desarrollado ya trabajos que apuntan a muy buenos resultados en relación a la oxidación parcial e incluso mineralización de contaminantes persistentes. López (2000) logra con longitudes de onda de 185 y 172 nm niveles de oxidación similares a los logrados con el UV/H₂O₂ en la oxidación del ácido 4-cloro-3,5-dinitrobenzoico (CDNBA), un intermedio de oxidación de nitrotoluenos. En ambos procesos, para concentraciones del orden de 10⁻⁴ M de contaminante se logra un grado considerable de mineralización. El autor concluye que si bien el UV a vacío consume mayor energía que la fotólisis de peróxido, la tecnología de vacío confiere ventajas como la ausencia de aditivos (peróxido) que pueden dar lugar a reacciones competitivas con los radicales hidroxilo. Además, en el caso del UV a vacío la radiación es absorbida por el agua, con lo que se evitan posibles pérdidas o ineficiencias en el consumo de radiación ultravioleta por un diseño erróneo del reactor o por la absorción competitiva de la luz por los subproductos de oxidación u otras sustancias presentes en la matriz.

Al-Momani (2002) en la oxidación de diferentes tintas identificó ventajas comparativas entre la fotólisis directa y la fotólisis a vacío a favor de esta última. El autor determinó que la oxidación tanto de disoluciones sintéticas (con una concentración de 100 mg L⁻¹) como a muestras de un efluente industrial de tintado se logra un aumento considerable de la biodegradabilidad de las muestras tratadas, con valores cercanos a DBO₅/DQO=0,4, es decir, susceptibles de continuar la oxidación en un tratamiento biológico convencional.

5.1.1.3 UV/ O₃.

El alto poder oxidante (2,07 V) del ozono permite su utilización en el tratamiento y desinfección de agua. Es una alternativa muy recomendable en sustitución de los procesos de desinfección por cloración, ya que la ozonización no genera trihalometanos ni especies cloradas.

El ozono puede reaccionar directamente con el contaminante orgánico (reacción 5.3) o bien puede generar radicales hidroxilo a partir del agua, reacción 5.4. La primera reacción es mucho más lenta ($k=100 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que la segunda ($k=10^8\text{--}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Litter, 2010).



Una de las principales ventajas de la ozonización es que el ozono remanente se descompone en agua y oxígeno, no confiriendo una toxicidad adicional a las muestras tratadas. Las desventajas radican en el elevado coste de la generación in-situ del ozono, así como de las necesarias precauciones en su manejo. Además, es un sistema que requiere de unas buenas condiciones de aireación y contacto debido a las dificultades relativas a la transferencia de materia del ozono gas en el medio acuoso a tratar.

Son muchos los procesos basados en el ozono que se utilizan a nivel comercial, en muchos casos combinándolo con otras tecnologías de oxidación avanzada para mejorar su efectividad. Son de gran interés en ese sentido las tecnologías UV/O₃ y UV/O₃/TiO₂.

El proceso UV/O₃ genera peróxido de hidrógeno por la propia reacción con el agua en disolución.



El peróxido producido genera radicales hidroxilo por su fotólisis, y además la reacción entre el ozono y el peróxido (reacción 5.6) es también una fuente de radicales.



Generalmente la longitud de onda utilizada se encuentra en el rango del UV-B, es decir entre 280–315 nm. Si se utilizan longitudes de onda menores el proceso aumenta considerablemente su eficacia. Por ejemplo a 254 nm, una de las longitudes de onda más comunes, la absorbancia molar y rendimiento fotolítico del ozono ($\epsilon_{\text{O}_3}=3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\phi_{\text{O}_3}=0,64 \text{ mol Einstein}^{-1}$ respectivamente) son mayores que las del peróxido ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}=19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}=0,5 \text{ mol Einstein}^{-1}$). Consecuentemente la fotólisis del ozono se constituye como una fuente adicional de generación de radicales.

Son numerosos los autores que han logrado resultados satisfactorios con la tecnología UV/O₃ para una gran variedad de contaminantes. Por citar sólo algunos trabajos caben destacar el desarrollado por Latifoglu (2003) sobre nitrobencenos en una matriz con presencia de ácidos húmicos simulando un efluente real o el desarrollado por Beltrán (1999) sobre un efluente proveniente de la producción de aceite de oliva. En el caso específico de los surfactantes es muy interesante el trabajo de oxidación de LAS en baja carga (84 mg L⁻¹) llevado a cabo por Matsuo (1997).

Además de la combinación del ozono y la radiación ultravioleta, existen otros ejemplos de combinaciones entre las que se encuentran la adición de diferentes catalizadores, desde Fe²⁺ a óxidos de titanio. En el caso de la tecnología UV/O₃ también se ha desarrollado un ámbito de trabajo en el que se utiliza la luz solar en lugar de radiación ultravioleta. A pesar del reducido porcentaje de UV en la luz solar los resultados obtenidos apuntan a una tecnología eficaz, logrando buenos resultados en la eliminación de contaminante con unos reducidos costes de operación, constituyéndose por tanto en una tecnología energética y ambientalmente sostenible.

Existen otro tipo de tecnologías fotolíticas como la combinación del UV con distintos compuestos como el hierro cerovalente (Fe⁰), el periodato o el persulfato (K₂S₂O₈). Estos procesos son muy incipientes y requieren de mayores estudios.

Es interesante en cualquier caso el trabajo de Méndez-Díaz (2010) en la oxidación de disoluciones sintéticas de LAS con la combinación UV/K₂S₂O₈. El autor constata una mayor eliminación de contaminante con esta tecnología en comparación con el sistema

UV/H₂O₂, a pesar de que la reactividad es mayor entre los radicales hidroxilo y el LAS. Esto es debido a que el sistema UV/K₂S₂O₈ genera radicales hidroxilo además de los radicales sulfato (SO₄^{•-}). En cualquier caso el coste del reactivo K₂S₂O₈ es ostensiblemente superior (30–35 \$/kg) al del peróxido (0,6–1,3 \$/kg), lo que hace que esta tecnología sea todavía económicamente inviable.

Con un mayor desarrollo que las anteriores desde el punto de vista científico así como desde su aplicación real a nivel industrial se encuentran los procesos fotocatalíticos. Éstos son una acertada combinación de irradiación ultravioleta y catalizadores. Esta tecnología se analizará en el apartado 5.1.3 de este mismo capítulo.

Una vez descritos en este apartado la gran mayoría de sistemas fotoquímicos puede decirse que son en general sistemas eficientes en el tratamiento de aguas, con ventajas y desventajas derivadas de las características propias de cada uno de los sistemas.

A nivel general, puede decirse que entre las **ventajas de los sistemas fotolíticos** se encuentra la posibilidad de degradar contaminantes con la sola aplicación de la fotólisis (UV), utilizando equipos convencionales, lo que implica una considerable reducción de costes. La independencia de trabajar a un determinado valor de pH ofrece también ventajas respecto a procesos como el Fenton o el ozono. Cabe destacar además que los procesos fotolíticos han sido ampliamente estudiados y que existen por tanto numerosas referencias bibliográficas de sustancias y procesos. Además se han desarrollado un buen número de patentes comerciales de probada eficacia. Existe además la posibilidad de combinar estos procesos con casi la totalidad del resto de tecnologías de oxidación avanzada, dando lugar a tecnologías como el sistema foto-Fenton, las combinaciones con ozono o un ámbito de trabajo con entidad propia como es la fotocatalisis. Finalmente debe apuntarse como uno de los retos de futuro en el ámbito de la fotólisis la oportunidad que ofrece el uso de la luz solar, una tecnología ambiental y económicamente sostenible y de gran potencial para los países menos desarrollados.

Entre las mayores **desventajas** o más bien aspectos determinantes de las tecnologías fotolíticas, además del potencial coste de determinadas lámparas y equipos, es la necesidad de desarrollar un adecuado diseño del reactor. El poco rango o incidencia de la luz ultravioleta en el fluido hace que aspectos de diseño e hidrodinámicos deban ser optimizados al máximo.

En ese sentido, es fundamental tener en cuenta que efluentes con alta suspensión de sólidos, turbidez o con presencia de sustancias de alta absortividad hacen disminuir la eficiencia fotolítica.

En los siguientes puntos se analizarán dos de los ámbitos con un mayor potencial de las tecnologías fotolíticas, por un lado la integración de estos procesos con los sistemas biológicos (apartado 5.1.2) y por otro lado las tendencias más emergentes en este tipo de tecnologías fotolíticas como son la utilización de la luz solar o la fotocatalisis (apartado 5.1.3).

5.1.2 Integración con el tratamiento biológico.

En las últimas décadas las tecnologías de oxidación avanzada se han establecido como una alternativa real en el tratamiento de efluentes industriales. Estos efluentes pueden ser de naturaleza biodegradable o no biodegradable, en función del sistema productivo de origen. Industrias de producción de fármacos, pesticidas o surfactantes generan vertidos de muy baja o nula biodegradabilidad.

A diferencia de los efluentes industriales, las aguas residuales de origen municipal son biodegradables en la mayoría de los casos, por lo que pueden ser tratadas mediante **procesos biológicos convencionales** en estaciones depuradoras (EDAR). Este tipo de procesos, bien sean aerobios o anaerobios, ofrecen los menores costes de operación en el tratamiento de aguas, casi la mitad de lo que supondría su tratamiento mediante oxidación química (Raj, 2005). Marco (1997) ofrece un análisis de costes más detallado, estimando los costes de inversión en un sistema biológico entre 5 y 20 veces menores que uno de oxidación química, mientras que los costes de tratamiento tienen una diferencia de entre 3 y 10 veces a favor del biológico, siempre en función de la tecnología de oxidación avanzada elegida. Fatta-Kassinos (2010) es más optimista en cuanto a los costes del tratamiento biológico, estimándolos entre 1 y 5 euros por metro cúbico en el caso de oxidar efluentes de alta carga tóxica.

Otra de las ventajas de los procesos biológicos convencionales es la posibilidad de tratar grandes volúmenes, a diferencia de la oxidación avanzada, más enfocada a caudales medios (Litter, 2005).

Las principales desventajas de los procesos biológicos convencionales son los altos tiempos de retención y la imposibilidad de tratar efluentes con una cierta toxicidad, lo que implica en ocasiones que estos compuestos no tratados se viertan de manera directa al medio natural. Este puede ser el caso de depuradoras que reciben efluentes de naturaleza industrial, en cuyo caso la fracción no biodegradable no podría ser adecuadamente tratada (Ried, 2006). Además la potencial toxicidad de ese efluente industrial podría afectar al funcionamiento del proceso biológico, al ser éste un proceso sensible a variaciones en el pH, a la alcalinidad y muy significativamente a la toxicidad que pudieran conferir ciertas sustancias (Tabrizi, 2004).

Es en el tratamiento de efluentes refractarios o de alta toxicidad donde las **tecnologías de oxidación avanzada** se han postulado como una alternativa eficaz. Como se ha comentado en otros apartados de este trabajo, las diferentes tecnologías de oxidación avanzada son capaces de tratar con éxito casi todo el rango de contaminantes existentes. La alta capacidad oxidante de los radicales hidroxilo, junto con otras especies radicalarias de menor poder oxidante, hace que la oxidación avanzada sea a día de hoy la alternativa más eficaz en el tratamiento de efluentes industriales a pesar de sus altos costes de operación.

El elevado coste asociado a este tipo de procesos hace que no sea rentable fijar como objetivo la oxidación total (mineralización) del contaminante. Según los cálculos de Raj (2005) en un interesante trabajo teórico, serían necesarios 4 moles de peróxido por mol de carbono orgánico total (COT) para una mineralización completa.

Además, en algunas ocasiones los productos formados en las últimas etapas de oxidación, como por ejemplo los ácidos carboxílicos de cadena corta, son refractarios a una mayor oxidación. En ese caso sólo la aplicación de la oxidación biológica es efectiva (Comninellis, 2008). Además de ese caso particular, muchas etapas iniciales en la oxidación química de sustancias contaminantes pueden dar lugar a intermedios de oxidación con diferente toxicidad, que puede ser mayor o menor que la asociada al compuesto original.

Sólo cuando los compuestos intermedios de oxidación sean menos tóxicos que el original es posible una integración de la oxidación química como pretratamiento a un proceso biológico convencional. En un interesante trabajo sobre la integración entre los

sistemas fotolíticos y la oxidación biológica Sarria (2002) determina las **condiciones necesarias** para que el proceso integrado sea efectivo. Por un lado (i) se hace necesaria la eliminación del compuesto inicial recalcitrante, además de (ii) la eliminación o ausencia de intermedios inhibitorios o no biodegradables, y en su caso (iii) del peróxido residual. En ese trabajo se realizó una modelización de la integración de diferentes procesos de oxidación avanzada, incluyendo un foto-Fenton con luz solar y fotocatalisis, con sistemas biológicos en lecho fijo. En ese trabajo se destaca la importancia de realizar una cuantificación lo más efectiva posible de los parámetros químicos, biológicos y cinéticos de cara a optimizar los costes y para asegurar un adecuado funcionamiento de ambos procesos, el químico y el biológico.

Si bien la opción más común es la anteriormente planteada, es decir utilizar la tecnología de oxidación avanzada como un pretratamiento al sistema biológico convencional, Raj (2005) plantea otros **posibles escenarios**. Estas diferentes opciones están condicionadas por la naturaleza del compuesto a oxidar y por el objetivo perseguido.

El primer escenario hace referencia a un efluente muy poco o nada biodegradable. Si la eliminación de materia orgánica hasta el cumplimiento de los límites de vertido fuera posible sólo con la oxidación química, entonces sería factible y económicamente viable la aplicación de este proceso.

Un segundo escenario es el que se ha definido anteriormente como la opción más común, es decir, la integración de una oxidación avanzada seguida de un proceso biológico. En este caso el objetivo no es la eliminación total de la carga contaminante sino la oxidación a intermedios biodegradables. Por tanto la oxidación avanzada eliminaría la parte tóxica de la carga, es decir la parte de la materia orgánica que confiriese toxicidad al efluente. El resto, es decir la parte no tóxica sería eliminada en el tratamiento biológico con un menor coste. En este caso el autor estima en 1 mol de peróxido por mol de materia orgánica (en forma de COT) la relación óptima de trabajo.

Finalmente, el autor plantea un tercer escenario con un efluente inicial de carácter biodegradable. En este caso el orden sería el inverso, es decir, el proceso biológico se acoplaría a la oxidación química. El objetivo de esta segunda etapa sería la eliminación o afino de la carga orgánica que no haya podido ser tratada en la oxidación biológica. Para esta opción se estima una mayor utilización de

peróxido, unos 4 moles de peróxido por mol de COT a oxidar. La relación molar es mayor que en el escenario anterior ya que en este caso el objetivo de la etapa de oxidación sería la mineralización del contaminante y no la generación de intermedios menos tóxicos.

Tanto en una opción como en la otra, es decir, si se utiliza la oxidación química como pretratamiento o post-tratamiento de un sistema biológico, se hace necesario el cálculo y **modelización** de parámetros y modelos cinéticos. Sólo a partir de esa base es posible plantear alternativas eficaces para diferentes caudales, cargas y compuestos. En este sentido se considera de referencia el trabajo de Ollis (2001) en el que se proponen varios modelos cinéticos para la integración de sistemas. Estos modelos se componen de ecuaciones ya utilizadas en cada uno de los procesos, químico y biológico, por separado.

Otro de los aspectos sobre los que hay que prestar especial atención son los **parámetros de medida** de la biodegradabilidad y toxicidad (Ballesteros, 2010). Existen numerosos métodos más o menos estandarizados, como la respirometría o la medida de oxígeno en el caso de la biodegradabilidad. En este caso los resultados se ofrecen en la forma de DBO_5 o DBO_{st} . Ésta última en el caso de utilizar la respirometría de periodo corto. Esos términos hacen referencia al impacto de una sustancia sobre una población de lodos activos, cuantificada por el oxígeno consumido por ese cultivo en presencia de tóxicos. Si bien existen numerosos métodos estandarizados para el cálculo de esta medida, en la literatura se han encontrado numerosos ejemplos de adaptaciones en la metodología, en especial en lo referente al diseño y dimensionamiento del sistema o soporte del cultivo biológico. Así, existen trabajos en los que se utilizan sencillos aparatos de medida y otros en los que se han construido verdaderas simulaciones en pequeña y mediana escala de procesos biológicos.

En relación a la toxicidad, cabe decir que es un concepto que al igual que la biodegradabilidad no tiene una definición precisa. Por ello coexisten una multitud de técnicas de medición que pueden estar basadas en la respuesta de distintas especies, desde bacterias a otros microorganismos (Fernández-Alba, 2001). Las más comúnmente utilizadas son las que hacen uso de la bacteria *vibrio fischeri* o del invertebrado marino *daphnia magna*. Suelen ser por otra parte métodos normalizados y patentados, de un uso muy sencillo e instantáneo.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Volviendo a la integración de procesos, son varios los trabajos que pueden considerarse de referencia en el estudio de esta alternativa (Scott, 1995; Scott, 1996, Esplugas, 1997). Además de esos trabajos más teóricos existen en la literatura un amplio número de ejemplos para un amplio rango de contaminantes que evidencian la capacidad y probada potencialidad de esta opción.

Las áreas de mejora del sistema integrado son fácilmente identificables, pasando por una mayor y más exhaustiva modelización de los procesos y una identificación y normalización de los métodos de medida de los parámetros biológicos. Aún así, la integración de la oxidación avanzada con los procesos biológicos se está consolidando como una de las tendencias emergentes en el tratamiento de efluentes contaminados.

En la siguiente Tabla 5.2 se han recogido algunos ejemplos de integraciones entre el sistema UV/H₂O₂ y la fotólisis UV con un sistema biológico. Se han intentado compilar ejemplos de compuestos de naturaleza distinta, desde tintas a fenoles además de surfactantes. En la mayoría de los casos se trata de disoluciones sintéticas, pero en otros casos son ejemplos de efluentes industriales.

Como se ha comentado anteriormente, existe una gran variedad de procedimientos para la medida de la toxicidad y biodegradabilidad, por lo que para cada uno de los ejemplos se ha detallado la técnica utilizada.

Tabla 5.2. Ejemplos de integración del sistema UV/H₂O₂ y fotólisis UV y la oxidación biológica.

Referencia	Características del efluente	Resultados de oxidación avanzada	Biodegradabilidad/toxicidad
Olmez-Hanci, 2010	Disoluciones sintéticas de dietil ftalato (DEP). Concentración inicial de 100 mg L ⁻¹ .	UV/H ₂ O ₂ con una lámpara de 40W de Hg a baja presión, $I_0=1,6 \cdot 10^{-5}$ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ y L=4,31 cm. Con la utilización de 40 mM de peróxido y 90 minutos de reacción, se logran eliminaciones del 100% de DEP y del 80% de COT.	Metodología utilizada: inhibición de lodos activos a partir de la prueba ISO 8192. Resultados: las muestras tratadas muestran mayor toxicidad que las muestras sin tratar, por lo que sería aconsejable una mineralización con el sistema UV/H ₂ O ₂ en lugar de una integración con un sistema biológico.
Lopez-Peñalver, 2010	Disoluciones sintéticas de tres antibióticos: tetraciclino (TC, C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ ·HCl), oxitetraciclino y clorotetraciclino. Concentraciones iniciales en un rango de 10 a 100 mg L ⁻¹ .	UV/H ₂ O ₂ con una lámpara de 15W de Hg a baja presión. Se han utilizado concentraciones de H ₂ O ₂ en el rango de 2 · 10 ⁻⁵ y 2 · 10 ⁻³ M. A esa última concentración de peróxido el TC (100 mg L ⁻¹) se degrada en 40 minutos.	Metodología utilizada: test estandarizado de luminiscencia de las bacterias <i>vibrio fischeri</i> . Resultados: la toxicidad de las muestras tratadas aumenta en general debido a los intermedios de oxidación. Sólo a partir de un determinado tiempo de reacción, cuando el COT decrece, la toxicidad decrece también.
Christensen, 2009	Disoluciones sintéticas de diclorodietileter. Concentraciones iniciales en el rango de 100/500 y 300/1500 mg L ⁻¹ de COT y DQO respectivamente.	UV/H ₂ O ₂ a baja presión a 254 nm, $I_0=5,37 \cdot 10^{-6}$ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ . Se logran a tiempos de reacción de una hora, reducciones de entre el 75% y el 100% del COT y DQO inicial. Se elimina el peróxido residual con la enzima catalasa.	Metodología utilizada: seis reactores <i>batch</i> secuenciales con un tiempo de retención 15 días, midiendo el COT y la DQO final. Resultados: tras un período de aclimatación de unos 8-9 días, se logra reducir cerca del 90% de los subproductos de oxidación, aumentando la biodegradabilidad.

Referencia	Características del efluente	Resultados de oxidación avanzada	Biodegradabilidad/toxicidad
Arslan-Alaton, 2007	Efluente real de una industria textil. 1000 mg L ⁻¹ de DQO de una mezcla de surfactantes no-iónicos y aniónicos.	UV/H ₂ O ₂ de 40W a 254 nm, $I_0=1,6 \cdot 10^{-5}$ Einstein L ⁻¹ s ⁻¹ y L=4,31 cm. A tiempos de reacción de 90 minutos, pH=10 y [H ₂ O ₂]=60 mM se logran una eliminación del 50% de la DQO inicial.	Metodología utilizada: dos reactores biológicos con tiempos de retención de 15 días. Mediciones de DQO al final del periodo. Resultados: disminución de la DQO debajo de los estándares turcos de vertido, 200 mg L ⁻¹ .
Primo, 2007	Disolución sintética de 1000 mg L ⁻¹ de fenol.	UV/H ₂ O ₂ con una lámpara de 150W a media presión, 200-450 nm, $I_0=8,8 \cdot 10^{-5}$ Einstein s ⁻¹ . Se logra una relación molar óptima de peróxido a fenol de R=100 ([H ₂ O ₂] ₀ =1,0 M).	Metodología utilizada: toxicidad (TU) a través la bacteria <i>photobacterium phosphoreum</i> (ISO 11348-3). No se elimina el peróxido remanente para la medida de la toxicidad. Resultados: el autor logra determinar la relación empírica entre la toxicidad y el COT remanente de la oxidación. Ésta depende de la concentración de peróxido, es decir, del grado de oxidación.
Mahvi, 2007	Disolución sintética de 100 mg L ⁻¹ de fenol.	UV con una lámpara de 400W a media presión, 200-800 nm. $I_0=90 \mu\text{W cm}^{-2}$, L=7 cm. Después de 5 horas de fotólisis a pH=3 queda remanente un 5% del fenol inicial.	Metodología utilizada: test <i>daphnia magna</i> según el Standard Methods, APHA, 1995 (LC_{50}). Resultados: el efluente tratado es 2,18 veces menos tóxico.
Mehrvar, 2005	Disolución sintética de 100 mg L ⁻¹ de LAS (alquilbencensulfonato lineal).	UV/H ₂ O ₂ con seis lámparas de 40W a baja presión, 254 nm. Con 720 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ y 1,5 horas de tratamiento se logra disminuir un 90 la concentración inicial de LAS.	Metodología utilizada: DBO ₅ /DQO, oxígeno disuelto en una inoculación de 5 días en relación a la DQO. Resultados: se logra mejorar la biodegradabilidad con el pretratamiento UV/H ₂ O ₂ . Esta mejora es proporcional al tiempo de tratamiento.

(*) I_0 = intensidad de radiación incidente, L= radio efectivo.

5.1.3 Utilización de la luz solar, fotocatalisis y otros nuevos desarrollos fotolíticos.

Unas de las tecnologías fotolíticas que mayores desarrollos están experimentando son las que sustituyen las lámparas UV u ozono por la irradiación con luz solar, es decir, a longitudes de onda mayores de 300 nm. En especial ha habido un amplio desarrollo en la aplicación de la luz solar al sistema foto-Fenton (Klamerth, 2010) y muy significativamente en la combinación de éste con catalizadores (Blanco, 2007).

A diferencia de los procesos solares térmicos, que aprovechan todo el rango de longitud de onda para alcanzar una determinada temperatura, **los procesos fotocatalíticos solares** utilizan los fotones en la banda de mayor energía (por debajo de los 600 nm). En cualquier caso las instalaciones para este tipo de procesos son comunes a los térmicos. La base científica de la fotocatalisis se basa es la activación de una serie de catalizadores (TiO_2 , Fe_2O_3 , ...) que absorben a una longitud de onda menor que 400 nm para generar radicales hidroxilo en presencia de oxígeno en el medio acuoso.

Son numerosas las ventajas de estas tecnologías, entre otras que operan a temperatura y presión ambientales, la posibilidad de lograr una mineralización completa de los contaminantes, que el oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera, que los catalizadores utilizados son baratos y pueden ser recuperados, y finalmente, que la energía necesaria proviene del sol, con lo cual es un sistema energética y ambientalmente sostenible (Malato, 2009).

Como referente de este tipo de procesos solares se encuentra el equipo de investigadores e investigadoras de la Plataforma Solar de Almería (PSA), que han desarrollado ampliamente esta tecnología, en especial en su combinación con la oxidación biológica. Este grupo ha llevado a cabo un buen número de investigaciones y desarrollado algunas patentes, en el marco de proyectos europeos de referencia. Son de gran interés los trabajos que han desarrollado en la eliminación de pesticidas (Malato, 2000; Malato, 2007, Oller, 2007), que son uno de los contaminantes con mayor impacto en esa zona geográfica por la primacía del sector agrícola intensivo. Son significativos también los últimos trabajos desarrollados por la PSA en el tratamiento de aguas industriales de la industria farmacéutica, obteniendo buenos resultados en la utilización de la combinación de sistemas biológicos y foto-Fenton solar (Sirtori, 2009).

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Además de la oxidación avanzada uno de los potenciales usos de la fotocatalisis solar es la desinfección. Los tratamientos habituales pasan por la cloración, la ozonización o la irradiación UV, si bien cada una de estas tecnologías tiene algunas desventajas asociadas, en especial la posible generación de compuestos tóxicos. En ese sentido la utilización de la fotocatalisis solar puede ser una posible alternativa a esos procesos.

Con la misma base científica, es decir mediante la excitación directa de un semiconductor pero con la utilización de la luz UV en lugar de la solar, la **fotocatalisis heterogénea** es también una de las tecnologías de oxidación avanzada con un mayor desarrollo en las últimas décadas. Recientemente se están estudiando con éxito las combinaciones entre la fotocatalisis y otro tipo de procesos como las microondas, los ultrasonidos o el foto-Fenton (Augugliaro, 2006). También se ha estudiado ampliamente la integración de la fotocatalisis con otros procesos como la oxidación biológica o los reactores de membrana.

En general son procesos muy competitivos económicamente ya que la mayoría de los catalizadores se excitan en la franja de luz de no muy alta energía, es decir por debajo de los 310 nm. Entre los catalizadores más utilizados cabe destacar el TiO_2 , muy estable y capaz de trabajar por tanto en un amplio rango de pH, además de absorber en el UV cercano (UV-A). Si bien el rendimiento cuántico suele ser bajo, los rendimientos generales en términos de conversión química suelen ser muy altos, siendo por tanto procesos muy eficaces (Domenech, 2004).

Sin embargo, este tipo de tecnologías fotocatalíticas necesitan de un buen diseño del reactor para optimizar al máximo el rendimiento de los catalizadores, que en ocasiones se encuentran en lecho fijo. En comparación con las reacciones químicas, las reacciones catalíticas tienen una menor velocidad por lo que suele ser necesaria la adición de grandes cantidades de catalizadores para lograr resultados significativos (USEPA, 1998).

En el caso concreto de los LAS son varios los trabajos que han aplicado la fotocatalisis en la oxidación de disoluciones en alta carga. Cuzzola (2002, 2004) llega a tratar 1 g L^{-1} de LAS mediante foto-Fenton solar con catalizadores $\text{Fe}^{2+}/\text{SiO}_2$. Zhang (2003) utiliza también la luz solar, en este caso utilizando TiO_2 y logrando buenos resultados de oxidación a concentraciones de LAS algo menores las tratadas por la autora anterior.

En relación a las nuevas tendencias y tecnologías fotocatalíticas cabe destacar el trabajo de Vilhunen (2010) en el que se hace una

compilación de los **recientes desarrollos fotoquímicos**. Uno de los argumentos más sólidos que maneja el autor para contextualizar el continuo desarrollo de nuevas tecnologías es por un lado el alto coste de los procesos fotoquímicos y por otro lado la necesidad de encontrar alternativas a las lámparas de mercurio, en especial debido a las consideraciones medioambientales. En este sentido el autor destaca varias alternativas, entre ellas las lámparas UV pulsadas (*pulsed*). Esta tecnología se basa en la excitación de un gas como el xenón o el kriptón en una celda o en la superficie de la muestra a tratar, produciendo una gran energía policromática. Se ha demostrado que este tipo de lámparas tienen mejores resultados germicidas que las de mercurio de baja y media presión.

El autor menciona también otras tecnologías que han sido probadas a nivel experimental como las lámparas UV excímeras, que emiten a muy bajas longitudes de onda y forman los radicales hidroxilo directamente del agua. Otra tecnología emergente es la radiación UV generada a partir de diodos LED. Los LED son semiconductores que emiten luz en forma de electroluminiscencia. Pueden además emitir a una longitud de onda determinada, habiéndose utilizado a nivel experimental a 210 nm.

5.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL SISTEMA UV/H₂O₂.

En este primer apartado se analizará el efecto de tres variables de operación, el pH, la adición de oxidante y la influencia de la concentración inicial de LAS. Los parámetros de resultados, es decir de seguimiento, han sido la oxidación (eliminación) de LAS y la utilización de peróxido. Se han cuantificado además las constantes cinéticas de eliminación de LAS, en un ajuste a una constante cinética de pseudo-primer orden. Estos datos serán puramente referenciales ya que como se ha comentado anteriormente en el apartado 5.3 se hace un análisis cinético más exhaustivo basado en modelos fotolíticos.

Como se ha explicado en el capítulo dedicado a los fundamentos metodológicos, el sistema UV/H₂O₂ opera a través de la generación

in-situ de radicales hidroxilo a través de la irradiación con radiación ultravioleta sobre disoluciones que contienen una mezcla del contaminante con el oxidante, peróxido de hidrógeno en este caso.

En este caso como sistema de reacción se ha utilizado un sistema discontinuo compuesto por un reactor anular cilíndrico de doble pared, con una lámpara UV monocromática en su interior por el que se recircula continuamente la mezcla a tratar desde un tanque de alimentación/homogenización. La descripción técnica del reactor y del modo operacional está recogida en el capítulo de metodología. En cualquier caso es reseñable que la lámpara utilizada tiene una potencia de 19W y emite a 254 nm, la longitud de onda óptima para la generación de radicales hidroxilo a partir del peróxido.

5.2.1 Efecto del pH.

En estudio de esta variable se ha realizado sobre disoluciones con una concentración inicial de 2500 mg L⁻¹ de LAS, utilizando diferentes relaciones molares de peróxido a LAS y realizando ensayos en el intervalo de pH comprendido entre 2,2 y 7. Se ha tomado como punto de partida del rango de pH el valor de 2,2 ya que es el valor natural de la disolución de LAS a esa concentración.

Todos los experimentos se han realizado manteniendo constante el pH a lo largo de la reacción, para lo que se han utilizado tampones y se ha adicionado puntualmente NaOH cuando era necesario.

Para cada valor de pH se han realizado experimentos variando la adición de peróxido, es decir utilizando distintas relaciones molares de peróxido a LAS (R). El rango de peróxido adicionado para cada valor de pH ha variado desde un R=0 (fotólisis directa) a un máximo de R=40, pasando por R=2, 5, 10 y 20. Estos valores se encuentran siempre por debajo del valor estequiométrico para la oxidación completa de LAS, que es de un R=50. En todos los experimentos el tiempo de reacción ha sido de 60 minutos.

En la Tabla 5.3 se recogen los resultados de los experimentos realizados a varios valores de pH. Todos los valores fueron mantenidos constantes a lo largo de la reacción, excepto en los realizados a pH=2,2.

En la tabla, además de las eliminaciones totales de LAS y peróxido a tiempos finales de reacción y la constante de pseudo-primer orden, se han recogido las dos eficacias ya definidas en el capítulo anterior. Por un lado la eficacia de utilización del peróxido (η), que hace referencia al grado de LAS eliminado por peróxido utilizado y que se cuantifica como el porcentaje de contaminante eliminado por porcentaje de peróxido utilizado. Por otro lado se ha cuantificado la eficacia de utilización de oxidante por peróxido adicionado (ϵ), es decir los gramos de LAS eliminado por gramo de peróxido inicialmente adicionado.

Como se recoge en la tabla, los resultados obtenidos mediante fotólisis directa, es decir, con la irradiación de la disolución en ausencia de peróxido ($R=0$), son muy poco significativos, con eliminaciones de LAS inicial entre el 6,09% a pH=2,2 y 12,16% a pH=3. Los resultados son muy similares, con eliminaciones de LAS muy bajas, al resto de valores de pH. Puede decirse por tanto que el efecto del pH es poco significativo en ausencia de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5.3. Experimentos realizados a diferentes pH y relaciones molares peróxido a LAS ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, tiempo de reacción de 60 minutos).

pH=2,2

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	6,09	-	-	-	0,0010
2	34,88	18,93	1,84	1,63	0,0078
5	39,76	10,88	3,65	0,74	0,0091
10	35,93	15,29	2,35	0,34	0,0081
20	38,06	5,23	7,28	0,18	0,0086
40	51,51	7,12	7,23	0,12	0,0132

pH=3

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	12,16	-	-	-	0,0021
2	27,03	14,49	1,87	1,26	0,0056
5	36,48	11,65	3,13	0,68	0,0081
10	46,37	6,72	6,90	0,43	0,0119
20	52,89	10,74	4,92	0,25	0,0142
40	54,18	10,37	5,22	0,13	0,0140

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

pH=5

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	7,93	-	-	-	0,0010
2	26,74	10,92	2,45	1,25	0,0063
5	28,34	9,15	3,10	0,53	0,0058
10	41,57	5,97	6,96	0,39	0,0097
20	38,83	7,3	5,32	0,18	0,0089
40	45,54	14,77	3,08	0,11	0,0107

pH=7

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	11,69	-	-	-	0,0024
2	23,3	13,55	1,72	1,09	0,0045
5	31,45	11,33	2,78	0,59	0,0067
10	41,75	11,13	3,75	0,39	0,0096
20	38,37	7,96	4,82	0,18	0,0077
40	37,62	6,01	6,26	0,09	0,0156

(*) $\eta = (\% \text{ LAS eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$

$\epsilon = (\text{g LAS eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

Para cada valor de pH se han estudiado relaciones molares de peróxido a LAS en el rango de R=2 y R=40. Los resultados obtenidos confirman la tendencia natural de un aumento de la oxidación de LAS al aumentar la cantidad de oxidante adicionada en el sistema.

Si bien esto ocurre de manera general, en la siguiente Figura 5.1, donde están representados los valores finales de oxidación respecto a cada pH y para cada una de las relaciones molares estudiadas, pueden apreciarse dos tendencias algo diferenciadas.

Por un lado en los experimentos realizados a relaciones molares bajas (R=2 y R=5) se aprecia una mayor oxidación a un valor de pH=2,2. Al aumentar el valor de pH la oxidación tiende a ser ligeramente menor.

Por el contrario, a valores de R altos (R=10, R=20 y R=40), se observa más claramente un máximo de oxidación de LAS a un pH=3.

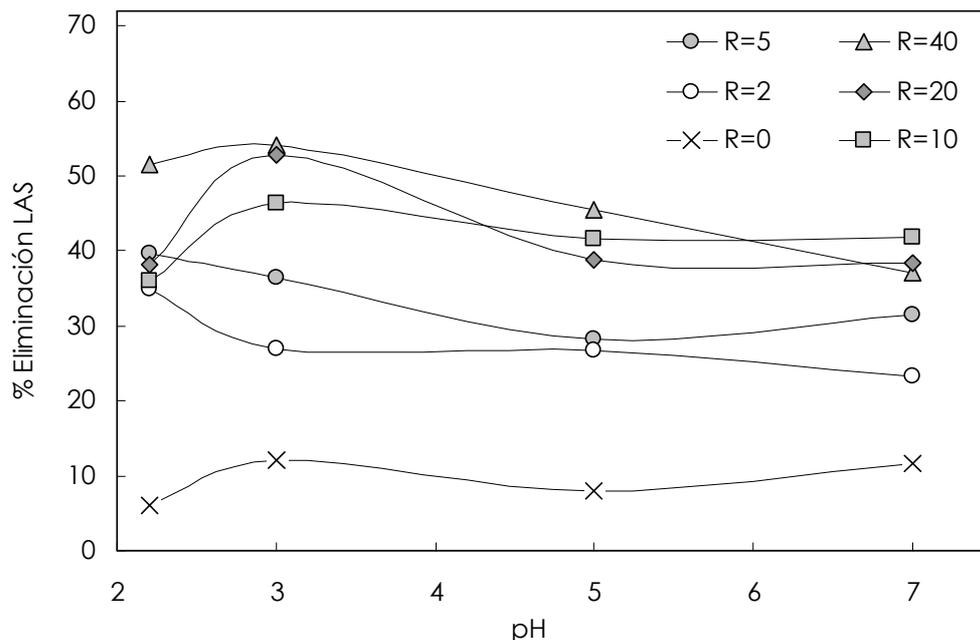


Figura 5.1. Eliminación de LAS en función del pH para diferentes relaciones molares ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, tiempo de reacción de 60 minutos).

En cualquier caso, de la figura anterior puede deducirse que a grandes rasgos las diferencias entre unos valores de pH y otros no son muy significativas. En la Figura 5.2 –que representa una cinética de oxidación de LAS para diferentes valores de pH a una $R=40$ – se constata que efectivamente los valores ácidos ($\text{pH}=2,2$ y $\text{pH}=3$) ofrecen mejores resultados, aunque puede observarse en la misma figura que esta mejora no es relevante.

Si bien De Laat (1994) indica que la eficiencia del sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ no se ve afectada por el pH a valores por debajo de $\text{pH}=8$, los resultados obtenidos en este trabajo sugieren trabajar en un entorno preferentemente ácido, en consonancia con las recomendaciones de Gogate (2004) en su análisis de las mejores condiciones operacionales para diferentes tecnologías de oxidación avanzada. Otros autores han obtenido mejores resultados de oxidación $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ a $\text{pH}=3$ respecto a otros valores. Es el caso de Azbar (2004) en el tratamiento de efluentes industriales de tintado o Schrank (2005) en el efluente de una tenería (curtiduría), por citar algunos ejemplos.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

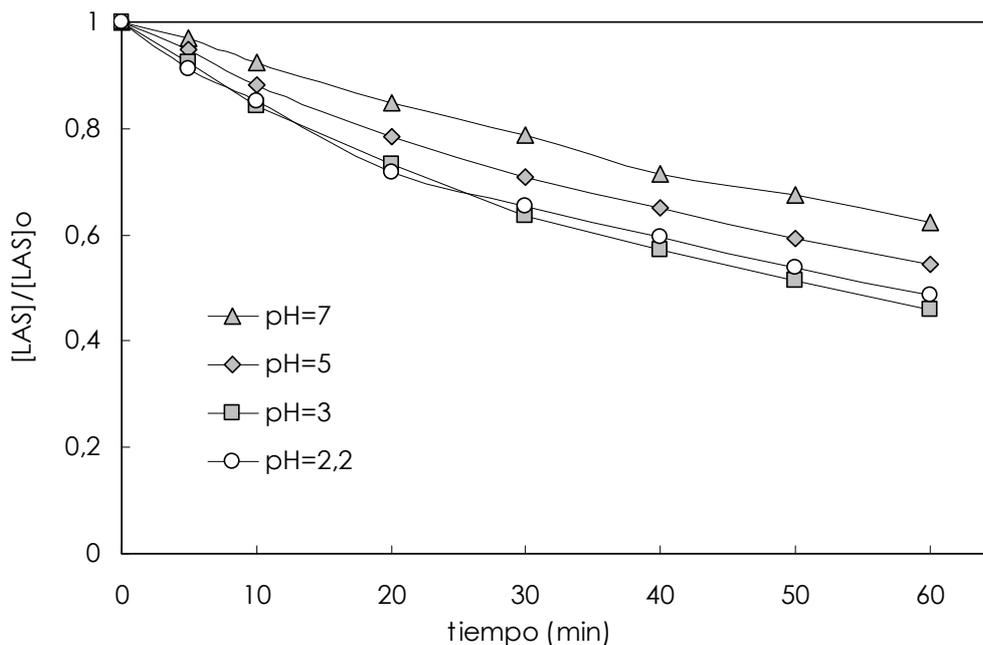


Figura 5.2. Cinética de eliminación de LAS para diferentes valores de pH ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, $R=40$).

En cuanto a la **eliminación de peróxido**, es decir a la utilización de oxidante, puede decirse que en general para cada valor de pH la utilización de peróxido desciende ligeramente con la cantidad adicionada. Así por ejemplo, a un pH=2,2 apenas reacciona un 11% del peróxido utilizando una relación molar de $R=5$, porcentaje que desciende a un escaso 7% cuando se utiliza una relación máxima de $R=40$.

Si bien pudiera parecer que la utilización de peróxido disminuye con la R esto es realmente lo contrario, ya que a medida que aumenta la relación molar (R) cuantitativamente se está adicionando una cantidad cada vez mayor de peróxido. Por tanto, aunque el porcentaje de utilización de peróxido descienda ligeramente con la relación molar, como se ha visto en la Tabla 5.3 o en el ejemplo anterior, en realidad la cantidad neta de peróxido utilizado aumenta con la cantidad de peróxido adicionado (R).

Cada compuesto tiene una absorptividad molar específica, cuantificada como la radiación UV absorbida por mol de compuesto a una longitud de onda determinada. A 254 nm la absorptividad del peróxido ($\epsilon_{H_2O_2}=19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) está ampliamente referenciada en la bibliografía y la del LAS se ha calculado experimentalmente, con un valor de $\epsilon_{LAS}=425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ver capítulo 3 relativo a la metodología).

A pesar de la gran diferencia entre la absorptividad del peróxido respecto a la del LAS, la cantidad cada vez mayor de peróxido presente en el sistema hace que éste sea capaz de absorber competitivamente con el LAS cada vez una mayor cantidad de luz UV. Por tanto, la irradiación de una cada vez mayor cantidad de peróxido produce una mayor generación de radicales hidroxilo, lo que a su vez se traduce en una mayor oxidación de LAS.

En este sentido, al utilizar cada vez menos porcentaje de oxidante y lograr una cada vez más oxidación de LAS, la eficacia η , que relaciona la oxidación de LAS con la utilización de peróxido, aumenta con la relación molar, tal como se recoge en la anterior Tabla 5.3.

Por el contrario, si se tiene en cuenta el peróxido adicionado en lugar del consumido, es decir la eficacia ε , en la Figura 5.3 se representa la disminución de ésta con la relación molar. Para cualquier pH la eficacia desciende considerablemente desde unos valores que pueden considerarse como muy positivos a $R=2$ (1,6 gramos de LAS eliminados por gramo de peróxido adicionado en el caso de un $\text{pH}=2,2$) hasta unos escasos 0,12 gramos de LAS por gramo de peróxido a un $R=40$.

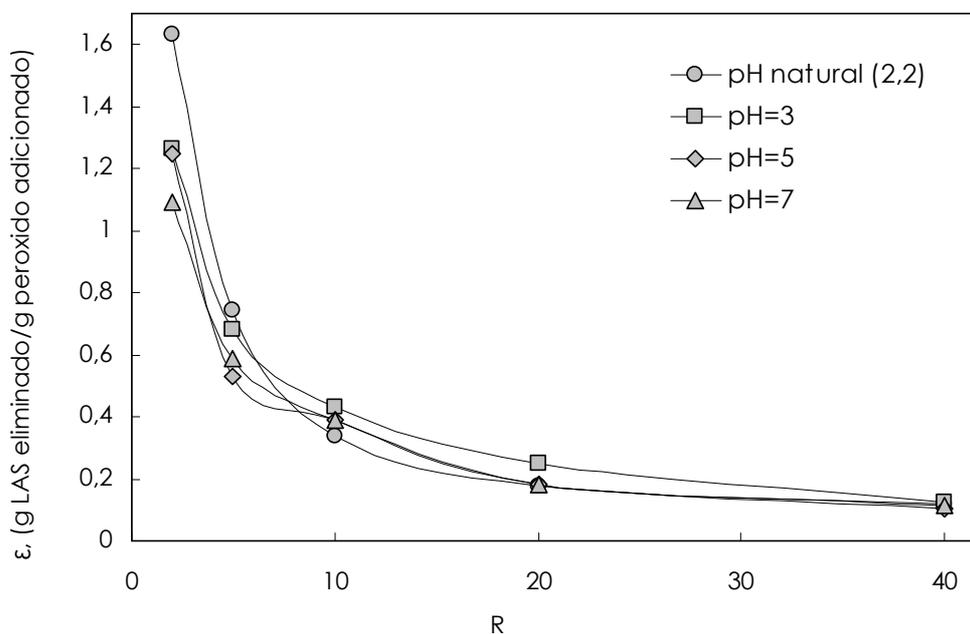


Figura 5.3. Eficacia de utilización de oxidante en función de la relación molar para diferentes valores de pH ($[\text{LAS}]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, tiempo de reacción de 60 minutos).

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Las tendencias y valores de las eficacias a los cuatro pH estudiados son muy similares unas a otras, ya que como se ha indicado anteriormente el pH es una variable con poca influencia en la oxidación de LAS. En cualquier caso se aprecia claramente que a relaciones molares bajas se consigue una mayor eficiencia en la utilización de peróxido a valores de pH ácidos (pH=2,2 y 3). Esto puede ser debido a que a esos valores el LAS no está totalmente dissociado. A relaciones molares altas, a partir de un R=10, ese efecto se ve solapado por el alto potencial de oxidación de los radicales hidroxilo.

En cuanto a los **aspectos cinéticos** puede decirse en base a las constantes de pseudo-primer orden recogidas en la tabla anterior que la velocidad de reacción aumenta con la adición de peróxido. Este incremento es muy similar para los cuatro valores de pH estudiados, si bien no es un aumento tan significativo como para justificar la utilización de altas concentraciones de peróxido. Tomando por ejemplo el pH=3, la constante de oxidación aumenta de $k=0,0056 \text{ min}^{-1}$ a $k=0,0140 \text{ min}^{-1}$ al pasar de un R=2 a un R=40, siendo éstos los valores mínimos y máximos de R. Es decir la constante cinética apenas aumenta 2,5 veces al incrementar 20 veces la cantidad de peróxido adicionada. En el resto de valores de pH la relación de la constante de pseudo-primer orden lograda a R=40 con respecto a la de un R=2 son de un orden parecido, $k_{(R=40)}/k_{(R=2)}=1,68$ para un pH=2,2; $k_{(R=40)}/k_{(R=2)}=1,69$ para pH=5 y $k_{(R=40)}/k_{(R=2)}=3,69$ en el caso de pH=7.

Comparando la proporción en que aumenta la velocidad de reacción respecto al peróxido adicionado puede decirse que en ningún caso es justificable cinéticamente una adición de peróxido muy elevada, al menos hasta los valores máximos de R utilizados en este estudio. Este hecho, como se comprobará posteriormente, puede indicar la existencia de un posible valor máximo en la adición de peróxido a partir del cual no se aprecia una mayor velocidad de oxidación con la adición de peróxido.

Por último, y si bien no es habitual la utilización del sistema UV/H₂O₂ a valores alcalinos, se analizó el comportamiento del sistema a esos valores con la realización de un solo experimento a pH=9 y R=30 (no recogido en la Tabla 5.3). La oxidación de LAS decrece hasta un valor del 28% con un consumo de peróxido del 9,42% del inicial. En ese caso se produce una eliminación muy baja si se compara este resultado con la eliminación de LAS del 48% lograda a pH=7 y R=40, en ambos casos con el mismo consumo de peróxido.

Es evidente por tanto que el aumento en dos puntos en la escala de pH incide muy negativamente tanto en el grado de oxidación de LAS como en las eficacias de utilización de oxidante por peróxido consumido (η) y por peróxido adicionado (ϵ).

Esta baja eficacia a valores de pH altos se debe a la descomposición del peróxido (reacción 5.7), lo que provoca una disminución en la cantidad de oxidante disponible para la generación de los radicales hidroxilo (Muruganandham, 2004; Kurniawan, 2009; Xu, 2009).



Además, y tal como menciona Rivas (1999), la forma iónica del peróxido de hidrógeno reacciona con los radicales con mayor facilidad que la forma no disociada (reacción 5.8). Es decir, a pH altos se favorece esta reacción inhibitoria en detrimento de la reacción de oxidación de los radicales hidroxilo con el contaminante.



Estos dos efectos explican la alta descomposición del peróxido a pH=9 y la baja utilización del mismo en la oxidación de LAS, con la consecuente baja eficacia.

En relación a la **influencia de la cantidad de peróxido** adicionada (en forma de relación molar, R), los resultados obtenidos en este análisis del efecto del pH pueden derivar hacia algunas primeras consideraciones.

Así, en el caso de representar gráficamente la eliminación de LAS en función de la relación molar para diferentes valores de pH (Figura 5.4), puede apreciarse una tendencia hacia un valor límite. Este hecho se aprecia claramente en el caso del pH=3, donde a partir de un R=20 no se aprecia una mayor oxidación de LAS con un aumento de la adición de peróxido (R).

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

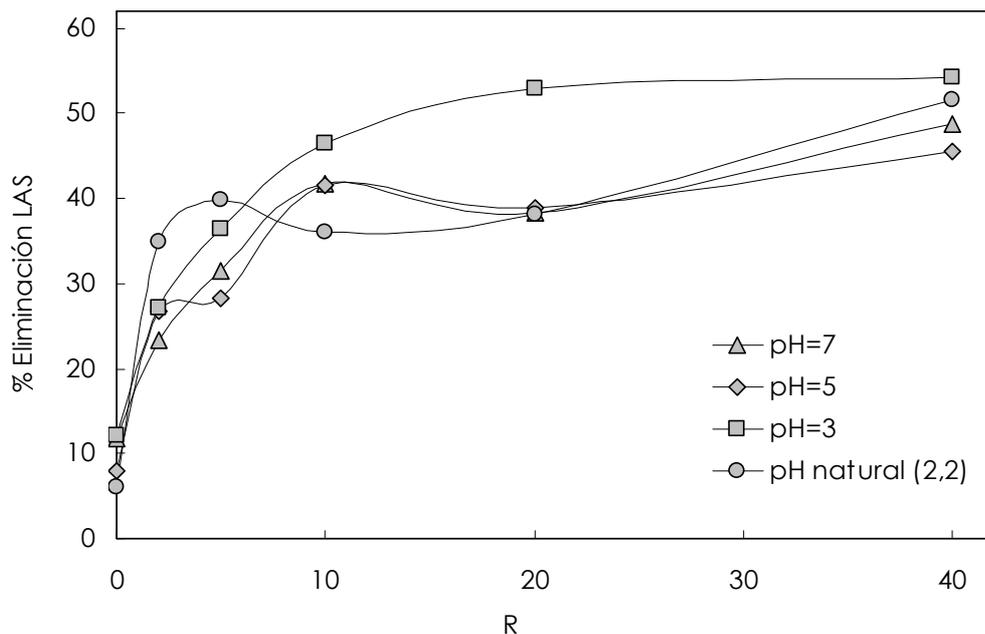


Figura 5.4. Eliminación de LAS en función de la relación molar para diferentes valores de pH ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$).

Para observar más claramente el fenómeno se ha tomado ese mismo valor de pH=3 y se ha representado en la Figura 5.5 una cinética de eliminación para diferentes valores de R.

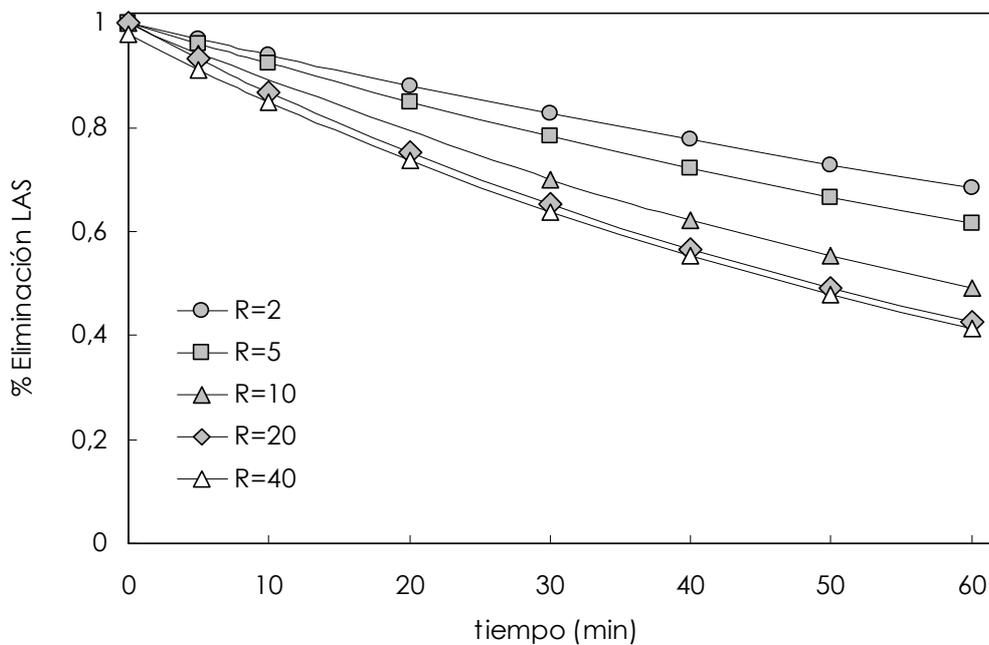


Figura 5.5. Cinética de eliminación de LAS para diferentes relaciones molares ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, pH=3).

En la figura anterior se aprecia claramente que doblando la cantidad de oxidante adicionada, desde un $R=20$ a un $R=40$, no se produce el más mínimo incremento en la oxidación de LAS. Ese valor de $R=20$ es por tanto el valor límite antes mencionado

En el siguiente apartado se profundizará en el estudio de la influencia de la concentración inicial de LAS. Se realizarán experimentos a diferentes concentraciones iniciales de contaminante, estudiando asimismo para cada una de esas concentraciones la influencia de la concentración de peróxido adicionada (R).

5.2.2 Efecto de la concentración inicial de LAS.

Para la cuantificación de la influencia de esta variable se han llevado a cabo nuevos experimentos, cuyos resultados se recogen en la siguiente Tabla 5.4. Utilizando concentraciones iniciales de 1, 2,5, 5, 10 y 20 g L^{-1} de LAS se han realizado pruebas a diferentes valores de relación molar peróxido a LAS, en el rango de $R=0$ a $R=40$. De este modo, además del efecto de la concentración inicial de LAS, se analizará el efecto de la concentración de peróxido, ya que ambos están intrínsecamente relacionados. Como se comprobará posteriormente existe una relación o sinergia entre ambos parámetros, que se visibiliza en el grado de oxidación y en la utilización de peróxido.

El valor de pH utilizado en todos los casos ha sido el $\text{pH}=3$, mantenido constante a lo largo de la reacción. Ese valor se había definido como óptimo en el apartado anterior.

Los experimentos se han realizado a tiempos de reacción de 120 minutos, el doble de los 60 minutos utilizados en el apartado anterior. La razón de este incremento se justifica en que los rendimientos de oxidación en las reacciones anteriores fueron en general muy bajos, sin llegar a superar el 55% de oxidación del LAS inicial aún en el caso de utilizar una cantidad elevada de peróxido ($R=40$). Además, en el apartado anterior se identificó un valor límite en la adición de peróxido a $R=20$, con lo que una mayor adición de peróxido no hubiera dado lugar a mayores niveles de oxidación de LAS.

Por tanto, en esta nueva serie de experimentos y de cara a poder apreciar oxidaciones de LAS significativas que pudieran ofrecer resultados comparables y analizables, se consideró más efectivo aumentar los tiempos de reacción en lugar del peróxido adicionado.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.4, habiéndose cuantificado la eliminación de LAS inicial y la utilización del peróxido, así como las dos eficacias de oxidación, la relativa a la eliminación de LAS por peróxido utilizado (η) y por peróxido adicionado (ϵ). La Tabla 5.4 recoge también la constante cinética de pseudo-primer orden en la eliminación de LAS.

Tabla 5.4. Experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales de LAS y relaciones molares de peróxido a LAS (pH=3, tiempo de reacción de 120 minutos).

[LAS]₀=1000 mg L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	30,12	-	-	-	0,0032
5	83,23	27,12	3,07	1,56	0,0187
10	90,45	25,45	3,55	0,85	0,0212
20	93,01	27,01	3,44	0,43	0,0252
40	97,33	25,82	3,77	0,23	0,0274

[LAS]₀=2500 mg L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	23,87	-	-	-	0,0021
5	62,55	28,23	2,22	1,17	0,0081
10	75,34	13,79	5,46	0,70	0,0102
20	81,22	27,87	2,91	0,38	0,0142
40	82,56	23,94	3,45	0,19	0,0140

[LAS]₀=5000 mg L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	10,02	-	-	-	0,0010
5	31,45	11,63	2,70	0,59	0,0033
10	38,17	9,97	3,83	0,36	0,0041
20	53,66	8,62	6,23	0,25	0,0070
40	45,22	3,61	12,53	0,11	0,0050

[LAS]₀=10000 mg L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	3,06	-	-	-	0,0002
5	14,99	6,91	2,17	0,28	0,0015
10	24,44	5,98	4,09	0,23	0,0023
20	34,67	5,43	6,38	0,16	0,0033
40	24,23	9,52	2,55	0,06	0,0022

[LAS]₀=20000 mg L⁻¹

R	% Elim LAS	% Elim Perox.	$\eta^{(*)}$	$\epsilon^{(*)}$	k (min ⁻¹)
0	5,67	-	-	-	0,0004
5	17,32	25,65	0,68	0,32	0,0018
10	17,45	17,72	0,98	0,16	0,0015
20	27,89	9,87	2,83	0,13	0,0006
40	17,33	40,35	0,43	0,04	0,0017

(*) $\eta = (\% \text{ LAS eliminado}) / (\% \text{ Peróxido utilizado})$ $\epsilon = (\text{g LAS eliminado}) / (\text{g Peróxido adicionado})$

Como cabe suponer, para una determinada concentración inicial de LAS un aumento en la cantidad de oxidante adicionada produce un incremento en la eliminación de contaminante tal como pudo comprobarse en el apartado anterior. Sin embargo, en ese mismo apartado se constató que existe una **relación molar crítica** a partir de la cual no se observa un incremento en la oxidación del LAS con un aumento en la cantidad de oxidante adicionada. Esta disminución en la eficacia de la oxidación a partir de un cierto valor de oxidante se debe a que a partir una concentración de peróxido la concentración de radicales no aumenta y tiende a estabilizarse (de Luís, 1999). La reacción entre el propio peróxido al reaccionar con los radicales hidroxilo limita la generación de radicales, condicionando la oxidación del compuesto orgánico al ser la oxidación directamente proporcional a la concentración de radicales presentes en el sistema.

Si bien en el apartado anterior, en el que se trabajaba a una concentración de LAS de 2,5 g L⁻¹, ese valor molar crítico era R=20, en este caso y como puede apreciarse en la Figura 5.6, el valor de relación molar crítica varía en función de la cantidad de contaminante inicial.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

A bajas concentraciones de LAS (1 y 2,5 g L⁻¹) se aprecia un valor crítico aproximado entre R=10 y R=20. Ese valor crítico se considera como el correspondiente al 90% de la eliminación máxima del LAS inicial alcanzada en cada caso. En el caso de 1 g L⁻¹ la oxidación de LAS sigue aumentando a valores mayores de R=20, aunque no de manera muy apreciable.

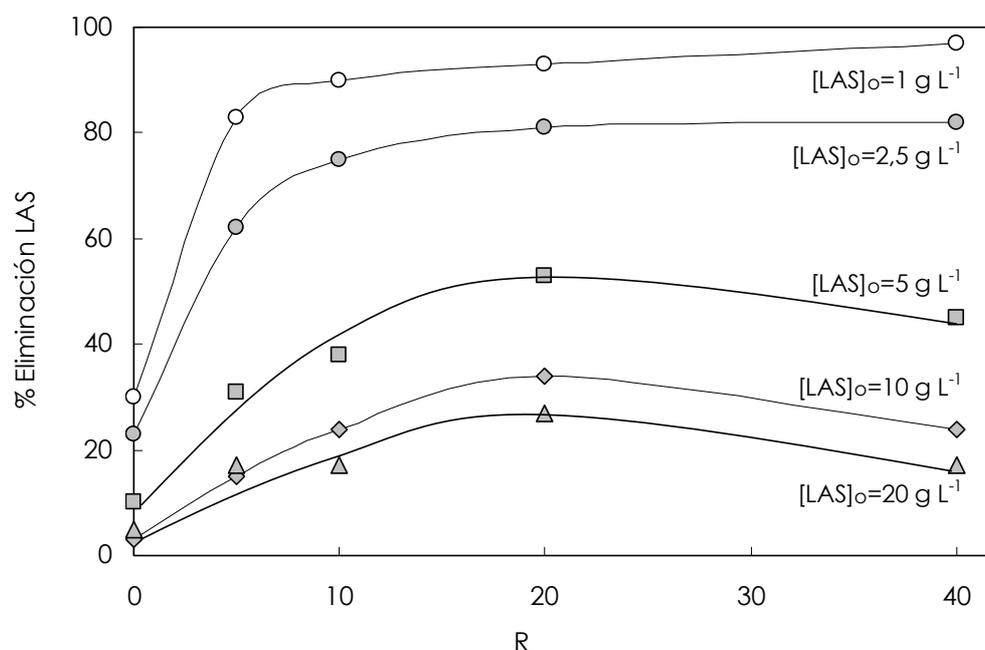


Figura 5.6. Eliminación de LAS en función de la relación molar para distintas concentraciones iniciales de LAS (pH=3, tiempo de reacción de 120 minutos).

En el caso de la oxidación de disoluciones con una mayor concentración de LAS (5, 10 y 20 g L⁻¹) la relación molar crítica se identifica más claramente, puesto que como se observa en la Figura 5.6 el grado de oxidación disminuye a medida que aumenta la concentración de peróxido a partir de un R=20. Este comportamiento negativo se produce sobre todo para altas concentraciones de LAS y altas relaciones molares. Así, utilizando una relación molar de R=40 se consiguen eliminaciones de contaminante inferiores a los logrados con la mitad de oxidante (R=20). Por tanto, a partir de una cierta concentración de peróxido se produce no sólo un valor crítico sino un efecto negativo e inhibitorio en la oxidación de contaminante.

Este efecto se aprecia muy claramente en la Figura 5.7, una cinética de oxidación de 10 g L⁻¹ de LAS con diferentes relaciones molares. Se observa que utilizando un R=20 (0,628 M de H₂O₂) se obtiene una mayor y más rápida eliminación de LAS que a R=40, es decir se logra una menor oxidación de LAS utilizando el doble de peróxido (1,25 M).

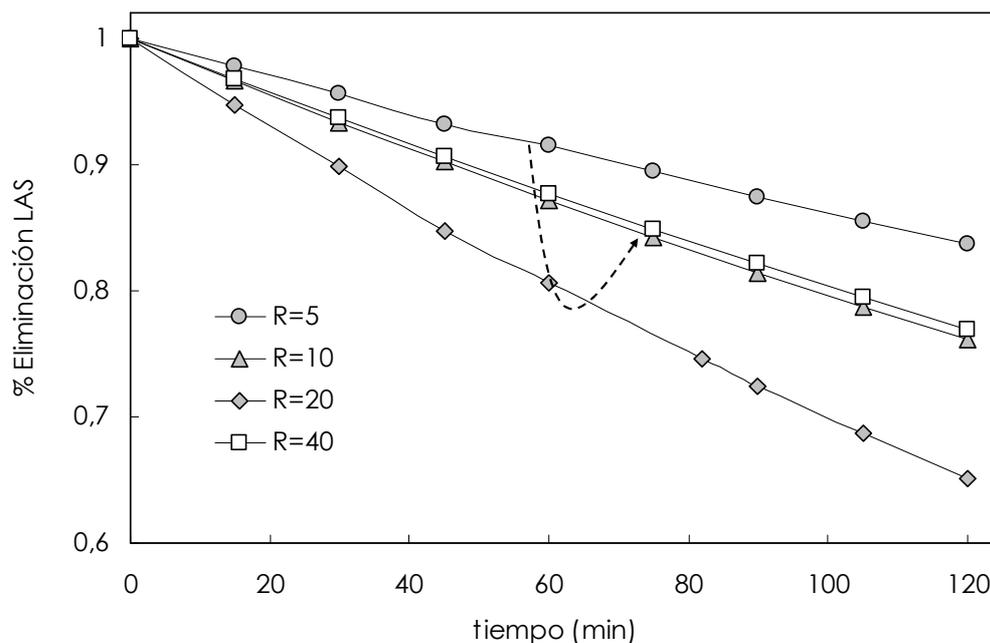


Figura 5.7. Cinética de eliminación de LAS para diferentes relaciones molares ($[LAS]_0=10$ g L⁻¹, pH=3, tiempo de reacción de 120 minutos).

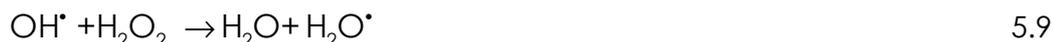
En general puede decirse que en las tecnologías de oxidación avanzada con utilización de peróxido se produce un aumento de la oxidación cuanto mayor es la concentración inicial de oxidante, si bien es muy común la aparición de un valor límite o valor crítico.

Como se ha visto anteriormente, a bajas concentraciones de LAS (1 y 2,5 g L⁻¹) la generación de radicales a partir del peróxido se estabiliza a partir de una determinada concentración de peróxido, estabilizándose por tanto también la oxidación de LAS.

En el caso de la oxidación de altas concentraciones de LAS, a partir de 5 g L⁻¹, no se produce un máximo sino que se da un efecto negativo. A esas concentraciones elevadas de LAS las cantidades de oxidante añadidas inicialmente al sistema son también elevadas.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Así por ejemplo en la oxidación de 10 g L⁻¹ de LAS utilizando una relación molar de R=10 la concentración de peróxido añadida inicialmente al sistema es de aproximadamente 1,25 M. Como se ha comentado anteriormente a estas elevadas concentraciones de peróxido se promueve la reacción radicalaria entre el propio peróxido y los radicales hidroxilo generados a partir de la fotólisis del mismo, reacción 5.9.



Esta reacción entre los radicales hidroxilo y el peróxido tienen lugar simultáneamente y competitivamente con la reacción de oxidación entre el contaminante orgánico (LAS) y el propio oxidante (peróxido de hidrógeno). Este efecto se produce a altas concentraciones de peróxido (Buxton, 1988), por ello este fenómeno tiene lugar cuando se utilizan altas relaciones molares en conjunción con concentraciones de contaminante (en este caso LAS) elevadas.

Este hecho se ve refrendado al analizar los datos de consumo de peróxido de hidrógeno. Como puede apreciarse en la Figura 5.8, que representa el **consumo de peróxido** en función de la concentración inicial de LAS, éste disminuye en general para cualquier R hasta un punto de inflexión a 10 g L⁻¹ (5 g L⁻¹ en el caso de R=40), para aumentar muy significativamente en el caso de 20 g L⁻¹ de LAS inicial. Este incremento en el consumo de peróxido a concentraciones de 5, 10 y 20 g L⁻¹ de LAS, sobre todo a relaciones molares de R=20 y R=40, se produce principalmente por la reacción inhibitoria entre los radicales hidroxilo y el peróxido (reacción 5.9).

Este hipótesis queda refrendada estar correlacionado ese alto consumo de peróxido con una muy baja oxidación de LAS (ver Figura 5.6) a esas condiciones de concentraciones altas de LAS y altos valores de R.

Para ilustrar este ejemplo de una manera cuantitativa relacionando la eliminación de LAS y consumo de peróxido, en la oxidación de 20 g L⁻¹ de LAS a un R=40 se consume alrededor de un 40% del peróxido inicial para oxidar apenas el 18% del LAS inicial. Este resultado es mucho menor que el 28% de oxidación que se consigue adicionando la mitad de oxidante (R=20), cuando además se consume menos peróxido, alrededor de un 10%.

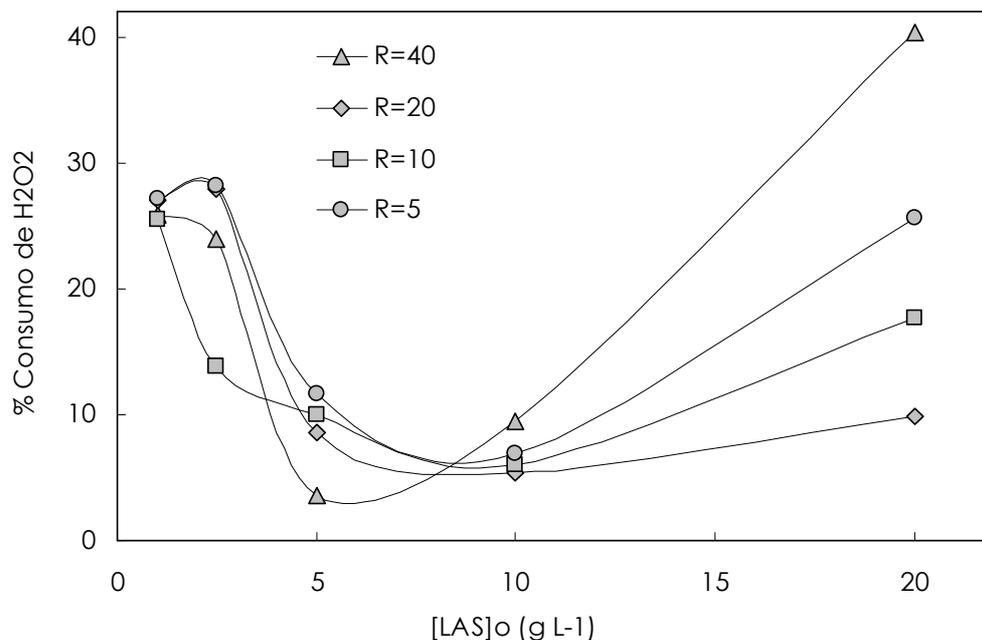


Figura 5.8. Consumo de peróxido en función de la concentración inicial de LAS (pH=3, tiempo de reacción de 120 minutos).

A modo de conclusión se puede decir por un lado que, independientemente de la concentración de compuesto a oxidar, un incremento en la concentración inicial de peróxido hasta aproximadamente un $R=20$ tiene un efecto positivo en la oxidación. A bajas concentraciones iniciales de LAS (1 y 2,5 g L⁻¹) a partir de ese valor crítico la producción de radicales se estabiliza debido a la reacción inhibitoria entre los radicales hidroxilo y el propio peróxido, consecuentemente la oxidación de LAS no se incrementa.

Sin embargo, para concentraciones altas de LAS (5, 10 y 20 g L⁻¹) a partir de ese $R=20$ un incremento de oxidante conlleva un efecto negativo en la oxidación. Esta inhibición de la oxidación es más acusada cuanto mayor es la concentración inicial de LAS. Este efecto ha sido también identificado por otros autores en la aplicación del sistema UV/H₂O₂ a otros contaminantes como el 1,2-dibromo-3-cloropropano (Crittenden, 1999), fenoles en alta carga (Alnaizy, 2000) disoluciones de acetona (Hernández, 2002), de tintas (Aleboyeh, 2003), al efluente real de una fábrica textil (Arslan-Alaton, 2006), en aguas grises (Chin, 2009) o a disoluciones de pesticidas (Chelme-Ayala, 2010).

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Son varios los estudios que en la aplicación del sistema UV/H₂O₂ a los LAS han identificado ese efecto negativo en la oxidación a partir de una concentración de peróxido. En el caso de Tabrizi (2006) ese valor es de R=72 y en el de Vehnius (2005) de R=50. En ambos estudios la concentración inicial de LAS era de 100 mg L⁻¹ si bien la naturaleza y características de los reactores era distinta, factor que puede condicionar ese valor crítico. En cualquier caso ambos valores son muy superiores al valor crítico cercano a R=20 que se logra en el presente trabajo, con el añadido que en este caso se trabaja con concentraciones muy superiores de LAS en comparación con esos dos trabajos anteriores.

Esta autodescomposición de peróxido a altas concentraciones de LAS incide negativamente en la **eficacia de utilización de peróxido**. En el caso de la eficacia de oxidación de LAS por utilización de peróxido (η) ésta decrece sustancialmente cuando se produce la inhibición de la oxidación, es decir a altas concentraciones de LAS y R altas.

En cuanto a la eficacia que hace referencia al LAS eliminado por peróxido adicionado (ϵ), la tendencia general es una disminución con la relación molar adicionada. En base a los resultados de esta eficacia, puede decirse que es más ventajoso trabajar a concentraciones bajas de LAS y relaciones molares bajas. Así por ejemplo en el caso de la oxidación de 1 y 2,5 g L⁻¹ de LAS y utilizando apenas un R=5, se llegan a eliminar 1,56 y 1,17 gramos de LAS por gramo de peróxido, respectivamente.

Para cualquier concentración de LAS la eficacia decrece con la relación molar utilizada, con valores muy bajos a concentraciones altas de LAS debido al efecto negativo explicado anteriormente. A modo de ejemplo, a 20 g L⁻¹ de LAS y utilizando un R=5 se oxidan apenas 0,32 gramos de contaminante por gramo de peróxido. La eficacia disminuye a apenas 0,13 y 0,04 gramos de LAS por gramo de peróxido en el caso de utilizar un R=20 y R=40, respectivamente.

Queda patente por tanto el efecto negativo de la concentración inicial de LAS en el grado de oxidación del contaminante y en la utilización de oxidante, así como en las eficacias de oxidación.

La concentración inicial de LAS tiene también un efecto negativo en la **velocidad de reacción**. En la Figura 5.9 se aprecia claramente este decremento, que sigue una tendencia parecida para cualquier relación molar y que es especialmente acusada en el rango de 1 a 5 g L⁻¹.

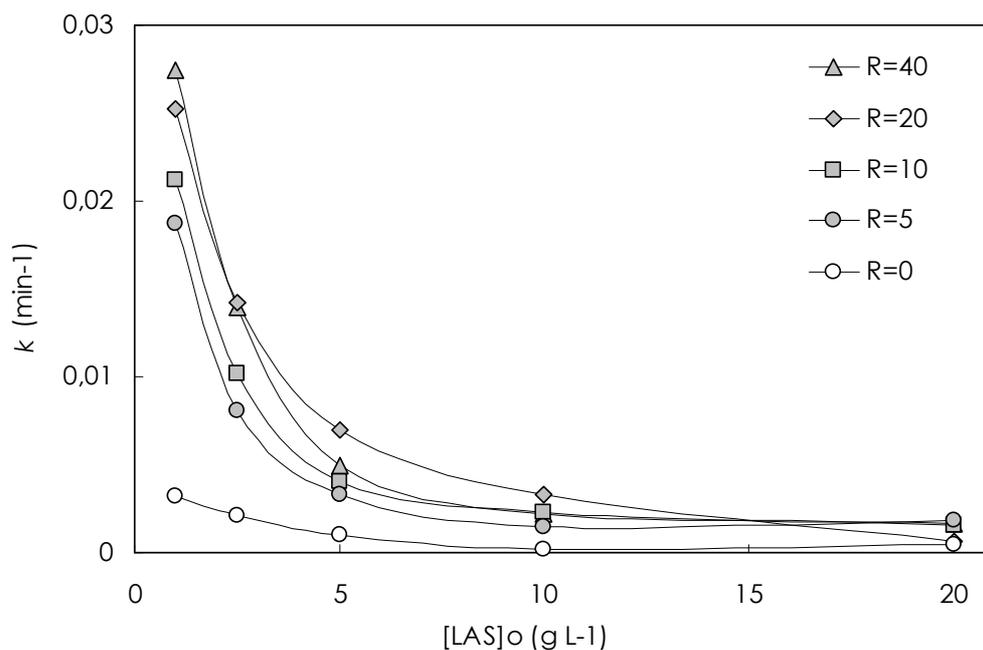


Figura 5.9. Constantes de pseudo-primer orden de oxidación de LAS en función de la concentración inicial, para diferentes relaciones molares ($\text{pH}=3$, tiempo de reacción de 120 minutos).

La constante cinética de pseudo-primer orden para la desaparición de LAS sigue una linealidad negativa con la concentración inicial (Alnaizy, 2000), como se puede apreciar en la Figura 5.10.

Esta proporcionalidad lineal se cumple en todos los casos estudiados ($R=0, 5, 10, 20$ y 40). Se confirma así que la velocidad de oxidación es inversamente proporcional a la cantidad inicial de LAS. Este hecho es independiente de la concentración de oxidante inicial, esto es, se cumple para todas las relaciones molares estudiadas.

Esta influencia negativa de la cinética de oxidación con la concentración inicial de contaminante está condicionada por la diferencia de absorptividad del contaminante frente al peróxido. En el caso de que la absorptividad del contaminante sea mayor que la del peróxido existiría una competencia entre ambos. En ese caso el peróxido absorbería menos radiación, generando una menor concentración de radicales hidroxilo y dando lugar a una menor velocidad de oxidación. Así lo determina Błędzka (2010) en la oxidación mediante $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ del n-butilparabeno, denominación de los ésteres del ácido 4-hidroxibenzoico, un disruptor endocrino.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

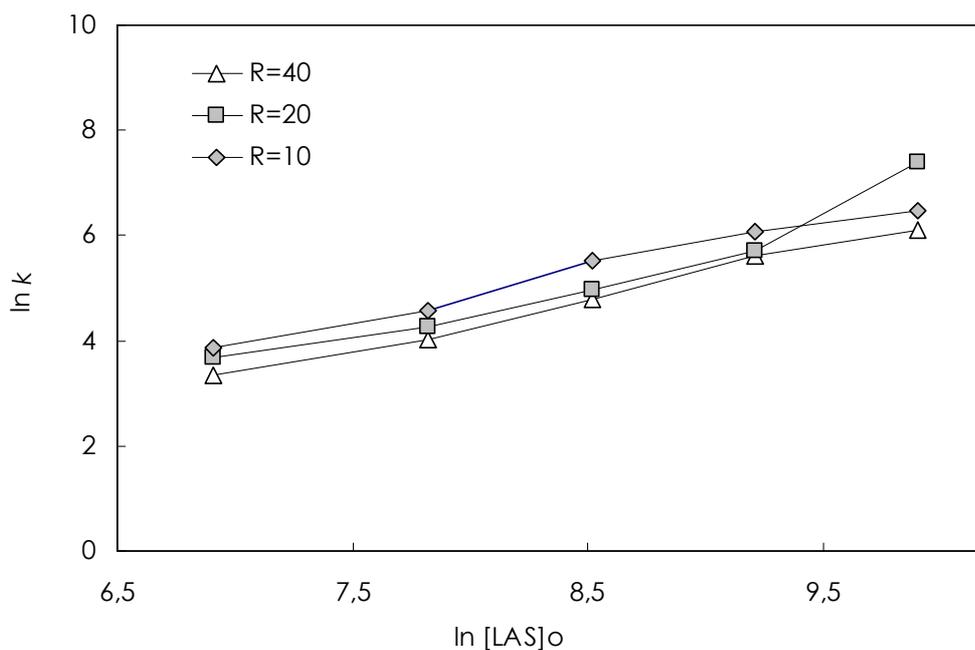


Figura 5.10. Constantes de pseudo-primer orden de oxidación de LAS respecto a la concentración inicial a diferentes relaciones molares (pH=3).

En el caso de un ejemplo contrario, Arslan-Alaton (2006) en la fotólisis a un efluente industrial de naturaleza surfactante no-iónico en alta carga argumenta que la baja absorptividad del contaminante no genera una competitividad frente al peróxido. En este caso el surfactante utilizado, a diferencia de los LAS, es de carácter no aromático. La no competitividad entre el contaminante y el peróxido hace que el consumo de peróxido no se vea afectado por un aumento en la carga orgánica.

En los experimentos realizados en este trabajo, tal como se puede apreciar en la Figura 5.8 el consumo de peróxido sí se ve afectado con un aumento en la concentración inicial de LAS, descendiendo significativamente en el rango de 1 a 10 g L⁻¹. Este hecho corrobora el hecho que el LAS tiene una alta competitividad frente al peróxido debido a la mayor absorptividad del primero, lo que resultará en una menor generación de radicales hidroxilo y un menor grado de oxidación.

5.3 ESTUDIO CINÉTICO.

En este apartado se quiere cuantificar la influencia de las variables operacionales en la cinética de oxidación del LAS a través del cálculo de diferentes parámetros fotolíticos.

El objetivo de este estudio cinético no es tanto el desarrollar un sistema mecanístico que recoja los innumerables reacciones producidas en el sistema reactivo, sino más bien determinar varios parámetros fotolíticas y cinéticos a través de un mecanismo sencillo.

En este caso a través de la ley de Lambert-Beer se calcularán parámetros como el rendimiento fotolítico (*quantum yield* en su acepción en inglés), la radiación incidente o el radio efectivo, entre otros. El cálculo de estos parámetros es fundamental en el diseño y caracterización de los sistemas fotoquímicos utilizados.

Además, este modelo posibilita la determinación de la constante de reacción entre los radicales hidroxilo y el contaminante a tratar, lo que permitirá como se verá más adelante discernir la importancia de la oxidación fotolítica frente a la radicalaria, identificando las condiciones óptimas de reacción.

Son numerosos los autores que han utilizado este modelo cinético fotolítico basado en la ley de Lambert-Beer. Citando algunos ejemplos muy ilustrativos se puede mencionar el trabajo de Chamarro en el caso de la oxidación de un ácido precursor de pesticidas (1993), Beltrán-Heredia en el caso de la oxidación del Bentazone (1996) y de un efluente industrial (1997), Alnaizy en el caso de compuestos fenólicos (2000), Chu en la oxidación de pesticidas (2001), López en el caso de contaminantes farmacéuticos (2003), Palm en el caso de fungicidas (2003), Latifoglu en la fotólisis combinada con ozonización a fungicidas (2003) o Daneshvar en la fotocatalisis UV/TiO₂ a tintas (2003), sólo por citar algunos.

5.3.1 Consideraciones mecanísticas y cinéticas.

Si bien el mecanismo del sistema UV/H₂O₂ de oxidación de LAS puede ser muy complejo, en este trabajo se ha propuesto un mecanismo simplificado que se puede esquematizar en las siguientes tres reacciones.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.



En base a este mecanismo se considera que la degradación de LAS es debida tanto a la fotólisis directa (reacción 5.10) como por la reacción con los radicales hidroxilo (reacción 5.12). Estos radicales se generan por la fotólisis del peróxido (reacción 5.11).

Como se verá más adelante la reacción radicalaria tiene un mayor peso frente a la fotólisis, siendo la vía de oxidación radicalaria la responsable de la mayor parte de la degradación del LAS (Chu, 2001).

La acción directa de la radiación ultravioleta sobre el LAS y sobre el peróxido, reacciones 5.10 y 5.11, puede describirse a través de las constantes cinéticas $k_{I,\text{LAS}}$ y $k_{I,\text{H}_2\text{O}_2}$. Estas constantes dependen de la intensidad de la radiación emitida, expresada de forma genérica en la siguiente forma:

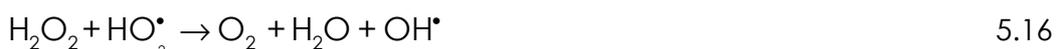
$$k_i = \phi \mu_i I_0 \quad 5.13$$

Donde, ϕ es el rendimiento fotolítico de la reacción fotolítica, μ_i es la absorbancia del compuesto 'i' e I_0 es la intensidad de la radiación emitida a la longitud de onda utilizada, que en este caso es de 254 nm.

La determinación del rendimiento fotolítico o *quantum yield*, es fundamental en el ámbito de la fotoquímica. En el caso de la fotólisis homogénea el rendimiento fotolítico se define como la 'cantidad (moles) de reactivo consumido por cantidad fotones (Einsteins) absorbidos' (Serpone, 1999). En la bibliografía existen una amplia variedad de trabajos en los que se ha determinado el rendimiento fotolítico de numerosos compuestos, siendo un parámetro que en ocasiones depende de factores como la temperatura o el pH del medio.

En el caso del peróxido de hidrógeno el rendimiento fotolítico de la reacción primaria a 254 nm, donde se forman dos radicales hidroxilo por fotón absorbido (reacción 5.14) es de 0,5 moles por fotón (Baxendale, 1957; Volman, 1959). Sin embargo las reacciones en cadena que se dan

junto con la fotólisis (reacciones 5.15 a 5.17) hace que realmente se consuman en total dos moles de peróxido, siendo entonces el rendimiento fotolítico total del peróxido de $\phi_{H_2O_2}=1$ (Glaze, 1995; Alnaizy, 2000).



La fotodegradación de compuestos orgánicos con adición de peróxido de hidrógeno ha sido estudiada por diversos autores (Koubeck, 1975; Malaiyandi, 1980; Benítez, 1996). En muchos de estos estudios (Beltrán, 1993; Beltrán, 1997; Benítez, 2011) la velocidad global de descomposición de un compuesto, en este caso LAS, se ha definido como la suma de la contribución individual de la fotólisis directa del contaminante (r_F) y la reacción de oxidación (r_R) con los radicales hidroxilo (ecuación 5.18).

$$-r_T = -\frac{d[LAS]}{dt} = -(r_F + r_R) \quad 5.18$$

La velocidad de desaparición de un producto orgánico por **fotólisis directa** en presencia de (N) compuestos susceptibles también de absorber radiación UV a una longitud de onda determinada puede ser descrita a partir de la siguiente ecuación (Leifer, 1988).

$$r_F = -\frac{dC_i}{dt} = I_o \phi F_i \left[1 - \exp(-2,303L \sum_{i=1}^N \epsilon_i C_i) \right] \quad 5.19$$

La cinética de degradación por fotólisis de un compuesto dependerá por tanto de factores tales como el flujo o intensidad de radiación incidente (I_o), la absorptividad molar de cada compuesto a una longitud de onda determinada (ϵ_i), el camino de radiación o radio

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

efectivo (L), los rendimiento fotolíticos (ϕ), y las concentraciones de cada compuesto a los diferentes tiempos (C_i).

En la ecuación anterior, y puesto que en una disolución puede haber más de un compuesto susceptible de absorber luz ultravioleta, se define el término F_i (ecuación 5.20) como la fracción de la luz total absorbida por cada compuesto (μ_i) respecto a la luz total absorbida por la disolución (μ_T).

$$F_i = \frac{\mu_i}{\mu_T} = \frac{\varepsilon_i C_i}{\sum_{i=1}^N \varepsilon_i C_i} \quad 5.20$$

Volviendo a la ecuación 5.19, ésta se ha logrado a partir de la ecuación que describe la descomposición de un determinado compuesto en un sistema UV (ecuación 5.21).

$$r_F = -\frac{dC_i}{dt} = \phi F_i I_a \quad 5.21$$

Siendo I_a el flujo total de radiación absorbido, que se expresa en función de la ecuación de Lambert-Beer:

$$I_a = I_o \left[1 - \exp(-2,303L \sum_{i=1}^N \varepsilon_i C_i) \right] \quad 5.22$$

Tal y como se recoge en la ecuación 5.18, a esta descomposición fotolítica de un compuesto habría que sumarle el término correspondiente a la reacción radicalaria. Se podría así cuantificar la velocidad total de oxidación de LAS, es decir, la concentración de LAS ([LAS]) a cada tiempo de reacción.

Por tanto, la oxidación total de LAS puede describirse como la suma de la degradación causada por la fotólisis y la oxidación de LAS debido a la reacción con los radicales hidroxilo, quedando descrita de la siguiente forma:

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = I_o \phi_{\text{LAS}} F_{\text{LAS}} [1 - \exp(-2,303L \varepsilon_{\text{LAS}} [\text{LAS}])] + k_{\text{OH}^*} [\text{OH}^*] [\text{LAS}] \quad 5.23$$

En la ecuación 5.23, y en base a lo definido anteriormente, el término F_{LAS} representa la fracción de la luz absorbida por el LAS (μ_{LAS}) respecto a la luz total absorbida por todos los elementos presentes en la disolución (μ_T). En ese caso la cantidad de luz absorbida es el producto de la concentración de LAS en cada momento ($[LAS]$) y su absorbanza molar o coeficiente de extinción. Ese coeficiente de extinción de los LAS ($\epsilon_{LAS}=425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ha sido calculado experimentalmente, como se describe en el capítulo 3 relativo a la metodología. Con lo cual el término F_{LAS} quedaría definido en base a la siguiente ecuación:

$$F_{LAS} = \frac{\mu_{LAS}}{\mu_T} = \frac{\epsilon_{LAS}[LAS]}{\mu_T} \quad 5.24$$

5.3.1.1 Caracterización del sistema fotolítico.

Como se puede comprobar de las ecuaciones anteriores la descomposición fotolítica de un compuesto depende en gran medida de dos parámetros, la intensidad de radiación incidente (I_0) y el radio efectivo (L). Estos parámetros son específicos del diseño de cada reactor, incluyendo su geometría y potencia. En el ámbito específico de la química fotolítica Gogate (2004) incide en la necesidad de realizar un buen diseño del reactor para optimizar las condiciones de oxidación. Un diseño erróneo puede dar lugar a una baja eficiencia en la utilización de la radiación incidente o en que la radiación no incida sobre toda la disolución, es decir, puede ser que el reactor ofrezca un radio de irradiación efectivo muy corto.

Tanto para el diseño del reactor como para la comparación de resultados entre distintos sistemas o para un adecuado seguimiento cinético es preceptivo el cálculo de estos dos parámetros. Para realizar este cálculo se utilizan las denominadas sustancias actinométricas, como son el ferrioxalato, la sal de Reinecke o el propio peróxido. La propiedad principal de estas sustancias radica en que su rendimiento fotolítico es conocido y no varía con la temperatura, con la concentración, con el flujo de fotones o con la longitud de onda (Serpone, 1999).

En este caso se ha utilizado el peróxido de hidrógeno para realizar la actinometría (Nicole, 1990; Olmez-Hanci, 2010), cuya descomposición se describe mediante la aplicación de la ley de Lambert-Beer (Beltrán, 1995; Mazellier, 2004) a partir de la ecuación 5.25.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \phi_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 (1 - \exp(-2,303L\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2])) \quad 5.25$$

En la anterior ecuación los parámetros $\phi_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$, y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ hacen referencia al rendimiento fotolítico, al coeficiente de extinción y a la concentración peróxido, respectivamente. La ecuación anterior se puede simplificar dependiendo del valor del término exponencial como se muestra a continuación (Nicole, 1990):

Si $2,303L\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] > 2$, entonces:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \phi_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 \quad 5.26$$

Si $2,303L\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,2$, entonces:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \phi_{\text{H}_2\text{O}_2} I_0 L\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] \quad 5.27$$

Estas dos ecuaciones permiten la determinación de I_0 y L a partir de experimentos con una determinada concentración de sustancia actinométrica. A una longitud de onda de 254 nm el peróxido presenta unos valores de $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\phi_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \text{ mol Einstein}^{-1}$ (Baxendale, 1957), siendo este último el rendimiento fotolítico total en lugar del primario, como ya se ha explicado anteriormente.

El cálculo de la **radiación incidente** (I_0) se llevó a cabo a través de la fotólisis de una disolución de concentración 0,05 M de peróxido de hidrógeno. A través del ajuste de los datos a la ecuación 5.26 se obtiene un valor de $I_0 = 1,505 \cdot 10^{-5} \text{ Einstein L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

El cálculo del **radio efectivo** (L) se realizó a través de la fotólisis de 10^{-3} M de peróxido de hidrógeno, lo que permite aplicar la ecuación 5.27. Esa ecuación permite el ajuste a una cinética de primer orden, suponiendo constantes los parámetros L , I_0 y $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$ para unas determinadas condiciones operacionales.

De la representación de $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0)$ para diferentes tiempos de reacción, la pendiente de la recta ($2,303L I_0 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}$) ofrece un valor de $L = 1,86 \text{ cm}$.

5.3.2 Cálculo del rendimiento fotolítico (*quantum yield*).

En un proceso fotolítico el parámetro cinético principal a determinar es el rendimiento fotolítico (ϕ), definido como la cantidad de moléculas de contaminante descompuestas fotoquímicamente por fotón absorbido. Este término es específico para cada sustancia y puede depender de algunas variables tales como el pH (Chamarro, 1993; Benítez, 2001; Chu, 2002; Błędzka, 2010, López-Peñalver, 2010) o la temperatura de reacción (Beltrán-Heredia, 1996). Algunos trabajos han determinado su dependencia de la longitud de onda, como ha demostrado Méndez-Díaz (2010) para lámparas de baja y media presión o Mailhot (1999) en la aplicación del foto-Fenton a surfactantes.

Para el cálculo del rendimiento fotolítico de los LAS (ϕ_{LAS}) se han utilizado los resultados cinéticos de los experimentos realizados mediante fotólisis directa ($R=0$), es decir, en ausencia de otras posibles sustancias que absorban radiación ultravioleta. En el cálculo de este parámetro se han asumido ciertas consideraciones.

Por un lado cabe destacar que la descomposición por fotólisis directa, reacción 5.10, es una simplificación de un conjunto de reacciones de carácter radicalario. Estas reacciones comienzan con un estado excitado del contaminante, en este caso LAS, que da paso a subespecies radicalarias de LAS por una ruptura homolítica. Estas subespecies reaccionan unas con otras para dar lugar a los posibles productos de oxidación fotolítica. Esas reacciones intervienen en la descomposición de cada compuesto (Litter, 2005; López-Peñalver, 2010) por lo que el valor del rendimiento fotolítico calculado englobará el efecto de la acción de los radicales de LAS generados a partir del contaminante y que toman parte en su oxidación.

Además de esas especies radicalarias de LAS producidas por la fotólisis se tienen que tener en cuenta los productos de oxidación del LAS. La diferencia entre estos productos de oxidación de LAS y los radicales de LAS generados por la fotólisis estriba en que si bien los primeros pueden considerarse como compuesto LAS, los segundos son especies distintas.

En el caso de la oxidación de una sola sustancia, como es el caso de la fotólisis de los LAS, se asume que sólo esa sustancia absorbe la totalidad de la fracción de luz (Beltrán, 1995). Esta simplificación no tiene en cuenta los subproductos de oxidación del LAS como los surfactantes de cadena corta generados en su oxidación (Mehrvan, 2006) que

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

pueden también ser susceptibles de competir por la luz ultravioleta. Si bien esta simplificación sólo podría ser asumida en los primeros momentos de la reacción, la mayoría de los autores obvian en el cálculo del rendimiento fotolítico el posible efecto competitivo de los subproductos.

Por tanto se asume que la fracción de luz es absorbida enteramente por los LAS, siendo entonces $F_{LAS}=1$ (Beltrán, 1995; Primo, 2007). Como se ha visto anteriormente el término F_{LAS} representa la fracción de la luz absorbida por el LAS respecto a la luz total (ecuación 5.24).

De esta forma, la ecuación 5.23, en ausencia de otros compuestos y en ausencia de la reacción radicalaria se simplificaría a la ecuación 5.28.

$$-\frac{d[LAS]}{dt} = I_0 \phi_{LAS} [1 - \exp(-2,303L\epsilon_{LAS}[LAS])] \quad 5.28$$

Utilizando los resultados de los experimentos de fotólisis directa ($R=0$) y a partir de la integración de la ecuación anterior puede calcularse rendimiento fotolítico. La integración de la expresión anterior da como resultando la siguiente ecuación donde $\alpha = 2,303L\epsilon_{LAS}$.

$$[LAS]_0 - [LAS] + \frac{1}{\alpha} \ln \left[\frac{1 - \exp(-[LAS]_0 \alpha)}{1 - \exp(-[LAS] \alpha)} \right] = I_0 \phi \quad t \quad 5.29$$

En esa expresión, y como se ha comentando anteriormente, el coeficiente de extinción de los LAS a 254 nm calculado experimentalmente tiene un valor de $\epsilon_{LAS}=425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Utilizando los resultados obtenidos por la fotólisis de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ de LAS a diferentes valores de pH, se representa el lado izquierdo de la igualdad frente al tiempo y se obtiene una recta de pendiente $I_0 \phi_{LAS}$, calculando así el rendimiento fotolítico.

Otra posible vía de cálculo es llevar a cado la fotólisis directa a elevadas concentraciones de LAS. Para ello se debe cumplir la premisa de que el término $2,303L\epsilon_{LAS}[LAS] > 2$, haciendo que la degradación de los LAS definida por la ecuación 5.28 sea independiente de la concentración. En este caso y representando esta ecuación de orden cero se logra igualmente una pendiente con el valor del término $I_0 \phi_{LAS}$.

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = I_0 \phi_{\text{LAS}} \quad 5.30$$

En el caso de este trabajo la simplificación podría ser válida ya que para que se cumpla la premisa $2,303L_{\text{ELAS}}[\text{LAS}] > 2$ son necesarios más de $2,086 \cdot 10^{-4}$ M de LAS, siendo las concentraciones a las que se ha trabajado del orden de los $7,86 \cdot 10^{-3}$ M ($2,5 \text{ g L}^{-1}$).

En la Tabla 5.5 se recogen los valores calculados por la ecuación 5.29.

Tabla 5.5. Rendimiento fotolítico (ϕ_{LAS}) en función del pH.

pH	ϕ_{LAS} (mol Einstein ⁻¹)
2,2	0,0076
3	0,0189
5	0,0125
7	0,0186

Si bien varios autores han estudiado la oxidación fotolítica de los LAS (Cuzzola, 2002; Venhuis, 2005; Tabrizi, 2006) son los menos los que han calculado el rendimiento fotolítico para ese compuesto. Zhang (2003) calcula la eficiencia fotónica relativa en la oxidación fotocatalítica de los LAS a través de un protocolo propuesto por Serpone (1996). En los procesos fotocatalíticos se calcula habitualmente este parámetro relativo en lugar del rendimiento fotolítico. Así, utilizando el fenol como sustancia actinométrica, se define la eficiencia relativa como la constante aparente de oxidación del LAS respecto al fenol. En este caso tiene un valor de 0,53, es decir, el LAS se oxida mediante fotocátalisis cuantitativamente la mitad que el fenol en la mismas condiciones.

Un reciente trabajo de Méndez-Díaz (2010) ofrece algunos resultados en relación a la fotólisis del sodio dodecilsulfonato, que es el surfactante con el grupo alquil C₁₂, a diferencia de una mezcla de cadenas alquílicas de diferente extensión como es el caso de los LAS utilizados en el presente estudio (C₁₀ a C₁₃). Los resultados obtenidos por

ese autor están lejos de los valores obtenidos en el presente trabajo, logrando un valor de rendimiento fotolítico de $0,052 \text{ mol Einstein}^{-1}$, para un $\text{pH}=2$ y utilizando una lámpara de baja presión. El autor destaca que estos valores son propios de esa sustancia y de esa mezcla específica de isómeros, que como se ha mencionado anteriormente tiene una composición distinta al LAS utilizado en este trabajo.

En relación a los valores obtenidos en el presente trabajo se puede destacar que el rendimiento fotolítico a valores del pH cercanos al pK_a son muy inferiores con respecto al resto. Esto puede ser debido precisamente a que a ese $\text{pH}=2,2$ existe una fracción no disociada de LAS y por ello menos tendente a la oxidación fotoquímica.

Con respecto a los valores obtenidos por Méndez-Díaz cabe pensar que además de la diferente composición de la sustancia es muy posible que las mayores concentraciones que se utilizan en este trabajo con respecto a las utilizadas por el citado autor influyan en la disparidad de los resultados. No sólo por el propio efecto de la concentración de LAS sino porque a altas concentraciones, como es el caso de este trabajo, las propiedades físicas de la disolución (turbidez, transparencia, etc) pueden incidir negativamente en la fracción de luz incidente, lo que a su vez puede reducir el valor del rendimiento fotolítico.

5.3.3 Cuantificación de la constante radicalaria.

Como se recoge en el mecanismo propuesto en el anterior apartado (reacciones 5.10 a 5.12), la oxidación mediante la combinación de $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ se produce principalmente por la reacción entre los radicales hidroxilo y el contaminante, además de por la fotólisis del LAS.

Por tanto la degradación de LAS, es decir la velocidad de reacción, tiene que tener cuenta esas dos contribuciones, tal y como se recoge en la ecuación 5.23 definida anteriormente.

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = I_0 \phi_{\text{LAS}} F_{\text{LAS}} [1 - \exp(-2,303L\epsilon_{\text{LAS}}[\text{LAS}])] + k_{\text{OH}}[\text{OH}^*][\text{LAS}]$$

En este caso, y habiendo calculado en el apartado anterior el rendimiento fotolítico de los LAS (ϕ_{LAS}) para diferentes valores de pH , el objetivo es la determinación de la constante cinética radicalaria, k_{OH} .

La ecuación anterior se puede simplificar teniendo en cuenta un estado estacionario, esto es, teniendo en cuenta que la concentración de radicales hidroxilo se mantiene constante (Beltrán, 1997; De, 1999; De Luis, 2008). En ese caso el término k_R representa una constante de reacción de pseudo-primer orden ($k_R = k_{OH} [OH^*]$).

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = I_0 \phi_{\text{LAS}} F_{\text{LAS}} [1 - \exp(-2,303L\epsilon_{\text{LAS}}[\text{LAS}])] + k_R[\text{LAS}] \quad 5.31$$

En la ecuación anterior F_{LAS} representa la fracción de radiación absorbida por el LAS con respecto al total de luz absorbida por todos los compuestos presentes en disolución. En el supuesto de que los únicos compuestos capaces de absorber radiación sean el LAS y el peróxido inicial el término F_{LAS} se expresa de la siguiente manera:

$$F_{\text{LAS}} = \frac{\epsilon_{\text{LAS}}[\text{LAS}]}{\epsilon_{\text{LAS}}[\text{LAS}] + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2}[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad 5.32$$

El valor de este parámetro varía durante la reacción a medida que las concentraciones de LAS y de peróxido decrecen con el tiempo, siendo constantes los valores de los coeficientes de extinción de cada compuesto. En cualquier caso, y a diferencia de la fotólisis del LAS donde este término tenía un valor de 1, en el caso de la oxidación en presencia de peróxido pueden generarse una mayor cantidad de subproductos de oxidación de LAS debido a la mayor intensidad de la oxidación. Estos subproductos pueden también absorber luz ultravioleta competitivamente con el LAS y el peróxido, por lo que en lugar de la anterior ecuación se considera más adecuado medir el término F_{LAS} de una manera más rigurosa, es decir, tal y como se había definido anteriormente en la ecuación 5.24.

En este caso la absorbancia total (μ_T) se calcula por la medida de la absorbancia a 254 nm de una muestra oxidada a cada tiempo de reacción. A ese mismo tiempo se mide la concentración de LAS, valor que se utiliza para el cálculo de la luz absorbida en ese momento por el LAS, $\mu_{\text{LAS}} = \epsilon_{\text{LAS}} [\text{LAS}]$.

Por otro lado, las altas concentraciones de LAS utilizadas en este trabajo permiten hacer una simplificación de la ecuación 5.31, tal y como se hizo anteriormente en la fotólisis directa en el cálculo de ϕ_{LAS} .

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

De esta manera la fracción correspondiente a la oxidación por fotólisis se podría sustituir por la ecuación 5.30. En este caso habría que añadir también el término F_{LAS} , que variaría con el tiempo de reacción al depender de las concentraciones de LAS y de peróxido.

$$-\frac{d[LAS]}{dt} = I_0 \phi_{LAS} F_{LAS} + k_R[LAS] = k_F + k_R[LAS] \quad 5.33$$

Donde se define la constante fotolítica como:

$$k_F = \frac{I_0 \phi_{LAS} \epsilon_{LAS}}{\mu_T} \quad 5.34$$

Conocidos los valores de ϕ_{LAS} y F_{LAS} es posible determinar la contribución de la fotólisis directa en este sistema, es decir, el primer término de la parte derecha de la igualdad. Para ello, se calcula la k_R por medio de un ajuste de los datos de la concentración de LAS frente al tiempo, por el sistema de mínimos cuadrados mediante una cinética de primer orden.

Tomando el ajuste de la velocidad total de oxidación de LAS a una constante de pseudo-primer orden (k_T , anteriormente denominada k), es posible cuantificar la contribución de cada mecanismo de degradación, es decir de la reacción radicalaria y de la fotólisis.

$$\%Fotólisis = \left[\frac{k_T - k_R}{k_T} \right] \times 100 \quad 5.35$$

En una primera instancia se han realizado estos cálculos a partir de la serie de experimentos realizados a $2,5 \text{ g L}^{-1}$, recogidos en la Tabla 5.3 y que fueron realizados para el análisis de la influencia del pH. Los resultados se recogen en la siguiente Tabla 5.6.

De los resultados obtenidos y tomando como ejemplo el $\text{pH}=3$, representado gráficamente en la Figura 5.11 se puede observar como a un valor de $R=10$ se logra un alto porcentaje de reacción radicalaria. Se podría considerar esa relación molar, con un 84% de contribución de la oxidación radicalaria frente al 16% de la fotólisis, como el valor límite para la participación radicalaria.

Tabla 5.6. Constantes radicalaria y global y contribución de cada mecanismo para diferentes valores de pH y R ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$).**pH=2,2** ($\phi_{LAS,pH=2,2}=0,0076 \text{ mol Einstein}^{-1}$)

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	$[OH^*] 10^{14}$ (M)
2	0,0078	0,0069	11,54	88,46	0,99
5	0,0091	0,0081	10,99	89,01	1,16
10	0,0081	0,0073	9,88	90,12	1,05
20	0,0086	0,0079	8,14	91,86	1,14
40	0,0132	0,0127	3,79	96,21	1,82

pH=3 ($\phi_{LAS,pH=3}=0,0189 \text{ mol Einstein}^{-1}$)

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	$[OH^*] 10^{14}$ (M)
2	0,0056	0,0033	41,07	58,93	0,47
5	0,0084	0,0058	30,95	69,05	0,83
10	0,0119	0,0099	16,10	83,90	1,42
20	0,0142	0,0127	10,56	89,44	1,82
40	0,0140	0,0131	6,43	93,57	1,88

pH=5 ($\phi_{LAS,pH=5} =0,0125 \text{ mol Einstein}^{-1}$)

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	$[OH^*] 10^{14}$ (M)
2	0,0063	0,0049	22,22	77,78	0,70
5	0,0058	0,0044	24,14	75,86	0,63
10	0,0097	0,0085	12,37	87,63	1,22
20	0,0089	0,0078	12,36	87,64	1,12
40	0,0107	0,01	6,54	93,46	1,44

pH=7 ($\phi_{LAS,pH=7}=0,0186 \text{ mol Einstein}^{-1}$)

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	$[OH^*] 10^{14}$ (M)
2	0,0045	0,0044	2,22	97,78	0,63
5	0,0067	0,0047	29,85	70,15	0,68
10	0,0096	0,0075	21,88	78,13	1,08
20	0,0077	0,0061	20,78	79,22	0,88
40	0,0156	0,0146	6,41	93,59	2,10

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

En cualquier caso se deben tomar estos datos de una manera relativa ya que los datos de contribución radicalaria y fotolítica son porcentajes relativos, que no están directamente correlacionados con la eliminación de LAS conseguida.

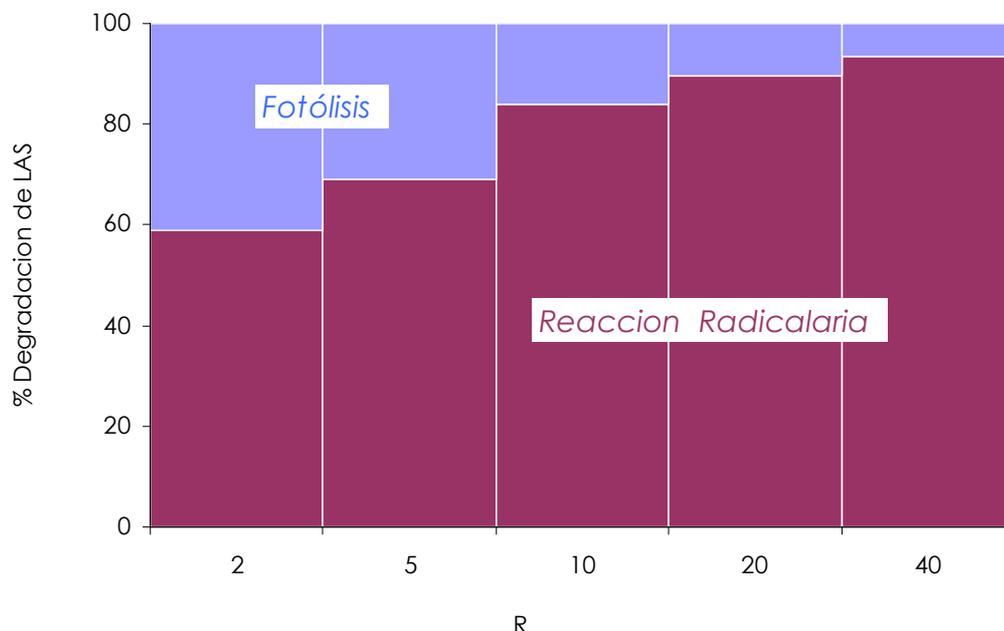


Figura 5.11. Contribución de la reacción radicalaria y la fotólisis en la oxidación de LAS a pH=3 ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, tiempo de reacción de 60 minutos).

En la anterior Tabla 5.6 se ha recogido también el valor de la concentración de los radicales hidroxilo $[OH^\bullet]$, habiendo considerado anteriormente el estado estacionario, $k_R=k_{OH}\cdot[OH^\bullet]$. La determinación de esa concentración se ha llevado a cabo tomando en consideración que la constante k_{OH} entre el LAS y los radicales hidroxilo tiene un valor de $1,16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, determinada por Beltrán (2000) en el tratamiento por ozonización del LAS.

Tomando de nuevo como ejemplo el pH=3 y tal como se aprecia en la Figura 5.12 la concentración de radicales aumenta con la relación de molar de oxidante, confirmando así la importancia de la contribución de las reacciones radicalarias. La concentración de radicales aumenta hasta llegar a un valor máximo de $1,82 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ para un relación molar de oxidante de 20, manteniéndose este valor casi constante para valores de R superiores (R=40).

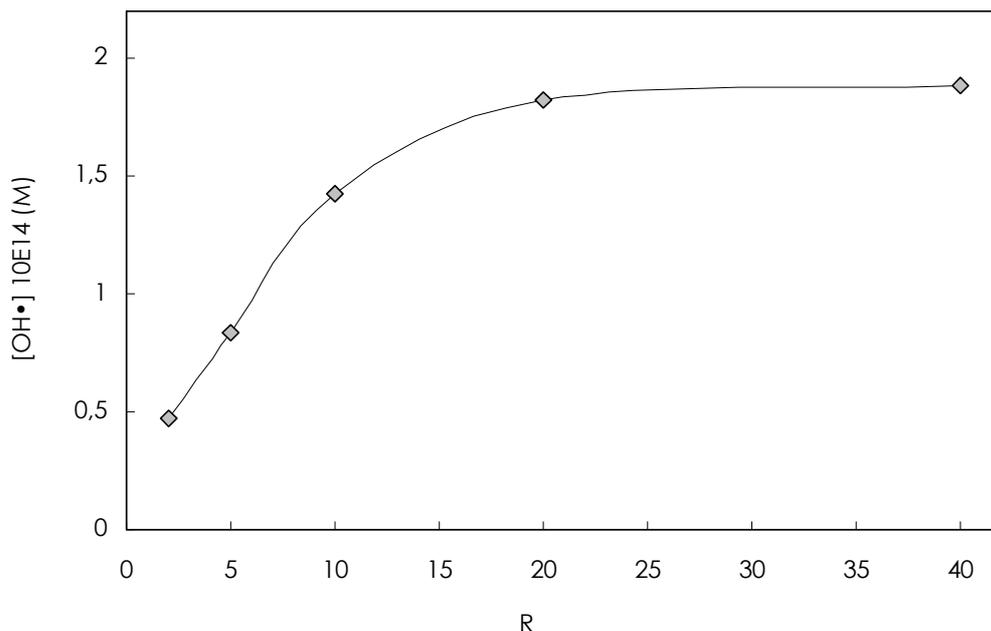


Figura 5.12. Concentración de radicales hidroxilo en función de la concentración de peróxido ($[LAS]_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, tiempo de reacción de 60 minutos).

En la siguiente Tabla 5.7 se recogen los mismos parámetros –la constante radicalaria y la contribución de cada mecanismo– en este caso calculados para la serie de experimentos realizados a diferentes concentraciones de LAS. Esos experimentos, cuyos resultados se recogían en la Tabla 5.4, se realizaron a $\text{pH}=3$ y un tiempo de reacción de 120 minutos.

Tabla 5.7. Constantes radicalaria y global y contribución de cada mecanismo para diferentes concentraciones iniciales de LAS y R ($\text{pH}=3$, tiempo de reacción de 120 minutos).

$[LAS]_0=1000 \text{ mg L}^{-1}$

R	k_T (min^{-1})	k_R (min^{-1})	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	$[OH^*] 10^{14}$ (M)
5	0,0187	0,0169	9,84	90,16	2,42
10	0,0212	0,0182	14,06	85,94	2,62
20	0,0252	0,0227	9,89	90,11	3,26
40	0,0274	0,0253	7,81	92,19	3,63

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

[LAS]₀=2500 mg L⁻¹

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	[OH [*]] 10 ¹⁴ (M)
5	0,0081	0,0078	3,80	96,20	1,12
10	0,0119	0,0111	6,51	93,49	1,59
20	0,0142	0,0134	5,69	94,31	1,93
40	0,0140	0,0133	4,68	95,32	1,91

[LAS]₀=5000 mg L⁻¹

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	[OH [*]] 10 ¹⁴ (M)
5	0,0033	0,0032	3,92	96,08	0,45
10	0,0041	0,0038	6,65	93,35	0,54
20	0,0070	0,0066	4,74	95,26	0,95
40	0,0054	0,0052	4,42	95,58	0,75

[LAS]₀=10000 mg L⁻¹

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	[OH [*]] 10 ¹⁴ (M)
5	0,0015	0,0015	2,68	97,32	0,21
10	0,0023	0,0022	5,26	94,74	0,31
20	0,0036	0,0035	3,35	96,65	0,50
40	0,0022	0,0021	5,48	94,52	0,30

[LAS]₀=20000 mg L⁻¹

R	k_T (min ⁻¹)	k_R (min ⁻¹)	% Fotólisis	% Reacc. Radicalaria	[OH [*]] 10 ¹⁴ (M)
5	0,0019	0,0018	0,54	99,46	0,26
10	0,0015	0,0015	0,65	99,35	0,22
20	0,0006	0,0006	9,56	90,44	0,08
40	0,0017	0,0017	0,00	100,00	0,24

En la tabla anterior se puede apreciar que también en este caso, es decir para diferentes concentraciones iniciales de LAS, la contribución radicalaria es siempre superior a la oxidación de LAS por fotólisis directa. Este resultado es independiente de la cantidad de oxidante adicionada,

y así, incluso a bajas relaciones molares de peróxido a LAS la contribución de la fotólisis tiene un peso muy reducido con respecto a la acción radicalaria.

En el caso de tomar una relación molar determinada, en la Figura 5.13 se ha considerado un $R=10$ a modo de ejemplo, se observa que la concentración inicial de LAS influye negativamente en la contribución de la fotólisis.

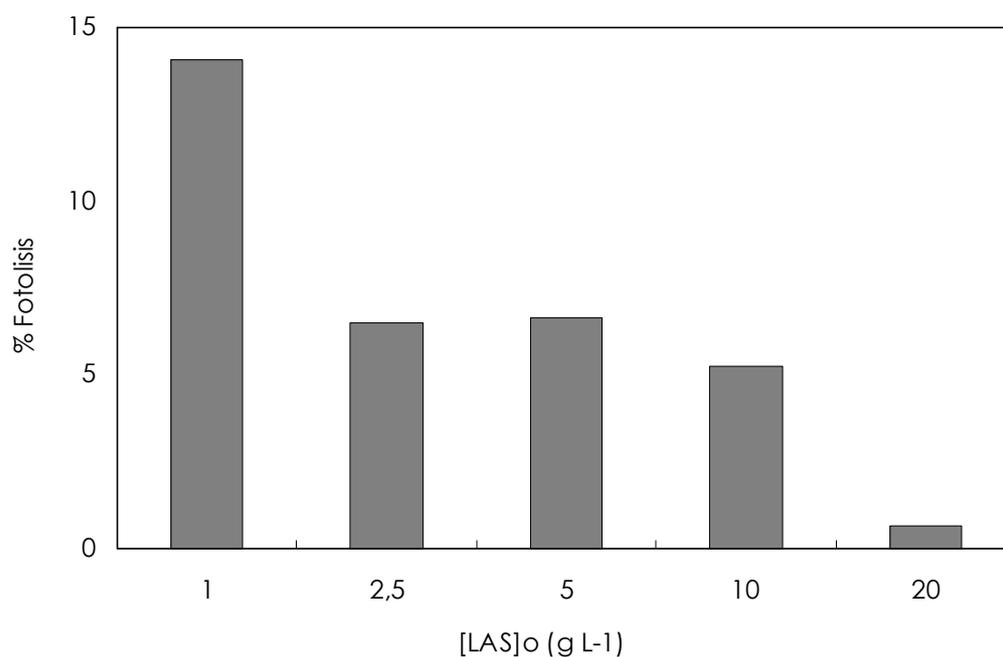


Figura 5.13. Contribución de la fotólisis para distintas concentraciones iniciales de LAS ($R=10$).

Puede apreciarse que si bien en la oxidación de 1 g L⁻¹ de LAS la fotólisis es de alrededor de un 15%, a partir de este valor la contribución fotolítica disminuye hasta valores de cerca de un 5%, siendo esta contribución inapreciable en la oxidación de 20 g L⁻¹ de LAS.

Por otro lado, de los resultados de la anterior Tabla 5.7 se puede apreciar que a elevadas concentraciones de LAS inicial (a partir de 5 g L⁻¹) la concentración de radicales decrece con la utilización de altas concentraciones de peróxido (a partir de un $R=20$).

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

Esto es debido a que a esas condiciones el peróxido en exceso reacciona con los radicales haciendo disminuir su concentración. Se corrobora por tanto el efecto observado en apartados anteriores, donde a elevadas concentraciones iniciales de LAS y altas relaciones se producía un decrecimiento en la oxidación de LAS. Esa disminución de radicales a partir de una concentración de peróxido ha sido observado también por Mazellier (2004) en la aplicación del sistema UV/H₂O₂ a diferentes surfactantes bencensulfonados.

5.4 EFECTO DE LA OXIDACIÓN EN LA BIODEGRADABILIDAD.

Son numerosos los autores que abogan por la utilización de la oxidación avanzada como un sistema de pretratamiento en una integración con el sistema biológico (Marco, 1997; Ollis, 2001; Sutton, 2011). En esa línea son numerosos los estudios que han logrado buenos resultados con el sistema UV/H₂O₂, (Mahvi, 2007; Kos, 2009; Shawaqfeh, 2010).

Son numerosos también los trabajos que han analizado desde la parte teórica y de diseño las mejores condiciones de operación para la integración de ambos sistemas (Esplugas, 1997; Tabrizi, 2004; Ried, 2006). En el caso de un efluente de LAS en alta carga sería también factible el tratamiento a través del proceso integrado. Son varios los autores que han probado una mejora de la biodegradabilidad de efluentes de LAS con diferentes tecnologías de oxidación avanzada. Es el caso de Beltrán (2000) utilizando la ozonización de efluentes sintéticos de LAS en baja carga o el de Patterson (2001) con la aplicación de la oxidación húmeda a 1,6 g L⁻¹ de LAS.

Si bien no existen demasiadas referencias sobre el tratamiento de LAS mediante el sistema integrado, sí se encuentran un buen número de trabajos en los que se ha analizado las mejores condiciones y el mecanismo de oxidación biológica de los LAS.

Se ha determinado que su biodegradación se produce en dos etapas. Una primera en la que se produce una primera ruptura de la cadena alquílica para dar lugar a distintos compuestos sulfonilcarboxilados, seguida de una segunda en la que se destruye el anillo aromático y la cadena sulfónica (van Ginkel, 1996). Sin embargo no todas las bacterias son capaces de llevar a cabo este segundo paso por lo que estos intermedios se pueden trasladar al medio, confiriendo una alta toxicidad y una seria amenaza para el medio ambiente (Jensen, 1999; León, 2002; Sanderson, 2006).

En cualquier caso, altas concentraciones de LAS son capaces de inhibir la primera etapa de oxidación biológica por lo que en muchos casos, sobre todo en efluentes de alta carga a partir de 3 g L⁻¹, es recomendable una oxidación química (Mehrvar, 2006). A esas concentraciones tan altas la mineralización de los LAS, es decir la oxidación total, resultaría en unos costes económicos inasumibles, con lo que la opción más acertada sería la integración de los procesos químico y biológico.

Ya que los procesos de oxidación avanzada tienen un alto coste tanto de inmovilizado como de operación, se hace muy necesario, aún a pesar de su integración con el tratamiento biológico, la realización de estudios de optimización de las variables de operación. El objetivo de ese estudio previo sería el determinar las mejores condiciones de operación de la oxidación avanzada, en relación a la eliminación de contaminante inicial y de coste del oxidante y operación. Se lograría así la máxima oxidación de la parte más tóxica del efluente que podría ser seguido por una oxidación biológica, contribuyendo como etapa final en el proceso degradatorio tanto del posible remanente del contaminante inicial como de sus intermedios.

En este trabajo y para comprobar la posibilidad de integración con un sistema biológico se han realizado pruebas de biodegradabilidad (respirometría y DBO_5) y pruebas de toxicidad a muestras tratadas a diferentes condiciones de reacción. Estos ensayos se han descrito ampliamente en la metodología, si bien es preciso recalcar que previamente a todas ellas se ha eliminado el peróxido de hidrógeno remanente, ya que podría conferir una gran toxicidad.

5.4.1 Análisis de biodegradabilidad.

Se ha medido la biodegradabilidad a los muestras oxidadas de 1, 2,5, 5, 10 y 20 g L⁻¹ de LAS inicial, con la aditivación de un amplio rango de relaciones molares de peróxido a LAS a un pH=3 y un tiempo de reacción de 120 minutos. Son los resultados de oxidación de la Tabla 5.4.

El análisis de la biodegradabilidad se ha llevado a cabo mediante pruebas de **respirometría** y ensayos de **DBO₅**. Ambos métodos se basan en la respiración endógena de microorganismos de lodos de depuradora tal como se detalla en el capítulo 3 relativo a la metodología.

La Figura 5.14 representa una gráfica genérica de una respirometría, con un consumo de oxígeno de la muestra inoculada durante 24 horas. Se aprecian tres zonas diferenciables, una primera zona de acondicionamiento de los microorganismos (respiración endógena) seguida de una zona en la cual el consumo de oxígeno aumenta de forma considerable (respiración exógena) y una última zona de estabilización o consumo nulo de oxígeno. Tal como se recoge en el capítulo de metodología la biodegradabilidad se ha cuantificado con la pendiente normalizada (kr) de la zona de respiración exógena.

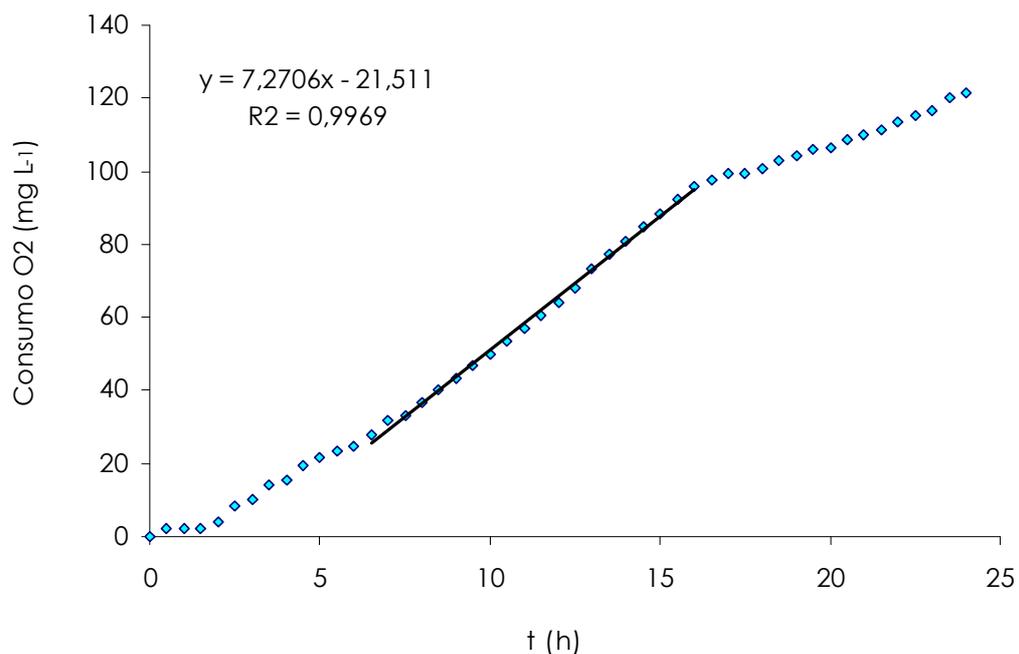


Figura 5.14. Figura genérica del consumo de oxígeno.

En la Figura 5.15 se observa como el nivel de biodegradabilidad de las muestra sin tratar es inferior al nivel obtenido para las muestras tratadas con el sistema UV/H₂O₂.

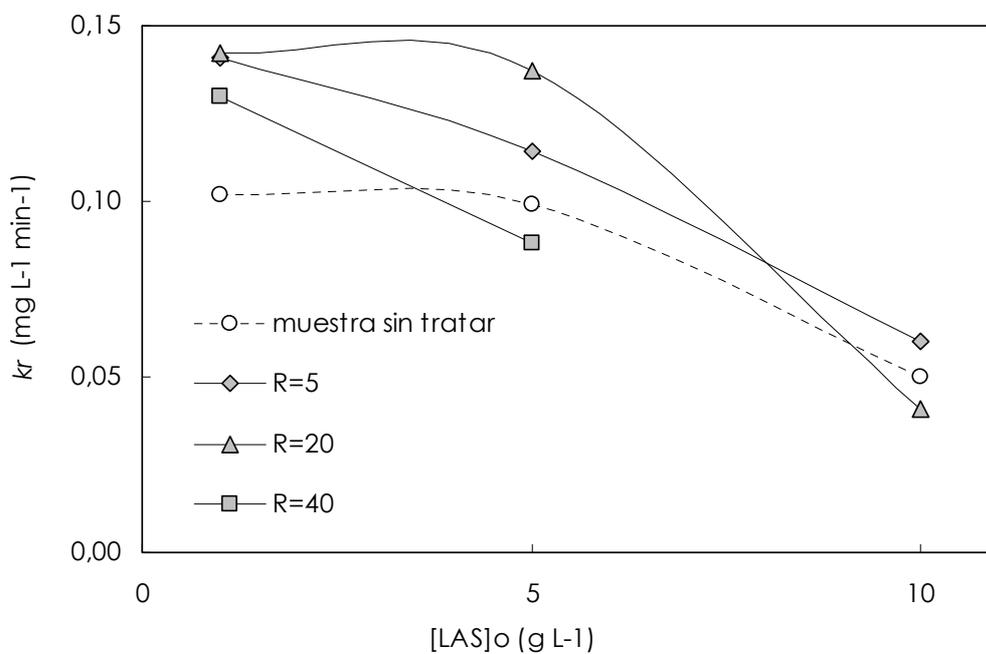


Figura 5.15. Biodegradabilidad por respirometría de las muestras tratadas y sin tratar.

5. Tratamiento frotolítico para alta carga.

La biodegradabilidad aumenta con la relación molar hasta alcanzar un valor crítico de $R=40$, donde la biodegradabilidad disminuye y se obtienen valores similares a los que se hubieran obtenido sin oxidar el contaminante. Esto puede ser debido a la formación de intermedios tóxicos y poco biodegradables.

Por otra parte en la Figura 5.16 se aprecia una mejora de la biodegradabilidad con la relación molar. Este incremento es tanto más importante cuanto menor es la concentración inicial de LAS. Este hecho ocurre hasta valores de relación molar entre 5 y 10 y no a valores mayores, en los que el nivel de biodegradabilidad disminuye o se mantiene constante. Por lo tanto, adiciones de peróxido superiores a $R=10$ no son recomendables sólo desde la perspectiva de la mejora de la biodegradabilidad.

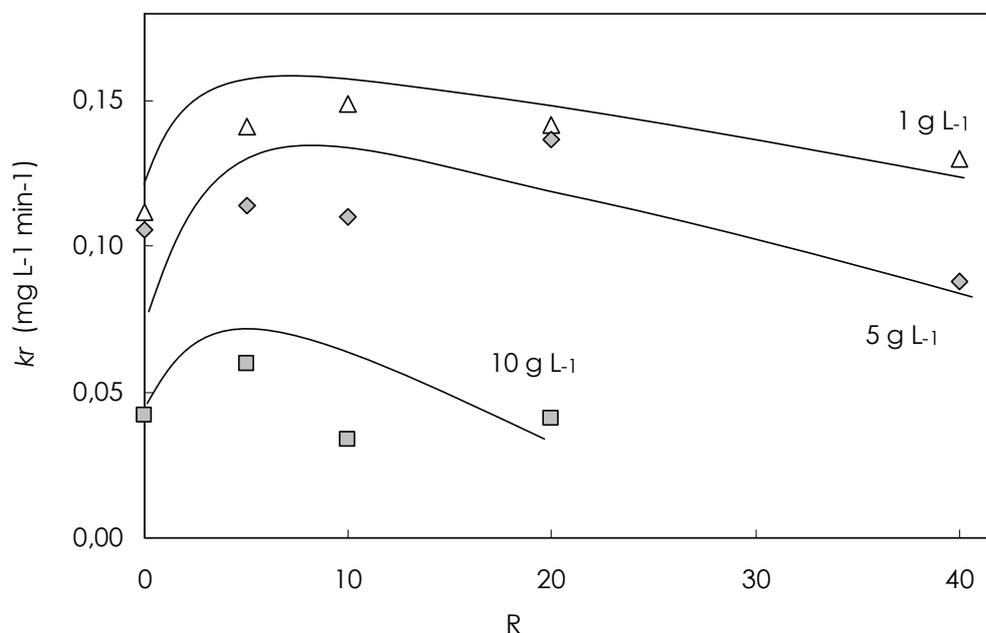


Figura 5.16. Evolución de la biodegradabilidad por respirometría en función de la concentración inicial de LAS para diferentes valores de relación molar.

El hecho de que se consiga menor o igual biodegradabilidad con valores altos de oxidante (entre $R=20$ y 40) puede ser debido a que en estos casos pueden haberse generado intermedios que aumentan la toxicidad.

Esto explicaría que en algunos casos como en el de 10 g L^{-1} sean más tóxicas las muestras tratadas con una relación molar de 20 ó 40 que a valores inferiores ($R=10$), a pesar de que en estos casos se consiguen eliminaciones superiores de LAS.

Estos resultados coinciden con los ensayos de biodegradabilidad realizados por Mehrvar (2005, 2006) en el tratamiento de LAS con UV/H₂O₂. En esos trabajos se hace referencia a un porcentaje remanente de DQO no-biodegradable que puede corresponder a intermedios tóxicos. Estos compuestos, mayoritariamente intermedios sulfonilcarboxilados producidos por una ruptura de la cadena alquílica, son refractarios a la biodegradación (Patterson, 2002).

Como contraste a estas pruebas de respirometría se realizaron también a las mismas muestras tratadas unos ensayos de **DBO₅**, que también se basa en la respuesta de los microorganismos a los compuestos tóxicos. En este caso el sustrato era el mismo que para la respirometría, es decir, lodos activos de depuradora.

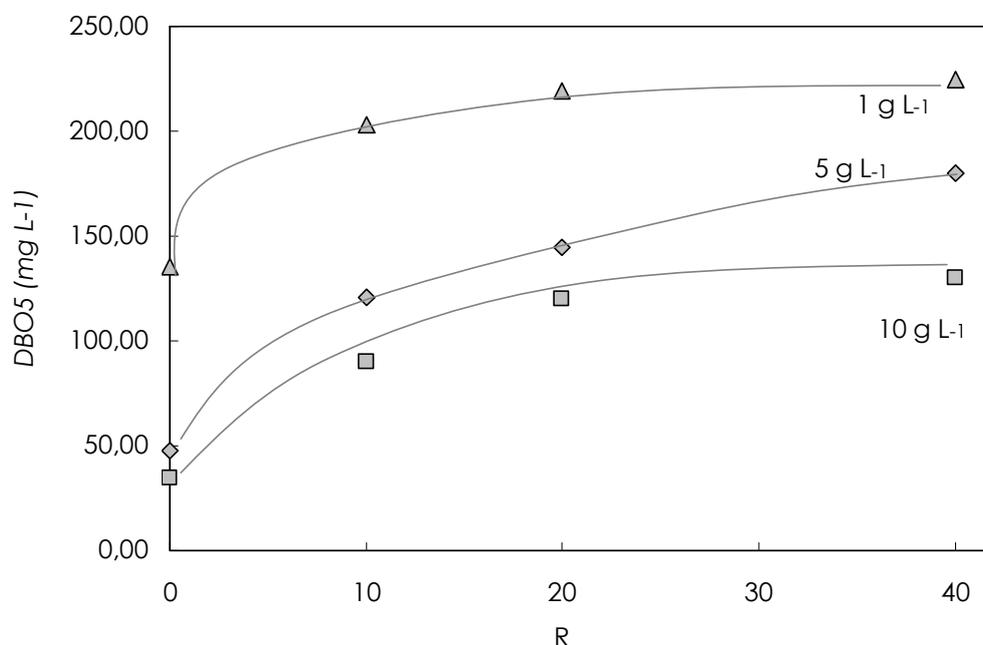


Figura 5.17. Biodegradabilidad (DBO₅) de las muestras tratadas.

En este caso se observa que la evolución del parámetro DBO₅ es muy parecida a los resultados de la respirometría, es decir, la biodegradabilidad de las muestras tratadas aumenta con el tratamiento para cada una de las tres concentraciones estudiadas. Además, en este caso se cumple que las muestras tratadas son en la mayor parte de las ocasiones más biodegradables que la muestra sin tratar. La DBO₅ de las muestras sin tratar es de 53, 21 y 10 mg L⁻¹ para 10, 5 y 1 g L⁻¹ de LAS inicial, respectivamente.

5.4.2 Análisis de la toxicidad.

Tal como se ha explicado ya en el capítulo relativo a la metodología, la medida de toxicidad se ha realizado mediante la respuesta de la bacteria marina *vibrio fischeri* al medio con el que se pone en contacto, cuantificándose la respuesta mediante los niveles de luminiscencia emitidos por dicha bacteria. Como se apunta en el capítulo de la metodología, los resultados se dan en la forma de unidades de toxicidad (TU) o Equitox.

La toxicidad de las muestras sin tratar, esto es, de disoluciones sintéticas de LAS con concentraciones de 1, 5 y 10 g L⁻¹ son de 120, 450 y 900 Equitox respectivamente. Es decir, la toxicidad de la muestra aumenta casi proporcionalmente con la concentración de LAS. Estos niveles de toxicidad son siempre superiores a los permitidos por la legislación ya que el límite de vertido al colector en la comarca del Gran Bilbao en base a los requerimientos de la entidad gestora se sitúa en un máximo de 50 Equitox.

En las muestras tratadas mediante oxidación mediante el sistema UV/H₂O₂ se logra en general una reducción de la toxicidad en comparación a la muestras sin tratar.

En la aplicación de la fotólisis directa (R=0), a pesar de que en algunos casos se consiguen unas eliminaciones de LAS moderadas, esto no se traduce en una reducción proporcional de la toxicidad. Así por ejemplo aunque en la oxidación de 1 y 2,5 g L⁻¹ se consiguen eliminaciones del 30% y del 24% del LAS inicial respectivamente, la toxicidad de las muestras tratadas no disminuye con respecto a la muestra sin tratar. Puede deducirse entonces que esa eliminación de LAS se deriva a la formación de intermedios de oxidación más tóxicos que el compuesto LAS original.

En cuanto a las muestras tratadas en presencia de peróxido, el incremento de la oxidación de LAS con la adición de peróxido (resultados en la Tabla 5.4) no se traduce en una disminución proporcional de la toxicidad (Figura 5.18). Es decir, la toxicidad disminuye muy poco a medida que aumentamos la relación molar adicionada. Por tanto se puede decir que en general se consigue una reducción moderada de la toxicidad de las muestras tratadas con la aplicación del tratamiento de oxidación, ya que las muestras tratadas son ligeramente menos tóxicas que las muestras sin tratar.

En el caso del tratamiento de 1 g L^{-1} de LAS, tal como se ve en la Figura 5.18 se puede decir que un incremento en la relación molar utilizada tiene un efecto beneficioso en la reducción de la toxicidad a relaciones molares bajas.

Así por ejemplo la utilización de relaciones molares de 5, 10 y 20, que resultan en eliminaciones de entre 83 y 93% del LAS inicial, reducen la toxicidad del efluente en hasta un 75% con respecto al nivel inicial. Esta reducción en la toxicidad hace que el efluente sea apto para su tratamiento biológico ya que se reduce la toxicidad hasta por debajo de 50 Equitox, que como se ha dicho anteriormente es el límite de vertido a colector en el área del Gran Bilbao.

En consecuencia, en estos casos de tratamiento de 1 g L^{-1} LAS con relaciones molares bajas de oxidante es aconsejable la combinación del tratamiento de oxidación con el tratamiento biológico, ya que la mayoría del LAS inicial se elimina por oxidación y la muestra tratada está por debajo de los límites de vertido.

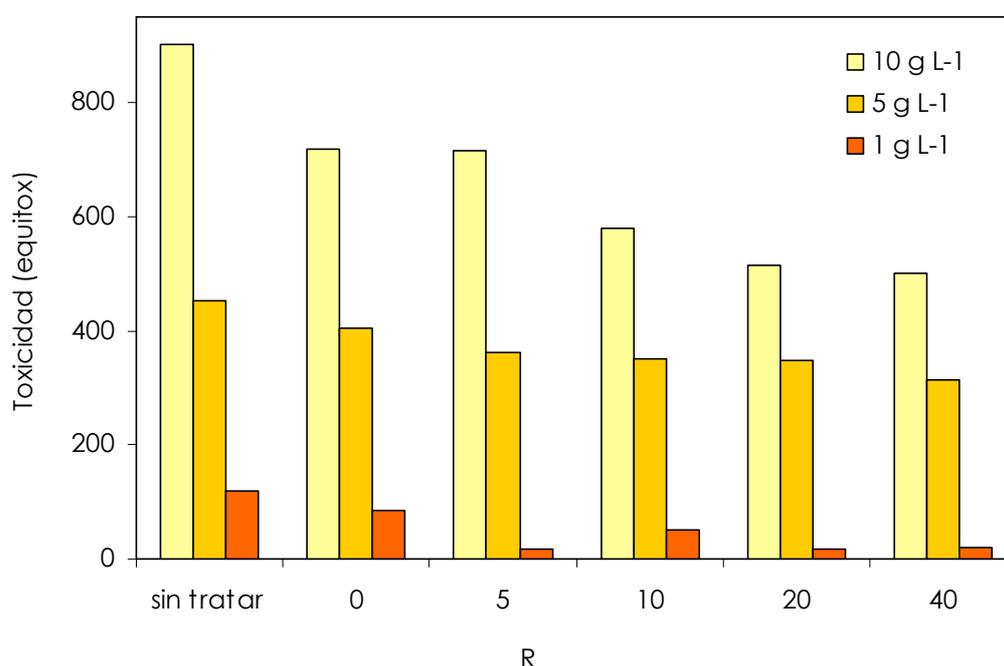


Figura 5.18. Toxicidad de las muestras de 1, 5 y 10 g L^{-1} de LAS sin tratar y tratadas con diferentes relaciones molares de peróxido a LAS.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

En cuanto a la toxicidad de las disoluciones oxidadas de 5 y 10 g L⁻¹ se puede decir que la reducción de la misma no es tan acusada como en el caso de 1 g L⁻¹, lo cual se corresponde con la menor eliminación de LAS conseguida en estas oxidaciones de alta carga de LAS.

Tal como se observa por ejemplo en el caso de la muestra oxidada de 10 g L⁻¹, y en menor medida en 5 g L⁻¹, la reducción de la toxicidad es gradual con un aumento en la relación molar utilizada, en concordancia con la eliminación de LAS conseguida en la oxidación, disminuyendo la toxicidad hasta por debajo del valor del de la muestra sin tratar cuando se utiliza un valor máximo de peróxido de R=40.

5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Aleboye A., Aleboye H., Moussa Y., 'Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange', *Dyes and Pigments*, 57, 67–75, 2003.
- Alnaizy R., Akgerman A., 'Advanced oxidation of phenolic compounds', *Advances in Environmental Research*, 4, 233–244, 2000.
- Al-Momani F., Touraud E., Degorce-Dumas J.R., Roussy J., Thomas O., 'Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewaters by VUV photolysis', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153, 191–197, 2002.
- Al-Momani F. (2), Touraud E., Roussy J., Dagorce-Dumas J.R., Thomas O., 'Photochemical degradation of reactive dyes: colour removal and biodegradability improvement', *Proceedings of the 9th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*, 6–24, 323, Barcelona 2002.
- Arslan-Alaton I., Erdinc E., 'Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry', *Water Research*, 40, 3409–3418, 2006.
- Arslan-Alaton I., Cokgor E.U., Koban B., 'Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation', *Journal of Hazardous Materials*, 146, 453–458, 2007.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J., 'The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7, 127–144, 2006.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., 'Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent', *Chemosphere*, 55, 35–43, 2004.
- Ballesteros M.M., Casas J.L., Oller I., Malato S., Sánchez Pérez J.A., 'A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions', *Toxicology and Environmental Safety*, 73, 1189–1195, 2010.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

- Baxendale J.H., Wilson, J.A., 'The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities', *Transactions of the Faraday Society*, 53, 344–356, 1957.
- Beltrán F.J., Ovejero G., Acedo B., 'Oxidation of atrazine in water by UV radiation combined with hydrogen peroxide', *Water Research*, 27, 1013–1021, 1993.
- Beltrán F.J., Ovejero G., Rivas J., García-Araya J.F., 'Oxidation of polynuclear hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1607–1615, 1995.
- Beltrán-Heredia J., Benítez F.J., González T., Acero J.L., Rodríguez B., 'Photolytic decomposition of Bentazone', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 206–212, 1996.
- Beltrán F.J., González M., González J.F., 'Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide', *Water Research*, 31(10), 2405–2410, 1997.
- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Frades J., Álvarez P. Gimeno O., 'Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters', *Water Research*, 33(3), 723–732, 1999.
- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M. 'Sodium dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater. 1. Kinetics of decomposition by ozonation', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2214–2220, 2000.
- Benítez, F.J., Beltran-Heredia J., 'Degradation of Protocatechuic Acid by two Advanced Oxidation Processes: O₃/UV Radiation', *Water Research*, 30, 7, 1597–1604, 1996.
- Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Acero J.L., Rubio F.J., 'Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 312–320, 2001.
- Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldán G., Casas F., 'Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices', *Chemical Engineering Journal*, 168, 1149–1156, 2011.

- Blanco J., Fernández P., Malato S., 'Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview', *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 4–15, 2007.
- Błędzka D., Gmurek M., Gryglik M., Olak M., Miller J.S., Ledakowicz S., 'Photodegradation and advanced oxidation of endocrine disruptors in aqueous solutions', *Catalysis Today*, 151, 125–130, 2010.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A. B., 'Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (2), 513–886, 1988.
- Camarero L.M., Peche R., Merino J.M., Rodriguez E., 'Photo-assisted oxidation of the dye indigocarmine in an acid medium', *Environmental Engineering Science*, 20, 4, 2003.
- Chamarro E., Esplugas S., 'Photodecomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Influence of pH', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57, 273–279, 1993.
- Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M., Smith D.W., 'Treatability study on membrane concentrate containing pesticides using advanced oxidation processes', *Ozone: Science & Engineering*, 32, 16–24, 2010.
- Chin W.H., Roddick F.A., Harris J.L., 'Greywater treatment by UVC/H₂O₂', *Water Research*, 43, 3940–3947, 2009.
- Christensen A., Gurol M.D., Garoma T., 'Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor', *Water Research*, 43, 3910–3921, 2009.
- Chu W., 'Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay UV/H₂O₂ process', *Chemosphere*, 44, 935–941, 2001.
- Chu W., Kwan C.Y., 'The direct and indirect photolysis of 4,4'-dichlorobiphenyl in various surfactant/solvent-aided systems', *Water Research*, 36, 2187–2194, 2002.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parsons S.A., Poulios I., Mantzavinos D., 'Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776, 2008.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

- Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W., Green S.A., 'A kinetic model for UV/ H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor', *Water Research*, 33, 10, 2315–2328, 1999.
- Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P., 'A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysis for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂', *Applied Catalysis B-Environmental*, 36(3), 231–237, 2002.
- Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P., 'Green chemistry at work: from "LAS (linear alkylbenzenesulphonic acids) waste" to fine chemicals by iron/O₂ oxidation', *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 117–122, 2004.
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., 'Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters', *Journal of Photochemistry and Photobiology: A. Chemistry*, 157, 111–116, 2003.
- De A.K., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Dutta B.K., 'Estimation of OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/H₂O₂ photo-oxidation', *Journal of Hazardous Materials B*, 64, 91–104, 1999.
- De Laat J., Tace E., Dore M., 'Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solutions by UV/H₂O₂', *Water Research*, 28, 2507–2519, 1994.
- De Luis, Ana M^a, 'Degradación de compuestos fenólicos en disolución acuosa con peróxido de hidrógeno: modelización de los sistema de generación de radicales', Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 1999.
- De Luis, A., Lombraña J.I., Menéndez A., 'Characterization of the radical oxidative level in the degradation of phenolic compounds with H₂O₂/UV', *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 11 (1), 21–32, 2008.
- Domenech X., Jardim W., Litter M., 'Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes', en 'Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, Madrid, 7–34, 2004.

- Dotson A.D., Keen V.S., Metz D., Linden K.G., 'UV/H₂O₂ treatment of drinking water increases post-chlorination DBP formation', *Water Research*, 44, 3703–3717, 2010.
- Esplugas S., Ollis D.F., 'Economic analysis of integrated (chemical and biological) processes for water treatment', *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 2, 197, 1997.
- Fatta-Kassinos D. (eds.), 'Xenobiotics in the urban water cycle: mass flows, environmental processes, mitigation and treatment strategies', *Environmental Pollution*, 16, 2010.
- Fernández-Alba A.R., Hernando Guil L., Diaz Lopez G., Chisti Y., 'Toxicity of pesticides in wastewaters: a comparative assessment of rapid bioassays', *Analytica Chimica Acta*, 426, 289–30, 2001.
- Glaze W.H., Lay Y., Kang, J.W., 'Advanced oxidation Processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-Dibromo-3-chloropropane in Water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 2314–2323, 1995.
- 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, 501–551, 2004.
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., 'Comparing the performance of various advanced oxidation processes for the treatment of acetone contaminated water', *Journal of Hazardous Materials*, 92, 33–50, 2002.
- Jensen J., 'Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in terrestrial environment', *The Science of the Total Environment*, 226, 93–111, 1999.
- Klamerth N., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R., 'Application of photo-Fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater', *Environmental Science & Technology*, 44, 1792–1798, 2010.
- Kos L., Perkowski J., 'Chemical oxidation as a stage of highly efficient technologies for textile wastewater treatment', *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 17,5, 99–105, 2009.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

- Koubek E., 'Photochemically induced oxidation of refractory organics with hydrogen peroxide', *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 14(3), 348–350, 1975.
- Kurniawan T.A., Lo W.H., 'Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H₂O₂ oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment', *Water Research*, 43, 4079–4091, 2009.
- Latifoglu A., Gurol M.D., 'The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes', *Water Research*, 37, 1879–1889, 2003.
- Leifer A., 'The kinetics of environmental aquatic photochemistry', American Chemical Society, York (PA), 1988.
- León V.M., Saez M., González-Mazo E., Gómez-Parra A., 'Occurrence and distribution of linear alkylbenzene sulfonates and sulfophenylcarboxylic acids in several Iberian littoral ecosystems', *The Science of the Total Environment*, 288, 215–226, 2002
- Litter M.I., 'Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares', en 'Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua', Blesa M.A. y Blanco Gálvez J., Editores, Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín, Prov. de Buenos Aires, Argentina, Cap. 5, 67–83, 2005.
- Litter M.I., Quici N., 'Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment', *Recent Patents on Engineering*, 4, 217–241, 2010.
- López J.L., García Einschlag F.S., González M.C., Capparelli A.L., Oliveros E., Hashem T.K., Braun A.M., 'Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 177–184, 2000.
- López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Gómez-Pacheco C.V., Rivera-Utrilla J., 'Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85, 1325–1333, 2010.
- Mahvi A.H., Maleki A., Alimohamadi M., Ghasri A., 'Photo-oxidation of phenol in aqueous solution: Toxicity of intermediates', *Korean J. Chem. Eng.*, 24(1), 79–82, 2007.

- Mailhot G., Bolte M., Ayaz A., 'Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by Fe(III) in aqueous solution', *Chemosphere*, 41, 363–370, 1999.
- Malaiyandi M., Sadar H., Lee P., O'Grandy, R., 'Removal of organic in water using hydrogen peroxide in presence of ultraviolet light', *Water Research*, 14, 1131–1135, 1980.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernandez-Ibañez P., Campos A., 'Optimizing solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidizing species; application to the recycling of pesticide containers', *Applied Catalysis B: environmental*, 28, 163–174, 2000.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Pérez-Estrada L., 'Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant', *Journal of Hazardous Materials*, 146, 440–446, 2007.
- Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., 'Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends', *Catalysis Today*, 147, 1–59, 2009.
- 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.
- Matsuo T., Nishi T., Matsuda M., Izumida T., 'Compatibility of the UV-O₃ system for laundry wastewater treatment in nuclear power plants', *Nuclear Technology*, 119 (2), 149–157, 1997.
- Mazellier P., Rachel A., Mambo V., 'Kinetics of benzenesulfonates elimination by UV and UV/H₂O₂', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 389–393, 2004.
- Mehrvar M., Tabrizi G.B, Abdel-Jabbar N., 'Effects of pilot-plant photochemical pre-treatment (UV/H₂O₂) on the biodegradability of aqueous linear alkylbenzene sulfonate (LAS)', *International Journal of Photoenergy*, 7(4), 169–174, 2005.
- Mehrvar M., Tabrizi G.B., 'Combined photochemical and biological processes for the treatment of linear alkylbenzene sulfonate in water', *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41, 581–597, 2006.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

- Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Canonica S., von Gunten U., 'Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals', *Chemical Engineering Journal*, 163, 300–306, 2010.
- Munter R., 'Advanced oxidation processes-current status and prospects', *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, series Chemistry*, 50, 2, 59–80, 2001.
- Muruganandham M., Swaminathan M., 'Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process', *Dyes and Pigments*, 62 271–277, 2004.
- Nicole I., De Laat J., Doré M., Duguet J.P., Bonnel C., 'Utilisation du rayonnement ultraviolet dans les traitement des eaux: Mesure du flux photonique par actinometric chimique au peroxyde d'hydrogene (Use of U.V. radiation in water treatment: measurement of phonolic flux by hydrogen peroxide actinometry)', *Water Research*, 157–168, 1990.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M. I., Gernjak W., Pérez-Estrada L. A., Muñoz J.A., Ramos C., Pulgarín C., 'Pre-industrial-scale combined solar photo-Fenton and immobilized biomass activated-sludge biotreatment', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 7467–7475, 2007.
- Ollis D.F., 'On the need for engineering models of integrated chemical and biological oxidation of wastewater', *Water Science and Technology*, 34 (5), 117–123, 2001.
- Olmez-Hanci T., Dalmaz B., Arslan-Alaton I., Kabdas I., Tunay O., 'Kinetic modeling and toxicity assessment of diethyl phthalate treated by H₂O₂/UV-C process', *Ozone: Science & Engineering*, 32, 238–243, 2010.
- Palm W.-U., Kopetzky R., Ruck W., 'OH-radical reactivity and direct photolysis of triphenyltin hydroxyde in aqueous solution', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 105–114, 2003.
- Patterson D.A., Metcalfe I.S., Xiong F., Livingston A.G., 'Wet air oxidation of linear alkylbenzene sulfonate 1. effect of temperature and pressure', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5507–5516, 2001.

- Patterson D.A., Metcalfe I.S., Xiong F., Livingston A.G., 'Biodegradability of linear alkylbenzene sulfonates subjected to wet air oxidation', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1039–1049, 2002.
- Primo O., Rivero M.J., Ortíz I., Irabien A., 'Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity', *Chemical Engineering Journal*, 134, 23–28, 2007.
- Raj C.B.C., Quen H.L., 'Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H₂O₂ process through a statistical technique', *Chemical Engineering Science*, 60, 5305–5311, 2005.
- Ried A., Mielcke J., Kampmann M., 'The right treatment step ozone and ozone/H₂O₂ for the degradation of none-biodegradable COD', *International Conference Ozone and UV*, April 3rd 2006.
- Sanches S., Barreto Crespo M.T., Pereira V.J., 'Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes', *Water Research*, 44, 1809–1818, 2010.
- Sanderson H., Dyer S.D., Price B.B., Nielsen A.M., van Compernelle R., Selby M., Stanton K., Evans A., Ciarlo M., Sedlak R., 'Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments', *Science of the Total Environment*, 368, 695–712, 2006.
- Sarría V., Parra S., Adler N., Péringer P., Benítez N., Pulgarín C., 'Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds', *Catalysis Today*, 76, 301–315, 2002.
- Scott J.P., Ollis D.F., 'Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations', *Environmental Progress*, 14, 88, 1995.
- Scott J.P., Ollis D.F., 'Engineering models of combined chemical and biological processes for water treatment: II. Recent illustrations and experiences', *Journal of Environmental Engineering*, 112, 1110, 1996.

5. Tratamiento fotolítico para alta carga.

- Serpone N., Sauve G., Koch R., Tahiri H., Pichat P., Piccinini E., Hidaka H., 'Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 94, 191–203, 1996.
- Serpone N., Salinaro A., 'Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis: Part I: Suggested protocol', *IUPAC. Pure & Applied Chemistry*, 71, 2, 3003–320, 1999.
- Serpone N., Horikoshi S., Emeline A.V., 'Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review', *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11, 114–131, 2010.
- Schrank S.G., Jose H.J., Moreira R.F.P.M., Schröder H.Fr., 'Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters', *Chemosphere*, 60, 644–655, 2005.
- Shawaqfeh A.T., Al-Momani F.A., 'Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy', *Solar Energy*, 84, 1157–1165, 2010.
- Sirtori C., Zapata A., Oller I., Gernjak W., Agüera A., Malato S., 'Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment', *Water Research*, 43, 661–668, 2009.
- Stapleton D.R., Konstantinou I.K., Hela D.G., Papadaki M., 'Photolytic removal and mineralisation of 2-halogenated pyridines', *Water Research*, 43, 3964–3973, 2009.
- Sutton N.B., Grotenhuis J.T.C., Langenhoff A.A.M., Rijnaarts H.H.M., 'Efforts to improve coupled in situ chemical oxidation with bioremediation: a review of optimization strategies', *Journal of Soils Sediments*, 11, 129–140, 2011.
- Tabrizi G.B., Mehrvar M., 'Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances', *Journal of Environmental Science and Health, Part A–Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39, 11–12, 3029–3081, 2004.
- Tabrizi G.B., Mehrvar M., 'Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate', *Separation and Purification Technology*, 49(2), 115–121, 2006.

- USEPA - United States Environmental Protection Agency, '*Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*', Washington, DC, 1998.
- van Ginkel G.C, '*Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms*', *Biodegradation*, 7, 151–164, 1996.
- Venhuis, S.H, Mehrvar M., '*Photolytic treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate*', *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 40(9), 1731–1739, 2005.
- Vilhunen S., Sillanpa M., '*Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review*', *Review Environmental Science and Biotechnology*, 9, 323–330, 2010.
- Volman D.H, Chen, J.C., '*The photochemical decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions of allyl alcohol at 2537 Å*', *Journal of American Chemistry Society*, 81, 4141–4144, 1959.
- Xu X.R., Li X.Y., Li X.Z., Li H.B., '*Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes*', *Separation and Purification Technology*, 68, 261–266, 2009.
- Zhang T., Oyama T., Horikoshi S., Zhao J., Serpone N., Hidaka H., '*Photocatalytic decomposition of the sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant in aqueous titania suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives*', *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 13–24, 2003.

6.

FOTÓLISIS TÉRMICA
PARA ALTA CARGA

6	FOTÓLISIS TÉRMICA PARA ALTA CARGA.....	243
6.1	Antecedentes de la aplicación de temperaturas superiores a la ambiental en las Tecnologías de Oxidación Avanzada (TOAs).....	244
6.1.1	Sistema Fenton.	247
6.1.2	Fotólisis.	248
6.1.3	Sistema foto-Fenton.	249
6.2	Estudio de la influencia de las variables de operación en el sistema UV/H ₂ O ₂ térmico.	250
6.2.1	Efecto de la potencia.	254
6.2.2	Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno.	259
6.2.3	Variables óptimas de reacción.	268
6.3	Otros criterios en la selección de las variables de operación del proceso.....	273
6.3.1	Mineralización.	273
6.3.2	Estudio de intermedios y estadios de oxidación.	275
6.3.3	Análisis de la biodegradabilidad.	288
6.3.4	Variables óptimas de trabajo.	290
6.4	Estudio cinético.	291
6.4.1	Eliminación de LAS.	293
6.4.2	Cálculo del rendimiento fotolítico (<i>quantum yield</i>).	296
6.4.3	Cuantificación de la reacción radicalaria.	298

6.4.4	Utilización del peróxido de hidrógeno.	301
6.5	Aspectos comparativos entre los sistemas fotolíticos.	303
6.5.1	Análisis del rendimiento.	305
6.5.2	Análisis de la relación aromáticos/toxicidad.	310
6.5.3	Conclusiones.	315
6.6	Referencias bibliográficas.	317

6 FOTÓLISIS TÉRMICA PARA ALTA CARGA.

Son varios los trabajos que han estudiado el efecto de la temperatura de reacción en las tecnologías de oxidación avanzada (Zapata 2010; Zazo 2011), pero son los menos los que lo han analizado en profundidad más allá de la constatación de un incremento de los niveles de oxidación. En el presente capítulo se quiere realizar un análisis de la viabilidad de la aplicación de temperaturas de reacción superiores a la ambiental, entre los 25 °C y los 80 °C, a un proceso de oxidación avanzada, en este caso al sistema UV/H₂O₂. Este podría ser el caso del aprovechamiento del calor residual de un efluente industrial que pudiera tener un nivel térmico elevado (Rodríguez, 2002).

Con este propósito se ha diseñado y construido un reactor UV, descrito en el capítulo 3 'Métodos experimentales y operacionales', que posibilita la realización de reacciones a esas temperaturas de una manera estable y constante durante toda la reacción. Este reactor, además de utilizar potencias de 100 y 200W, es geoméricamente distinto al utilizado anteriormente en el capítulo 5. Es por tanto, y no sólo por la capacidad de trabajar a temperaturas superiores a la ambiental, un sistema fotolítico distinto al anterior.

En este reactor se han llevado a cabo reacciones de oxidación a disoluciones de 1 g L⁻¹ de LAS a las temperaturas de reacción de 25, 40, 60 y 80 °C, mantenidas constantes a lo largo de toda la reacción. Como se ha comentado anteriormente se quieren reproducir o simular las condiciones de un efluente industrial de alta carga de un proceso productivo que genere un vertido con un nivel de temperatura superior al ambiental. Ese potencial poder calorífico puede ser aprovechado de distintas maneras, siendo una de ellas un proceso de descontaminación por oxidación avanzada.

Al igual que en los apartados anteriores relativos al análisis de los sistemas Fenton y UV/H₂O₂ –capítulos 4 y 5– respectivamente, este capítulo se abre primeramente con un **análisis de las variables operacionales** que influyen en la reacción.

Además, en este caso se han analizado otros aspectos de la oxidación del efluente como son los posibles **intermedios** generados en la reacción, la **biodegradabilidad** de las muestras tratadas o la mineralización (oxidación total).

Todo ello con el objeto de optimizar las condiciones de reacción en la utilización de la oxidación avanzada como un posible tratamiento previo a un tratamiento biológico.

Se ha considerado también de interés el análisis del posible efecto beneficioso de la temperatura en los principales **parámetros cinéticos**. Así, se han calculado diferentes constantes cinéticas para un amplio rango de temperaturas de reacción, lo que ha posibilitado el cálculo de energías de activación para distintas reacciones. Entre los parámetros calculados se ha incluido el rendimiento fotolítico (*quantum yield*), que como se ha visto en el capítulo anterior es específico de las tecnologías fotolíticas.

En la parte final del capítulo se ha realizado una **comparativa entre los dos sistemas fotolíticos** estudiados en este trabajo, por un lado el UV/H₂O₂ térmico y por el otro el UV/H₂O₂ convencional (a temperatura ambiental y con el reactor empleado en el capítulo 5). Esta comparativa se ha realizado además desde una doble vertiente, ya que se ha estudiado tanto en el LAS como en el fenol, los dos compuestos que se han utilizado a lo largo de este trabajo.

6.1 ANTECEDENTES DE LA APLICACIÓN DE TEMPERATURAS SUPERIORES A LA AMBIENTAL EN LAS TECNOLOGÍAS DE OXIDACIÓN AVANZADA (TOAs).

Las tecnologías de oxidación avanzadas existentes para el tratamiento de contaminantes en agua pueden clasificarse de diferente forma: técnicas fotolíticas y no fotolíticas (Domenech, 2004; Munter, 2001), técnicas de aplicación directa y técnicas que emplean combinaciones de las anteriores o bien técnicas oxidantes catalíticas y no catalíticas. Estas son sólo algunas de las clasificaciones que pueden hacerse (Gogate, 2004; Litter, 2005; Mantzavinos, 2008; Kim, 2011).

Otra posible clasificación distingue las técnicas que trabajan a unas condiciones de presión y temperatura moderadas, a menudo las ambientales –la ozonización, la fotocatalisis o el Fenton- y las que trabajan a temperaturas y/o presiones más elevadas que las ambientales (Kido, 2011).

Entre éstas últimas se pueden destacar la oxidación húmeda (*Wet Air Oxidation*, **WAO**) en la que se utiliza oxígeno o aire como agente oxidante, a presiones (0,5–20 MPa) y temperaturas (125–320 °C) elevadas (Imamura, 1999; López-Ramírez, 2000). Esta tecnología, aplicada por lo general a vertidos industriales de alta concentración (Santos, 2010) se ha demostrado eficaz en el tratamiento de efluentes surfactantes en alta carga (Oliver, 1999; Mantzavinos, 2000; Mantzavinos, 2001) y de disoluciones de alquilbencensulfonatos lineales, LAS (Cuzzola, 2004). A modo de ejemplo, la oxidación húmeda es capaz de reducir en un 86,4% la DQO inicial (48000 mg L⁻¹) de un efluente industrial emulsionado de naturaleza surfactante (Tang, 2003). En el caso específico de los LAS se ha aplicado a disoluciones sintéticas en alta carga (1600 mg L⁻¹) en las que se puede conseguir, a 240 °C y 1,5 MPa de presión parcial de oxígeno, una eliminación del LAS inicial del 100% con una reducción de la DQO del 70% (Patterson, 2001b).

Otra técnica de oxidación más severa en sus condiciones de operación es la oxidación supercrítica (*Supercritical Water Oxidation*, **SCWO**), que utiliza condiciones superiores a las del punto crítico del agua (374,2 °C y 21 MPa). Con esta tecnología se puede conseguir rendimientos de eliminación de contaminante superiores a las que se consiguen con la oxidación húmeda, a tiempos de reacción que apenas llegan al minuto (Horikoshi, 2003).

Si bien con estas técnicas de oxidación húmeda y supercrítica se consiguen resultados significativos para efluentes refractarios de naturaleza industrial y de una alta carga contaminante (Park, 2003; Shin, 2009), la utilización de estas condiciones de operación incide en un mayor coste de operación en comparación con las técnicas de oxidación química convencionales. Estos costes de operación y de inmovilizado sólo se ven justificados en el caso de que el efluente tratado supere los 20000 mg L⁻¹ de DQO (Santos, 2010), lo que no evita el coste de mantenimiento derivado de la corrosión, las deposiciones o las incrustaciones en el sistema.

Una alternativa atractiva dentro de estos procesos a condiciones críticas es la utilización de catalizadores heterogéneos en la oxidación húmeda, *Catalytic Wet Oxidation*, **CWO** (Kim, 2011). Se pueden así reducir significativamente los costes de operación, que en cualquier caso no dejan de ser elevados en comparación con las técnicas de oxidación más convencionales.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Son numerosos los trabajos que señalan estos procesos que utilizan condiciones de reacción extremas como los que mayor rendimiento ofrecen en la oxidación de efluentes industriales de naturaleza altamente tóxica y refractaria (Veriansyah, 2007).

Sin embargo otros estudios han sugerido que para ciertos efluentes contaminados los resultados conseguidos con un proceso de oxidación avanzada a condiciones ambientales, como la fotólisis en combinación con peróxido, pueden lograr similares resultados a los conseguidos con la oxidación húmeda. Este es el caso de un estudio comparativo de oxidación de compuestos fenólicos llevado a cabo por Alnaizy (2000) con unas condiciones menos agresivas y con un balance energético más positivo que las tecnologías de oxidación a condiciones superiores a la ambiental como la oxidación húmeda.

Volviendo a las tecnologías de oxidación avanzada convencionales, en las que se trabajan a condiciones de temperatura y presión ambientales como puedan ser la fotólisis, la ozonización o el reactivo Fenton o en combinaciones entre ellas (sistema foto-Fenton o fotólisis/ozono), son diversos los autores que han conseguido mejorar notablemente el rendimiento de la oxidación con la aplicación de condiciones de operación ligeramente superiores a las ambientales. Se ha constatado que la oxidación puede aumentar cuando se eleva la temperatura de reacción, aún cuando el nivel de temperatura no se eleva considerablemente, es decir, sin llegar a los niveles térmicos alcanzados en la oxidación húmeda o supercrítica (Zazo, 2011).

La utilización de estas temperaturas moderadamente más elevadas a la ambiental estaría justificada debido a que esos niveles térmicos representan en numerosas ocasiones las condiciones en las que se vierten algunos efluentes contaminados, como suele ser el caso por ejemplo de los vertidos de la industria de tintado (Rodríguez, 2002; Mandal, 2010).

Otros autores sugieren que la energía que se precisa para calentar la disolución hasta estas temperaturas de reacción podría provenir de la energía solar. Es el caso del denominado proceso híbrido Fenton solar (ISFH) (Sagawe, 2001), que utiliza los fotones de la luz solar en lugar de la irradiación UV.

Un aspecto determinante en la justificación del empleo de temperaturas de reacción moderadamente elevadas es que la reacción de los radicales hidroxilo con diferentes compuestos

orgánicos, que constituye la reacción clave en las tecnologías de oxidación avanzada, se ve favorecida por la temperatura en el rango entre 19 y 79 °C (Elliott, 1984; Jiménez, 2003).

Como contrapartida, la velocidad de reacción de estos radicales hidroxilo con el propio peróxido de hidrógeno también se ve favorecida con la temperatura debido a la no selectividad de estos radicales (Christensen, 1982; Santos, 2007), lo que puede constituir un decremento en la eficiencia de la oxidación.

En cualquier caso, son varios los autores que han aplicado temperaturas de reacción moderadamente elevadas en las tecnologías de oxidación operacionalmente más sencillas como son la ozonización (Ledakowicz, 2006), la fotocatalisis (Fathima, 2008), el Fenton, la fotólisis con UV o el foto-Fenton.

En muchos de esos trabajos se ha constatado el efecto beneficioso de la temperatura en el incremento de la reactividad del sistema, en la eliminación del contaminante, en la mejora de la biodegradabilidad de las muestras tratadas o en la eficiencia de utilización de peróxido, entre otros aspectos. En los apartados siguientes se han recogido, clasificados en función de diferentes tecnologías de oxidación, algunos de los resultados más significativos de la aplicación de la temperatura.

6.1.1 Sistema Fenton.

Se ha logrado la degradación de compuestos del tipo de las anilinas (Göb, 2001), de surfactantes aniónicos del tipo LAS (Lin, 1999), tintas con base de tiazina (Dutta, 2001) o tipo azo (Meric, 2004) aplicando en el sistema Fenton temperaturas de reacción superiores a la ambiental. En los casos anteriores se aplicaron temperaturas que no superaban los 60 °C, en ocasiones con resultados muy significativos como la reducción del tiempo medio de descomposición del compuesto inicial alrededor de 70 veces cuando se aumentaba la temperatura de reacción de los 10 °C a 50 °C en el caso de la oxidación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Lee, 2003). En este caso se utilizó el ión férrico en combinación con el peróxido de hidrógeno, identificándose que el efecto favorecedor de la temperatura en la oxidación radica en que la energía de activación de la reacción de iniciación entre el ión férrico y el peróxido es elevada (126 kJ mol⁻¹).

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Incluso un nivel menor de temperatura, de 10 a 35 °C, puede dar lugar a mejoras de un 50 a un 80% en la eliminación de toxinas en baja concentración (Al-Momani, 2007). A esta aplicación de calor a las reacciones de Fenton, en las que se han conseguido un incremento tanto de la eliminación del contaminante como de la velocidad de oxidación, ha sido denominado en ocasiones como sistema termo-Fenton (Lunar, 2000).

En cualquier caso, y tal como destaca Mandal (2010), la propia generación de radicales hidroxilo en el sistema Fenton es una reacción exotérmica, que se genera por la reacción del peróxido de hidrógeno y del sulfato férrico (FeSO_4). En el estudio desarrollado por el anterior autor se constata que es posible elevar la temperatura de reacción de un efluente industrial real de 30 °C a un máximo de 57 °C, logrando incrementos de 2,5 veces la eliminación de la DQO con ese aumento de temperatura.

A pesar de que algunos autores consideran los 30 °C como la temperatura óptima para el tratamiento Fenton convencional, tanto el anterior autor como otros autores (Ramírez, 2005; Gulkaya, 2006; Arslan-Alaton, 2007b) han corroborado que el valor óptimo de temperatura de reacción en el sistema Fenton es de alrededor de 50 °C. A partir de esa temperatura la descomposición del peróxido de hidrógeno desaconseja un aumento de la temperatura de reacción (Kiwi, 1993; Lin, 1997; Santos, 2007).

No obstante, Zazo (2011) ha estudiado específicamente la intensificación del Fenton con temperaturas superiores a ésta. Mediante unos ajustes de las concentraciones del ión ferroso y del peróxido de hidrógeno pueden alcanzarse niveles de temperatura de hasta 130 °C, con un consiguiente aumento de las velocidades de reacción, logrando además niveles de mineralización elevados.

6.1.2 Fotólisis.

En el caso de las tecnologías de oxidación avanzada que tienen como base la aplicación de la radiación ultravioleta –entre las que se incluyen la fotólisis, la foto-catálisis o el sistema foto-Fenton–, son varios los autores que han estudiado la aplicación de la temperatura para mejorar la eficacia de la reacción (Miller, 2001; Camarero, 2003; Rodríguez, 2007; Saritha, 2009).

Algunos autores han constatado y cuantificado un efecto positivo de la temperatura en el rendimiento fotolítico (también llamado eficiencia fotónica relativa o *quantum yield* en su denominación en inglés). Este término, que ya ha sido analizado en el capítulo anterior, hace referencia al número de moléculas que pasan de un estado a otro –bien por la conversión del reactivo pero sobre todo por la formación de productos– en relación a los fotones absorbidos por el reactante (Serpone, 1993). Específicamente en las tecnologías fotolíticas y fotocatalíticas el análisis cinético puede hacerse a través del cálculo del rendimiento fotolítico. Tomando como referencia este parámetro, la eficiencia fotónica se incrementa dentro del rango de temperatura entre 12 y 67 °C casi el doble en el caso de la oxidación fotocatalítica de derivados fenólicos como el 4-clorofenol, 2-metilfenol y el 2,4-dimetilfenol (Serpone, 1996).

En esa misma línea se han desarrollado unos muy interesantes trabajos que confirman la relación del *quantum yield* con la temperatura (Benítez, 1994; Benítez, 1995; Benítez, 1996; Beltrán-Heredia, 1996; Beltrán-Heredia, 2001). En toda esa línea de investigación se demuestra la influencia positiva de la temperatura en este término fotolítico, aún cuando las temperaturas de reacción no son muy elevadas, hasta un máximo de 40 °C. Este hecho demuestra los beneficios de un aumento de la temperatura a niveles moderadamente altos, que no repercutiría en un aumento excesivo del coste energético.

Sin entrar en detallados cálculos fotolíticos Stapleton (2009) ha apreciado el efecto favorecedor de la temperatura en las constantes de reacción de pseudo-primer orden en la fotólisis de disoluciones de piridinas halogenadas. Se logran así, aumentando la temperatura de 20 a 50 °C, incrementos en la oxidación del orden entre 6 y 9 veces superiores para las distintas piridinas estudiadas.

6.1.3 Sistema foto-Fenton.

En el sistema foto-Fenton, que combina el Fenton con el sistema UV/H₂O₂, se ha constatado el mismo efecto favorecedor de la temperatura en el rendimiento y cinética de las reacciones (Solozhenko, 1995; Ravina, 2002).

Sin embargo Zapata (2010), en un estudio de la oxidación de varios pesticidas en un rango entre 25 y 50 °C, ha encontrado efectos contrapuestos con la temperatura. Por un lado, se constata un aumento de la eficiencia de la reacción, ya que la regeneración de ión férrico a ferroso se ve favorecida por la temperatura. Por el contrario, a temperaturas elevadas (50 °C) se favorece la precipitación del hierro y por tanto una pérdida de eficiencia en el proceso.

Es interesante el trabajo desarrollado por Rodríguez (2002) en el que se aprovecha el posible potencial calorífico de un efluente de un proceso textil para lograr a través de este sistema foto-Fenton considerables aumentos del grado y velocidad de reacción. En este caso utilizando un máximo de temperatura de 60 °C se logran reducciones de más del 40 % de la DQO inicial (900 mg L⁻¹) en tiempos de reacción cercanos a las 2 horas. La sostenibilidad energética del proceso está garantizada y se justifica plenamente el aprovechamiento de ese nivel térmico.

En esta misma línea Sattler (2004) logra favorecer la viabilidad económica del proceso por la capacidad de alcanzar estas temperaturas por aplicación de sistemas de irradiación solar. La componente infrarroja de la radiación solar es capaz de calentar el efluente hasta las condiciones necesarias de alrededor de 40 °C, utilizando una dosis solar acumulada de 400 kJ m⁻² con la componente UV-A (315–400 nm) de la luz solar.

6.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN EN EL SISTEMA UV/H₂O₂ TÉRMICO.

El estudio de la influencia de las variables de operación en el sistema UV/H₂O₂ para LAS en alta concentración que se ha llevado a cabo en el capítulo anterior, quiere completarse en este capítulo analizando el efecto de la temperatura.

En una primera parte de este estudio, se recoge el análisis del efecto de la temperatura sobre las variables más características de este sistema de reacción como son la potencia y la concentración de peróxido de hidrógeno. Al igual que en capítulos anteriores la

concentración de peróxido añadida al sistema inicialmente se ha cuantificado en la forma de relación molar oxidante a contaminante, en adelante R.

Como se podrá comprobar, más que el efecto aislado de cada una de las variables anteriores, los resultados han demostrado el interés de analizar las sinergias que surgen de la combinación entre ellas. Así, los efectos de un aumento del nivel térmico en la oxidación no son agregados sino que se potencian con la aplicación de temperaturas de reacción superiores a la ambiental.

Para cada temperatura de reacción (25, 40, 60 y 80 °C) se ha estudiado un amplio rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno, siendo éste el principal agente oxidante del sistema UV/H₂O₂. Si bien en el capítulo anterior se han determinado las relaciones molares óptimas para el sistema fotolítico convencional, se ha considerado que en el sistema UV/H₂O₂ térmico puede existir la concurrencia de otros procesos adicionales. Por ello, en este capítulo se han vuelto a estudiar todo el rango de relaciones molares de peróxido a LAS, R= 0, 2, 5, 10, 20 y 30.

Estas series de experimentos con las combinaciones de distintas temperaturas de reacción y relaciones oxidante/contaminante se han reproducido para las dos potencias de operación del reactor, 100 y 200W respectivamente.

Los tiempos de reacción han sido en todos los casos de 60 minutos, cuantificando a tiempos regulares diferentes parámetros como la concentración de LAS y de peróxido de hidrógeno, entre otros. En todos los casos la concentración inicial de LAS ha sido de 1 g L⁻¹ en un volumen total de 4 litros. A partir de esa disolución se completa el llenado del reactor, con una capacidad de 3 litros.

Cabe mencionar que no se ha analizado el efecto del pH ya que tal como se ha concluido en el capítulo anterior esta variable no es determinante en la oxidación del LAS mediante el sistema UV/H₂O₂, si bien se favorece sensiblemente a pH ácidos. Se ha utilizado por tanto el pH propio de cada disolución, en torno a 2,2–2,4. El pH se ha monitorizado a lo largo de cada reacción pero no ha sido controlado.

La Tabla 6.1 recoge los principales resultados obtenidos en este capítulo, que se irán analizando desde distintas perspectivas a lo largo de los próximos apartados. Además de los experimentos de fotólisis en ausencia o presencia de peróxido, a cada una de las temperaturas

6. Fotólisis térmica para alta carga.

superiores a la ambiental (40, 60 y 80 °C) se han realizado experimentos con la sola aplicación de la temperatura de reacción. A través de estos experimentos, denominados 'Tc' en la tabla, se quiere comprobar el índice de degradación térmica de los LAS.

Tabla 6.1. Resultados del sistema UV/H₂O₂ térmico (potencia de 100W y tiempo de reacción de 60 minutos).

25 °C

R	% Elim. LAS	% Elim. Perox.	k (min ⁻¹)
0	14,82	-	0,0026
2	59,84	47,49	0,0152
5	73,81	44,09	0,0237
10	75,87	19,27	0,0282
20	79,44	21,44	0,0316
30	80,38	13,98	0,0318

40 °C

R	% Elim. LAS	% Elim. Perox.	k (min ⁻¹)
Tc (*)	12,17	-	0,0026
0	29,03	-	0,0065
2	73,63	94,22	0,0329
5	86,21	63,47	0,0432
10	87,94	26,02	0,0408
20	95,43	32,80	0,0877
30	95,90	22,38	0,0677

60 °C

R	% Elim. LAS	% Elim. Perox.	k (min ⁻¹)
Tc	6,94	-	0,0012
0	37,72	-	0,0087
2	71,93	100,00	0,0970
5	95,64	100,00	0,1221
10	98,75	81,59	0,1472
20	99,48	54,44	0,1415
30	100,00	46,88	0,1420

80 °C

R	% Elim. LAS	% Elim. Perox.	k (min ⁻¹)
Tc	7,58	-	0,0017
0	27,43	-	0,0071
2	66,83	100,00	0,1398
5	89,79	98,14	0,1912
10	100,00	100,00	0,2577
20	100,00	99,19	0,2903
30	100,00	100,00	0,2540

(*) Tc=degradación del LAS por la sola aplicación de la temperatura de reacción.

En una serie preliminar de experimentos se ha analizado la posible **degradación térmica** de los LAS por la sola aplicación de la temperatura. Como se deduce de los datos recogidos en la anterior Tabla 6.1 (denominados 'Tc') la descomposición es relativamente baja. Los valores oscilan entre un 6 y un 12% de descomposición del LAS inicial en el rango de temperaturas de reacción estudiadas: 40, 60 y 80 °C.

Esta degradación térmica puede deberse a una ruptura parcial de la cadena alquílica del LAS, ya que ésta es una de las primeras reacciones que se dan tanto en la degradación biológica como en la oxidación radicalaria (Mantzavinos, 2001).

En la representación del cromatograma del HPLC (Figura 6.1), se puede apreciar el incremento de un pico que se detecta a tiempos menores del tiempo de retención del C₁₀, lo que hace suponer una ruptura de las cadenas alquilo por los extremos dando lugar a moléculas de LAS con cadenas alquílicas de menor tamaño.

Una vez que se ha determinado la poca contribución de la degradación térmica de los LAS, los siguientes apartados corresponden a los experimentos en los que se ha aplicado la **fotólisis**, en presencia o ausencia de peróxido. Se hará un análisis de la influencia de la temperatura de reacción en distintas variables de operación, como la potencia del reactor o la concentración de peróxido adicionada.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

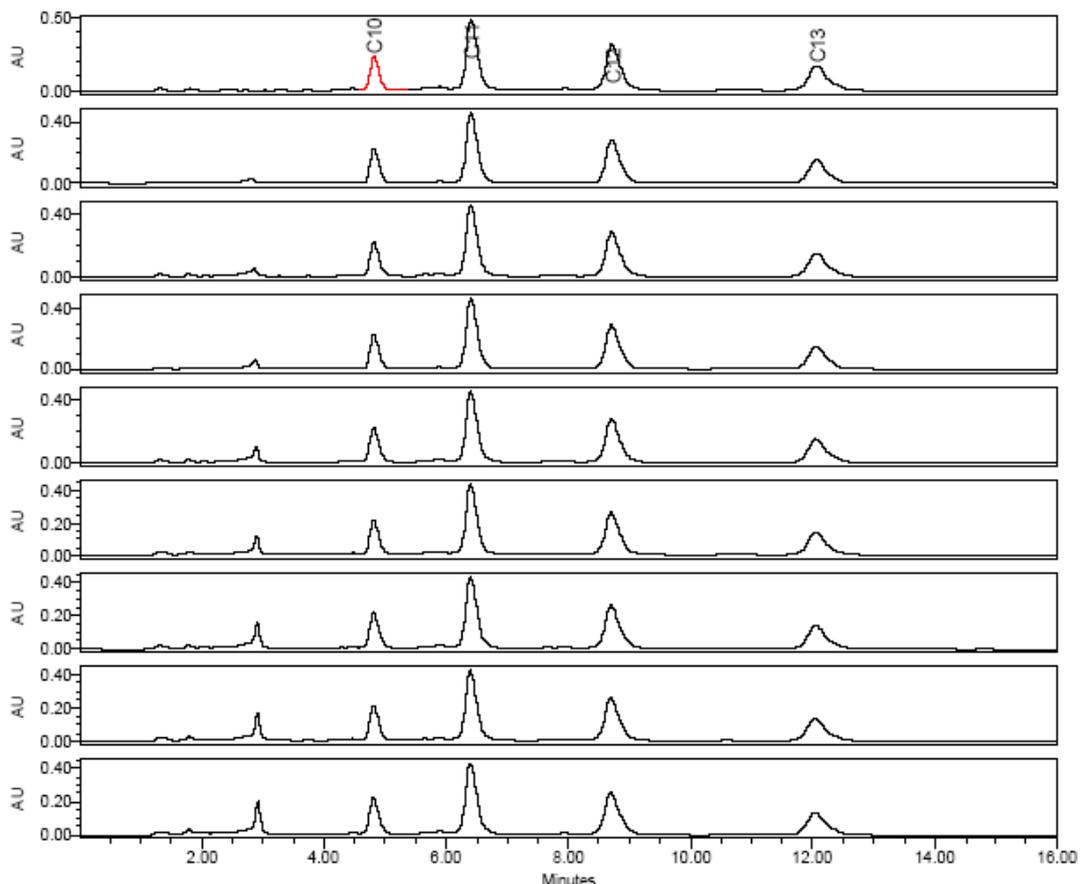


Figura 6.1. Espectro del HPLC en una secuencia (en orden descendente) de descomposición térmica de los LAS (temperatura de reacción de 80 °C, tiempo de reacción de 60 minutos).

6.2.1 Efecto de la potencia.

Tal como se ha descrito en el capítulo relativo a la metodología experimental, el reactor dispone de dos potencias de operación posibles, 100 y 200W, en función de la lámpara que se acople en cada caso.

Para evaluar el efecto que diferentes potencias de irradiación tienen sobre la eliminación de contaminante se han realizado primeramente una serie de experimentos en ausencia de oxidante ($R=0$), es decir de fotólisis directa a las dos potencias de irradiación antes mencionadas.

Como se puede ver en la Figura 6.2, con la fotólisis de 200W se logran reducciones de cerca del 30% de la concentración inicial, exactamente el doble que utilizando la mitad de potencia.

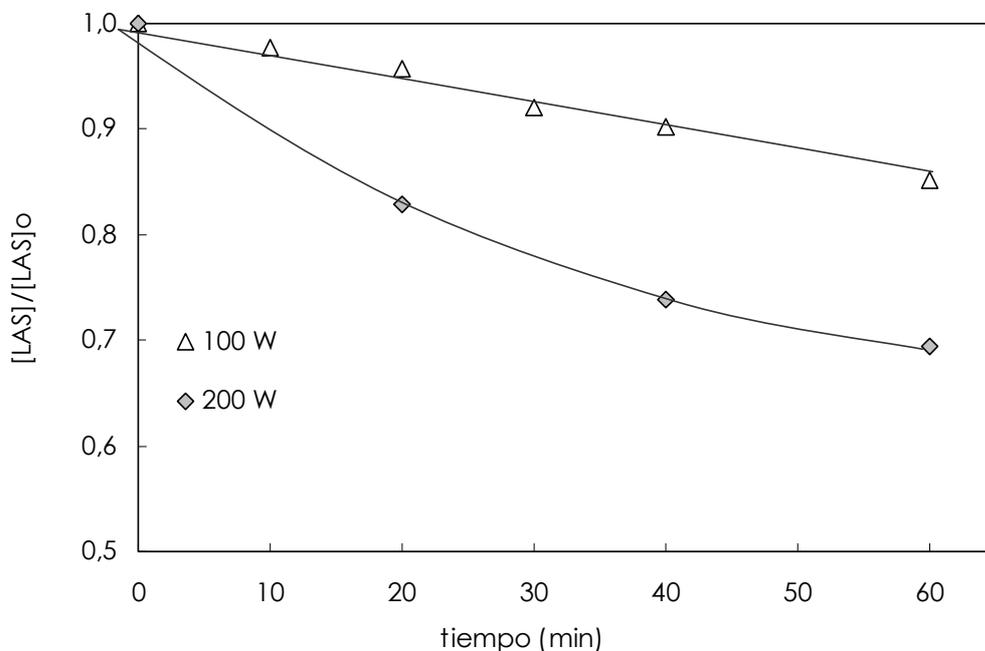


Figura 6.2. Fotólisis directa a las dos potencias estudiadas ($[LAS]=1 \text{ g L}^{-1}$ y temperatura de reacción de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ajustando la eliminación de LAS a una cinética de primer orden la constante calculada en el caso de utilizar 100W es de $0,00262 \text{ min}^{-1}$, notablemente inferior a la conseguida con la potencia de 200 W, $k_{200\text{W}}=0,00675 \text{ min}^{-1}$.

En la Figura 6.3 se puede comprobar que a partir de una cierta temperatura la descomposición de LAS es independiente de la potencia aplicada, con una desaparición media de un tercio del LAS inicial a partir de los $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con cualquiera de las dos potencias.

En la Figura 6.4, una cinética de eliminación para las dos potencias a dos temperaturas, se puede apreciar en el caso de utilizar 100W una mejora en la eliminación de LAS con un aumento de la temperatura de 25 a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para 200W, la temperatura no es determinante, ya que se sigue la misma evolución tanto a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ como a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

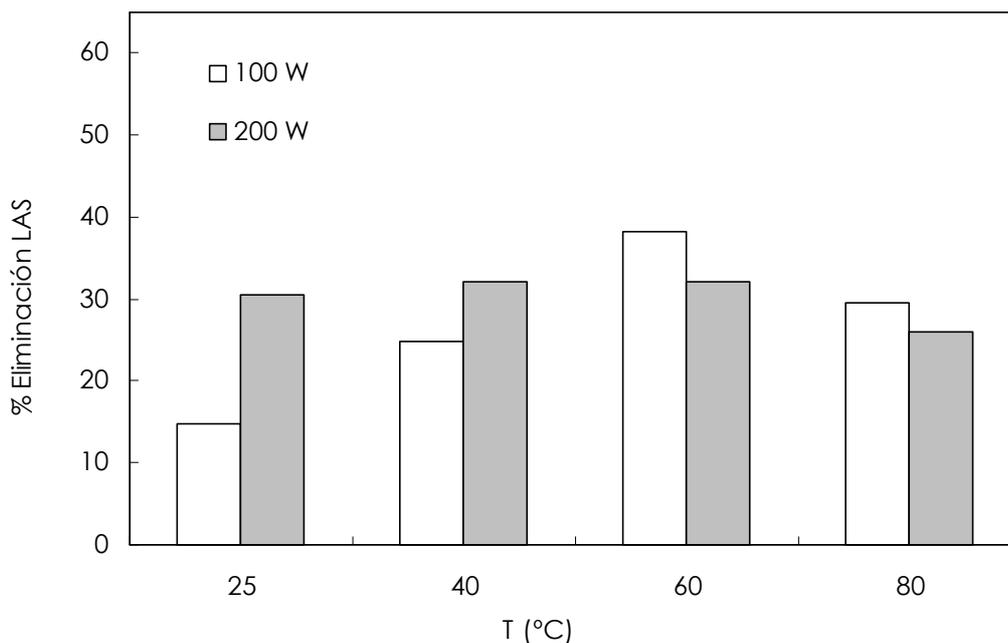


Figura 6.3. Porcentaje de eliminación de LAS en la oxidación por fotólisis a distintas temperaturas y potencias.

Comparando los resultados de ambas potencias a 60 °C, se observa que a 100W se logran unas eliminaciones del mismo orden que a 200W, por lo que puede considerarse los 100W y 60 °C como las condiciones óptimas en la fotólisis.

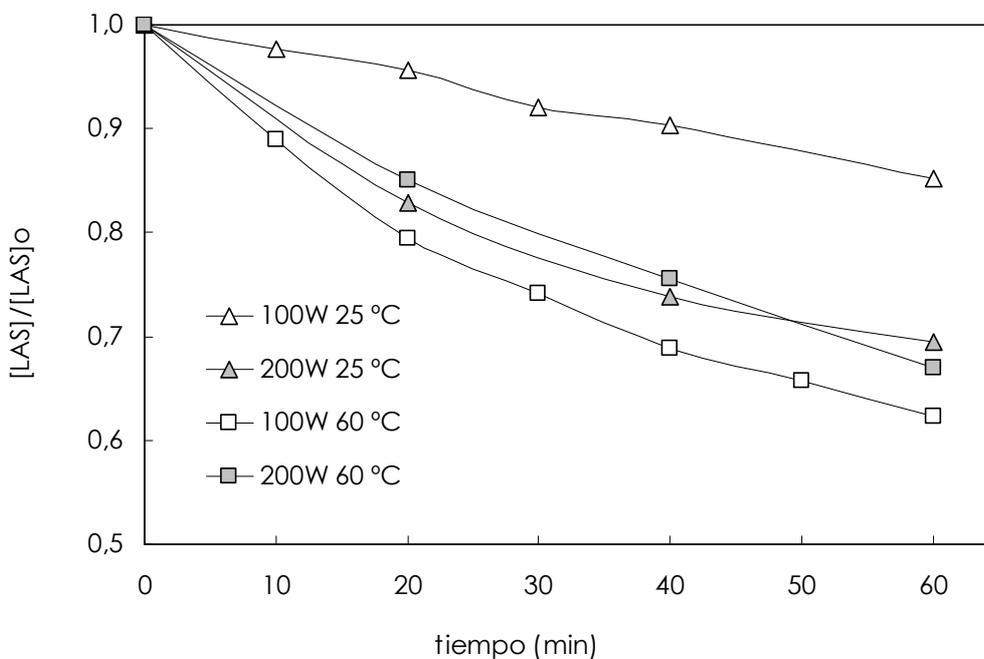


Figura 6.4. Cinética de eliminación de LAS para diferentes potencias y temperaturas ($R=0$).

La Figura 6.5, en la que se representa la constante cinética de pseudo-primer orden de la eliminación de LAS para ambas potencias y en el rango de temperaturas de reacción estudiadas, corrobora esta apreciación. Puede estimarse claramente en la potencia de 100W un máximo en la oxidación de LAS a partir de los 60 °C, máximo que también podemos observar en el caso de los 200W pero a menor temperatura (40 °C). A partir de esos máximos en ambas potencias las constantes cinéticas disminuyen significativamente con la temperatura.

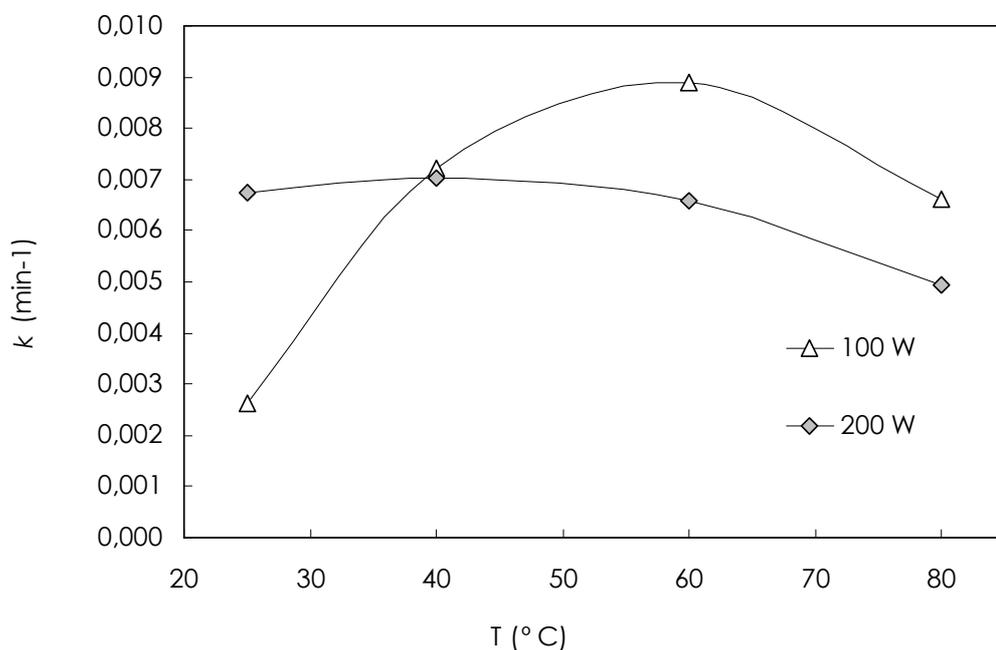


Figura 6.5. Constantes de pseudo-primer orden de eliminación de LAS por fotólisis ($R=0$) para distintas potencias y temperaturas.

En el caso de los 100W, la constante de pseudo-primer orden a los 25 °C ($0,0026 \text{ min}^{-1}$) aumenta hasta valores de casi el triple a los 40 °C, $k_{UV,40^{\circ}\text{C}}=0,0065 \text{ min}^{-1}$, valor parecido al conseguido a una fotólisis a temperatura de 80 °C, $k_{UV,80^{\circ}\text{C}}=0,0071 \text{ min}^{-1}$, e inferiores éstas dos a la constante a 60 °C, $k_{UV,60^{\circ}\text{C}}=0,0087 \text{ min}^{-1}$.

Puede decirse por tanto que la eliminación del contaminante LAS por la sola irradiación UV se ve favorecida con la temperatura hasta un cierto valor óptimo. A 100W esta condición de óptimo se alcanza a una temperatura moderada de 60 °C.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Este hecho puede deberse a que, al igual que ocurre en el caso del peróxido, a partir de esas temperaturas se producen reacciones radicalarias no-selectivas que inhiben las reacciones radicalarias sobre el contaminante.

Es decir, como es sabido la irradiación de un compuesto produce estados excitados que por ruptura homolítica generan especies radicalarias (reacción 6.1).



Normalmente estos radicales dan lugar a reacciones en cadena para resultar en productos de un menor peso molecular. En este caso puede pensarse que la temperatura puede ser beneficiosa en la potenciación de esa reacción hasta un valor óptimo. A partir de una temperatura crítica (60 °C en el caso de los 100W) la intensidad del sistema hace que se produzcan reacciones de autodescomposición entre las especies radicalarias formadas, en detrimento de las reacciones de éstas con el contaminante.

Como paso previo a la realización de reacciones de oxidación de LAS en presencia de oxidante, se realizaron varias pruebas de **irradiación de disoluciones de peróxido de hidrógeno**.

En el caso de la irradiación de una disolución con una concentración de 0,05 M de peróxido (equivalente a una R=16 para 1 g L⁻¹ de LAS) a una potencia de 100W, se ha constatado que su descomposición sigue una cinética de primer orden. Por el contrario, aplicando 200W de potencia el peróxido se destruye a gran velocidad y con una reactividad muy intensa, llegando incluso a formarse burbujas que llegan a colapsar el reactor. Este hecho se produce en los primeros momentos de la reacción, entre los cinco y diez minutos, dependiendo de la concentración de peróxido utilizada. Se ha constatado que esta descomposición del peróxido por aplicación de esta potencia de 200W se manifiesta para todo el rango de concentraciones de oxidante comúnmente utilizadas en las reacciones de oxidación.

Se podría suponer que en disoluciones con presencia de oxidante (peróxido de hidrógeno) y contaminante (LAS) se produce una competitividad por la radiación UV entre ambos, lo que podría evitar este efecto de descomposición violenta del peróxido.

El este caso particular el peróxido absorbe un menor porcentaje de radiación lumínica al tener un menor coeficiente de absorción ($\epsilon_{H_2O_2}=19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que el LAS ($\epsilon_{LAS}=425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 254 nm.

A pesar de todo ello, en las pruebas realizadas a disoluciones con presencia de ambos compuestos y para cualquier relación molar aplicada, la utilización de una potencia 200W produce una descomposición acelerada del peróxido resultando de nuevo en una generación de oxígeno que deriva en una interrupción física de la circulación de la disolución del sistema. Por lo tanto, sólo es posible el estudio de las diferentes potencias en la fotólisis directa del contaminante, es decir en ausencia de peróxido.

En vista de los resultados de los análisis anteriores se ha elegido como potencia de trabajo los 100W, debido a que, por un lado es una potencia suficiente como para posibilitar una fotólisis aceptable del LAS en ausencia de peróxido. Por otro lado es la potencia de trabajo que mayor garantías ofrece en su aplicación a disoluciones en presencia de peróxido, al descomponer el oxidante de manera paulatina posibilitando así la eficacia de la utilización de los radicales oxidantes hidroxilo.

En cuanto al análisis del efecto de la temperatura en la fotólisis podría decirse, a falta de realizar experimentos con presencia de peróxido de hidrógeno, que temperaturas de reacción moderadamente elevadas, en torno a los 40 °C, pero principalmente a 60 °C, son las óptimas en relación a la eliminación de contaminante.

6.2.2 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Una vez establecido el efecto positivo que la temperatura tiene en la oxidación por fotólisis, con buenos resultados a unos valores moderados de temperatura, se han realizado experimentos en los que se ha utilizado peróxido de hidrógeno como oxidante.

En una primera instancia, en el apartado siguiente se han llevado a cabo una serie de experimentos a temperatura ambiente de reacción ($T=25 \text{ °C}$) como referencia para poder analizar la influencia de las principales variables de operación, en especial en lo relativo a la eficiencia de la utilización del peróxido. De esta forma se podrá comparar el desempeño de este reactor trabajando a igual

temperatura de operación (temperatura ambiente) con el reactor del sistema UV/H₂O₂ convencional utilizado en el capítulo anterior.

En un segundo análisis, recogido en el apartado 6.2.2.2, se ha analizado la posible mejora de aplicación de la temperatura en las reacciones UV/H₂O₂, con la utilización de temperaturas de reacción superiores a la ambiental. Se han realizado para ello reacciones con relaciones molares de peróxido a LAS de 2, 5, 10, 20 y 30, esto es, concentraciones de peróxido entre 0,0062 y 0,0943 M respectivamente.

6.2.2.1 Reacciones UV/H₂O₂ a temperatura ambiente.

Se ha constatado que la oxidación de LAS es proporcional a la concentración de peróxido adicionado en el sistema hasta un valor máximo. Esta es una característica común en las tecnologías de oxidación avanzada y en especial en las tecnologías fotolíticas (Litter, 2005). Este efecto podía observarse también en el sistema UV/H₂O₂ en el capítulo anterior, ya que como se ha comentado anteriormente, a la misma temperatura de trabajo (25 °C) los dos reactores UV difieren únicamente en la geometría y en la potencia aplicada.

Tal como se observa en la Figura 6.6a, una mínima adición de oxidante, a partir de R=2, hace que el grado de oxidación aumente considerablemente. Así, se puede observar que el efecto de la generación de radicales a temperatura de 25 °C es importante, aumentando la oxidación de LAS inicial (1 g L⁻¹) desde un 15% por fotólisis directa (R=0) a un 73% utilizando R=5, como se puede observar en la Figura 6.6b. En ambos casos, al igual que en todos los experimentos en los que se ha adicionado peróxido, se ha utilizado una potencia de 100W.

Como se ha adelantado anteriormente, en este caso se observa el mismo comportamiento que el reactor utilizado en el anterior capítulo, es decir, la oxidación de LAS no aumenta con una mayor adición de peróxido a partir de un valor determinado. En el caso del reactor utilizado en el anterior capítulo (19W) la relación molar crítica estaba entre R=10 y R=20 (0,0628 y 0,0314 M), y en el caso del reactor actual es menor, de R=5 (0,0157 M). Las diferencias cuantitativas se deben a la incidencia de la geometría y a la mayor potencia puesta en juego, 100W frente a 19W. En este caso se consigue una mayor concentración de radicales hidroxilo y por extensión una mayor eficacia en el aprovechamiento del oxidante.

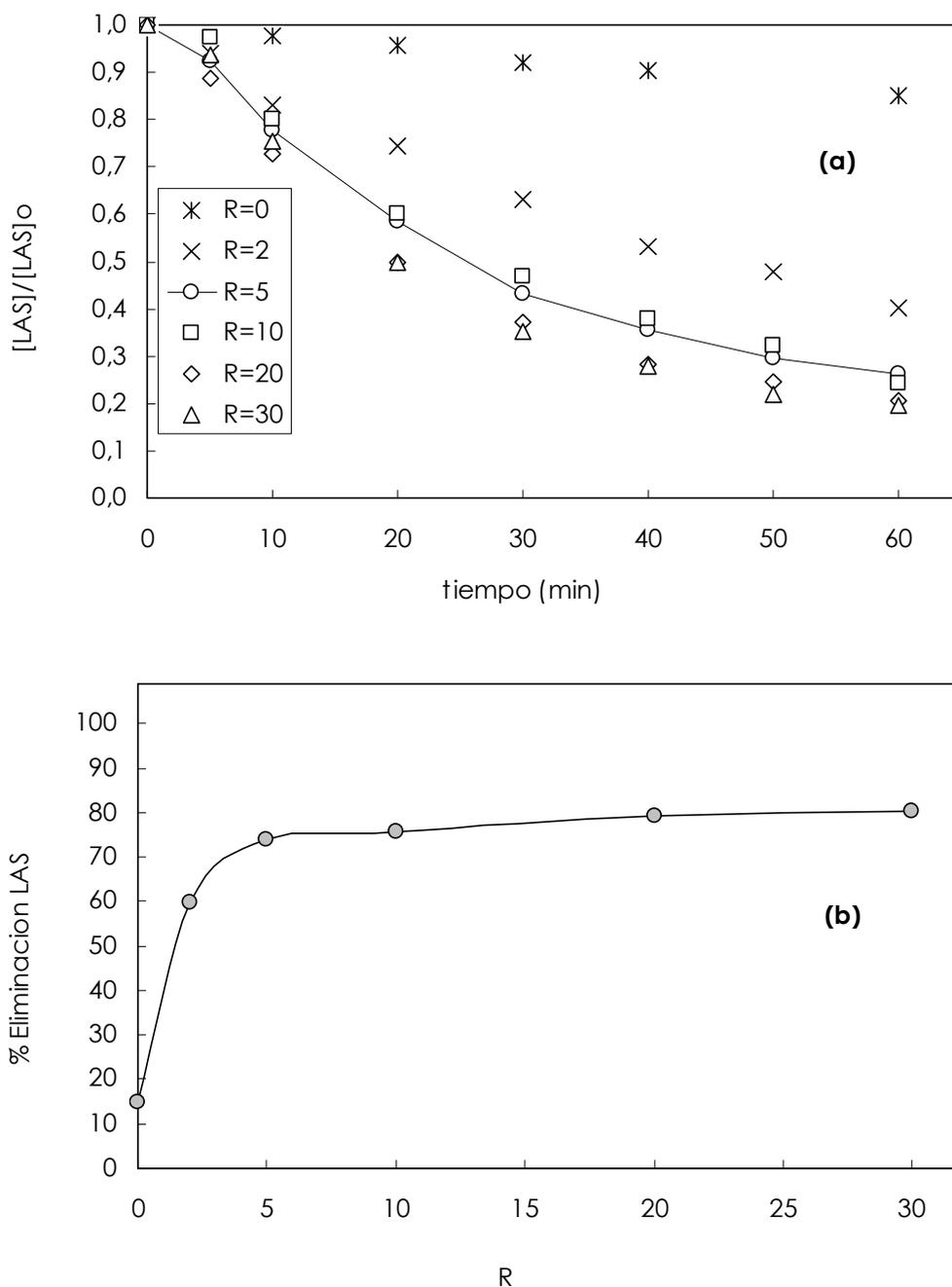


Figura 6.6. (a) Evolución de LAS a diferentes relaciones molares y **(b)** porcentaje de eliminación de LAS en función del oxidante adicionado ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, potencia de 100W , $[LAS]_0=1\text{ g L}^{-1}$).

Esta tendencia se aprecia también en las constantes de pseudo-primer orden de eliminación de contaminante. Así, tal como se aprecia en la Figura 6.7, se consigue un notable incremento en la velocidad de oxidación ($k=0,0152\text{ min}^{-1}$) con una mínima concentración de oxidante ($R=2$) en comparación con una fotólisis directa ($k=0,00262\text{ min}^{-1}$). El aumento en la velocidad de oxidación de

6. Fotólisis térmica para alta carga.

LAS si se incrementa la concentración de peróxido utilizada, de $R=2$ a $R=5$, aumenta hasta un valor de $k=0,0237 \text{ min}^{-1}$. Este incremento es debido a la acción de los radicales hidroxilo, ya que tal y como se ha visto en el capítulo anterior, las reacciones radicalarias son la principal vía de degradación de los LAS en sistema UV/H₂O₂.

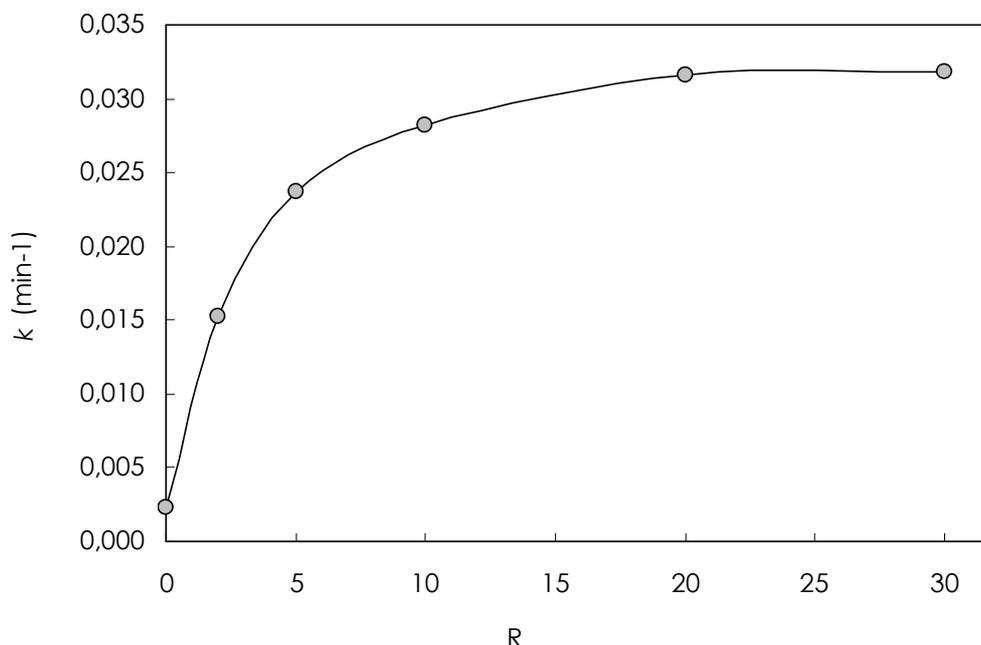


Figura 6.7. Constantes de pseudo-primer orden en la oxidación de LAS para diferentes relaciones molares. ($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, potencia 100W, tiempo de reacción= 60 minutos, $[\text{LAS}]_0= 1 \text{ g L}^{-1}$).

Por otra parte, a relaciones molares de superiores a 10 no se aprecia un aumento en la velocidad de oxidación. Por tanto, se consigue un máximo en la velocidad de oxidación, al no incrementarse ésta con una mayor adición de peróxido.

La determinación de esta relación molar crítica es importante, no sólo desde la optimización de la eliminación de contaminante (LAS), sino también desde la eficiencia en la utilización del oxidante (peróxido de hidrógeno), al ser éste uno de los mayores costes asociados a las tecnologías de oxidación avanzada.

En ese sentido, y analizando la Figura 6.8a, se puede observar como en estas reacciones a temperatura ambiental la utilización de peróxido decrece con la concentración de peróxido adicionado al sistema de reacción.

Así, a relaciones molares de $R=5$ se produce un consumo moderado de peróxido, en torno a un 45% del inicial, quedando por tanto un remanente de más de la mitad del inicialmente adicionado. A relaciones molares superiores, $R=20$ y $R=30$, el consumo de peróxido es realmente escaso, con la utilización de apenas un 20 y 15% respectivamente.

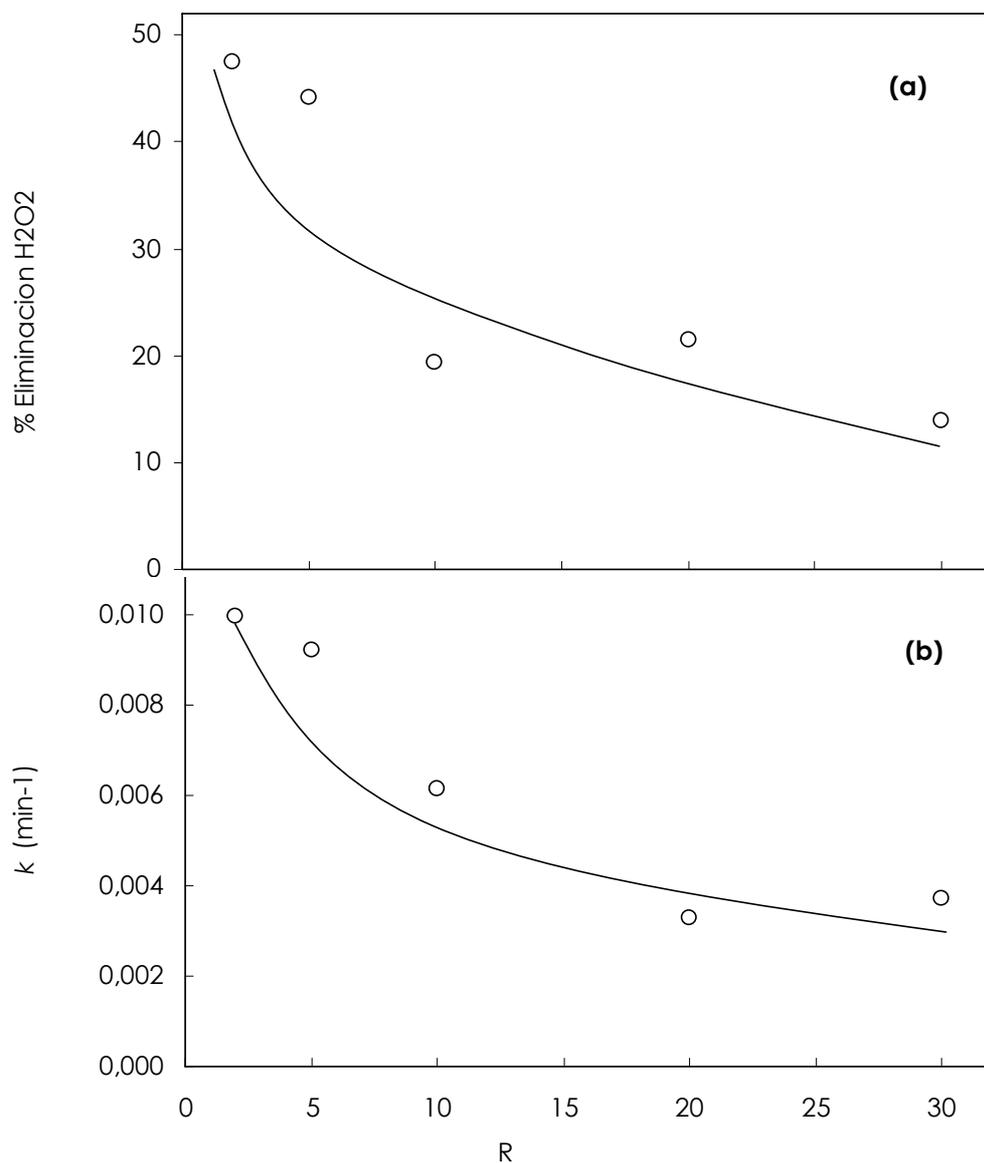


Figura 6.8. (a) Porcentaje de utilización de oxidante y (b) constantes de pseudo-primero orden en la utilización de oxidante ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, potencia 100W, tiempo de reacción= 60 minutos, $[\text{LAS}]_0= 1\text{ g L}^{-1}$).

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Esta relativamente baja utilización de oxidante es consecuencia de la tendencia que se observa en las constantes cinéticas de pseudo-primer orden de la eliminación del oxidante, expresadas en la Figura 6.8b (datos no recogidos en la Tabla 6.1). Este efecto, que como se ha comentado es muy común en las tecnologías de oxidación avanzada, donde un aumento del peróxido hasta unas concentraciones límite implica también una disminución de la velocidad de eliminación del mismo (Alnaizy, 2000; Kurniawan, 2009; Chelme-Ayala, 2010).

Este hecho se debe a la autodescomposición del propio peróxido de hidrógeno por reacciones con los radicales hidroxilo cuando el oxidante se halla en exceso o a concentraciones altas. En este mecanismo inhibitorio, expresado principalmente a través de la reacción 6.2, se forman también radicales de menor poder oxidante (reacciones 6.3 y 6.4).



Estos resultados que indican una baja utilización del oxidante a temperatura de reacción ambiental sugieren o pueden justificar la necesidad de utilizar el efecto térmico. Se potenciaría de este modo una mayor generación o reactividad de los radicales hidroxilo así como de otros radicales de menor poder oxidante.

Como se ha visto anteriormente la simple aplicación de la temperatura intensifica la descomposición del peróxido de hidrógeno en radicales hidroxilo. Además, la temperatura tiene efectos positivos en la eliminación de contaminantes por fotólisis. Podría pensarse por tanto que en el caso de la combinación de radiación ultravioleta y el peróxido (sistema UV/H₂O₂) la aplicación de temperaturas de reacción elevadas pudiera tener efectos positivos y/o sinérgicos.

En el apartado siguiente se analiza el posible aumento de la efectividad de oxidación en las reacciones UV/H₂O₂ térmicamente potenciadas, es decir con aplicación de la temperatura.

6.2.2.2 Reacciones UV/H₂O₂ a temperaturas de reacción superiores a la ambiental (UV/ H₂O₂ térmico).

En la Figura 6.9 se representan las cinéticas de oxidación a tres temperaturas de reacción (25, 60 y 80 °C) en ausencia y presencia de oxidante, R=0 y R=5 respectivamente. Se observa claramente que el grado de oxidación aumenta considerablemente con la presencia de oxidante (R=5) en cada una de las tres temperaturas.

El grado de oxidación debido a la presencia de peróxido es mayor cuanto mayor es la temperatura. Así, a temperatura ambiente (25 °C) la utilización de un R=5 implica una eliminación del 73% del LAS inicial en comparación con un escaso 15% logrado por fotólisis (R=0). El grado de oxidación a una temperatura de reacción de 60 °C es de un 38% por fotólisis y casi del 100% con la utilización de un R=5.

La misma figura recoge la evolución a una temperatura de 80 °C, donde también se aumenta el rendimiento con la presencia de peróxido, pero donde alcanza valores sensiblemente inferiores (eliminación del 89% del inicial) a los logrados con una temperatura de 60 °C (95%).

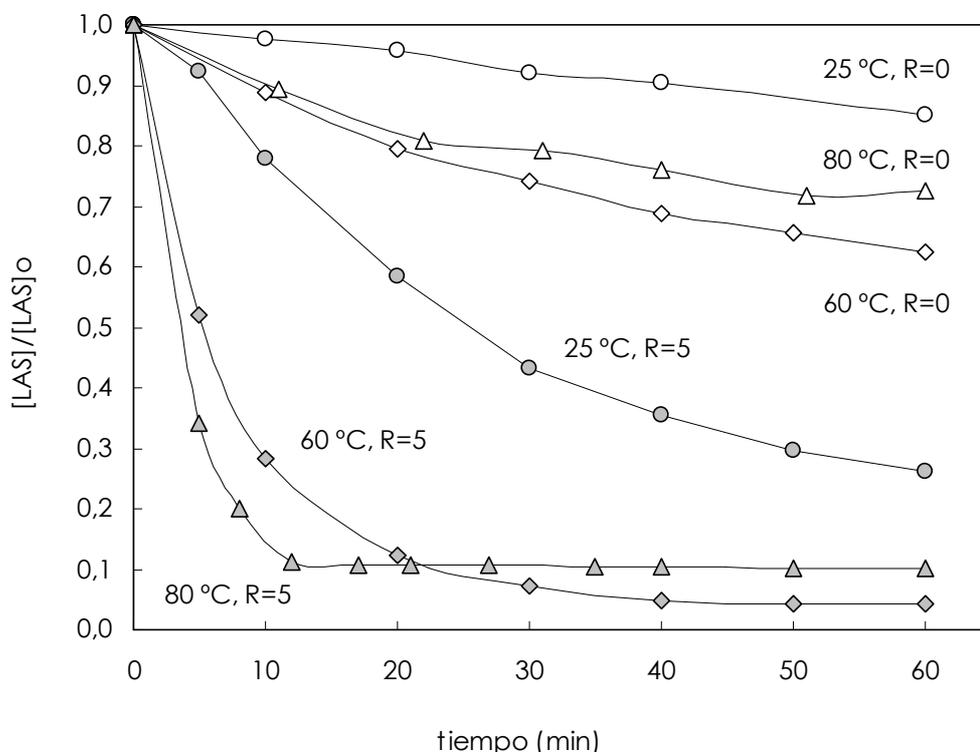


Figura 6.9. Cinéticas de eliminación de LAS para diferentes temperaturas, en ausencia y presencia de peróxido (R=0 y 5).

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Este efecto de potenciación de la oxidación con la temperatura se aprecia mejor si se comparan los valores cinéticos en la oxidación de LAS.

En la Tabla 6.2 se representan las constantes de pseudo-primer orden con respecto a la temperatura para relaciones molares de $R=0$ y $R=5$. Obviamente, para cada temperatura de reacción se aprecia el consiguiente aumento de la cinética con la adición de peróxido ($R=5$) frente a la fotólisis.

Sin embargo el resultado más significativo de la lectura de los resultados de esa tabla es que esa mejora en la cinética de la reacción con la adición de peróxido es mayor a medida que aumenta la temperatura de reacción.

Así, a una temperatura de 25 °C la constante de primer orden aumenta del orden de nueve veces, pasando de una $k=0,0026 \text{ min}^{-1}$ con fotólisis a un $k=0,0237 \text{ min}^{-1}$ a $R=5$. De un orden parecido, 14 veces mayor, es la diferencia entre la utilización o no de peróxido en el caso de los 60 °C; diferencia que se dobla a los 80 °C. A esa temperatura, la diferencia es del orden de veintiséis veces mayor al pasar de $k=0,0071 \text{ min}^{-1}$ con $R=0$ a $k=0,1912 \text{ min}^{-1}$ con $R=5$.

Tabla 6.2. Constantes de pseudo-primer orden de eliminación de LAS (Tiempos de reacción de 60 minutos, 100 W).

R	T= 25 °C	T= 60 °C	T= 80 °C
0	0,0026 min ⁻¹	0,0087 min ⁻¹	0,0071 min ⁻¹
5	0,0237 min ⁻¹	0,1221 min ⁻¹	0,1912 min ⁻¹

$k_{(R=5)}/k_{(R=0)}$	9	14	26
-----------------------	---	----	----

El incremento de la constante cinética con la adición de peróxido a $R=5$ a las temperaturas de 60 y 80 °C es notablemente superior en el segundo caso, por lo que se puede deducir que más allá de la descomposición térmica del peróxido, a esas temperaturas reacción tan elevadas el peróxido se consume a mayor velocidad y con mejor aprovechamiento. Ese efecto favorecedor de la

temperatura incidirá en una mayor formación de radicales y/o en la potenciación de reacciones radicalarias que inciden en una eliminación de contaminante.

Este efecto favorecedor de la temperatura puede apreciarse claramente en la Figura 6.10, donde se representa la evolución cinética en la degradación de LAS (a) y en el consumo de peróxido (b) para una misma concentración de peróxido ($R=5$ ó $0,0157$ M). Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de reacción la degradación de LAS es más acusada, siguiendo el consumo de peróxido la misma tendencia para cada temperatura.

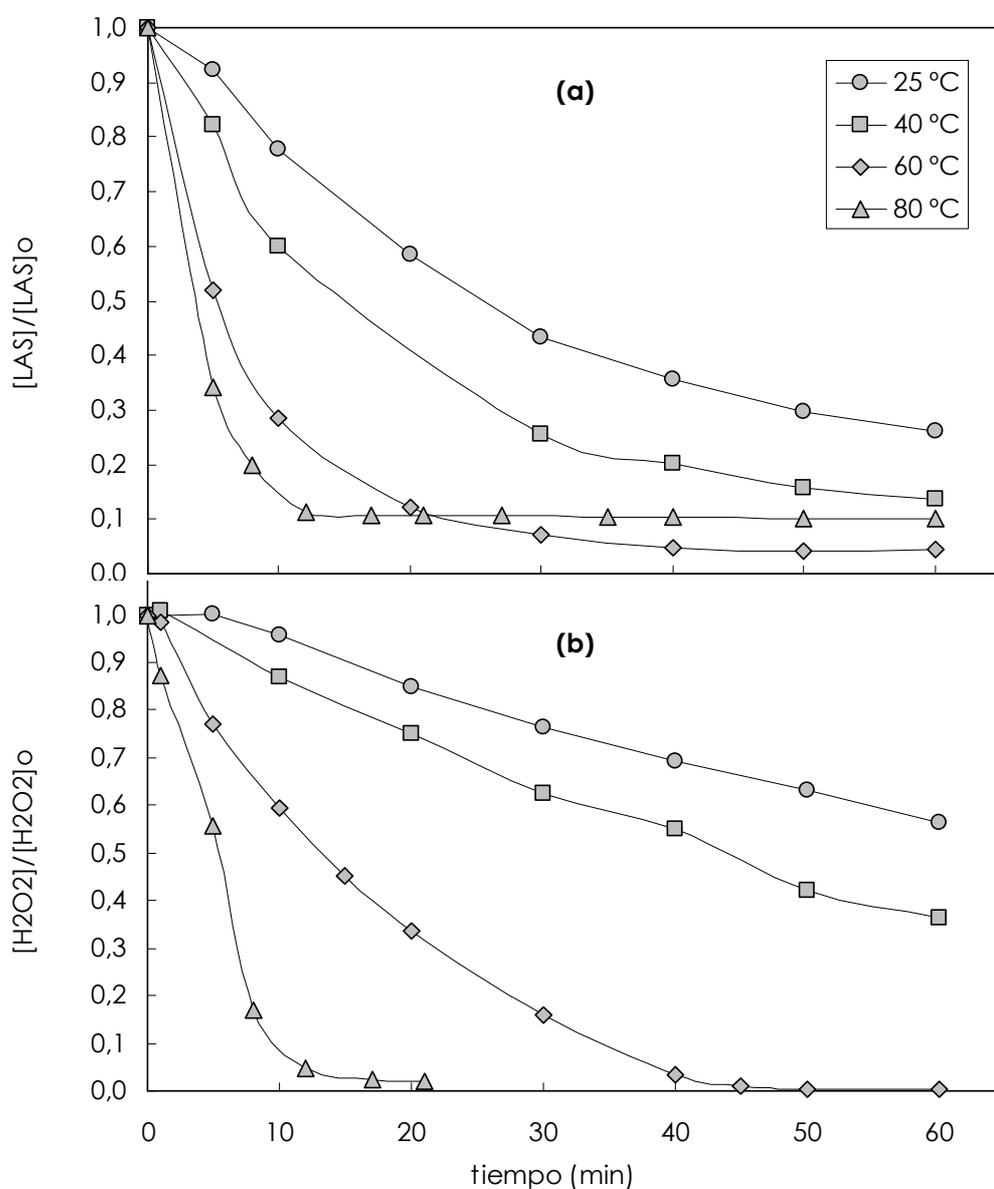


Figura 6.10. (a) Cinéticas de oxidación de LAS y **(b)** de utilización de peróxido a diferentes temperaturas de reacción y $R=5$.

Observando las dos figuras en su conjunto se puede deducir que a temperaturas altas la reacción de oxidación de LAS se interrumpe en el momento en que se agota el peróxido, siendo este tiempo menor cuanto más alta sea la temperatura. Así, a 60 °C se agota el peróxido en la reacción a los 40 minutos y apenas en diez minutos a los 80 °C. Algunos autores (Kiwi, 1993; Lin, 1997; Santos, 2007) desaconsejan los tratamientos a estas temperaturas tan altas debido a esta descomposición del peróxido de hidrógeno.

6.2.3 Variables óptimas de reacción.

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, y de cara a identificar las variables óptimas de operación, puede considerarse referencial la Figura 6.11. Dicha figura representa la degradación de 1 g L⁻¹ LAS por degradación térmica, fotólisis directa y con la adición de peróxido en todo el rango estudiado (de R=2 a un R=30), todo ello a una temperatura de reacción de 60 °C.

Se puede apreciar que la temperatura por si sola (T_c) no tiene un efecto significativo en la degradación de LAS. La fotólisis directa a 100W es efectiva ya que destruye alrededor del 40% del contaminante inicial, si bien la fotólisis a una potencia mayor (200W) no se ve correspondido con un aumento en la oxidación.

En esa misma figura, que se ha representando en forma logarítmica, se aprecia un aumento en el grado oxidación con la cantidad de peróxido adicionada al sistema. Este aumento en la oxidación de LAS con el peróxido tiene un valor límite a R=10, a partir del cual un aumento del peróxido adicionado no se traduce en un incremento en la oxidación de LAS.

En cualquier caso el análisis y definición de las variables óptimas en una reacción de oxidación avanzada no debe basarse sólo en la eliminación de contaminante sino también en el aprovechamiento del oxidante. Este hecho es especialmente determinante tanto por el alto coste del mismo como también para evitar concentraciones residuales a tiempos finales de reacción. Como es bien sabido el peróxido de hidrógeno puede tener efectos tóxicos en los microorganismos en el caso de una integración de la oxidación con el tratamiento biológico (Primo, 2007).

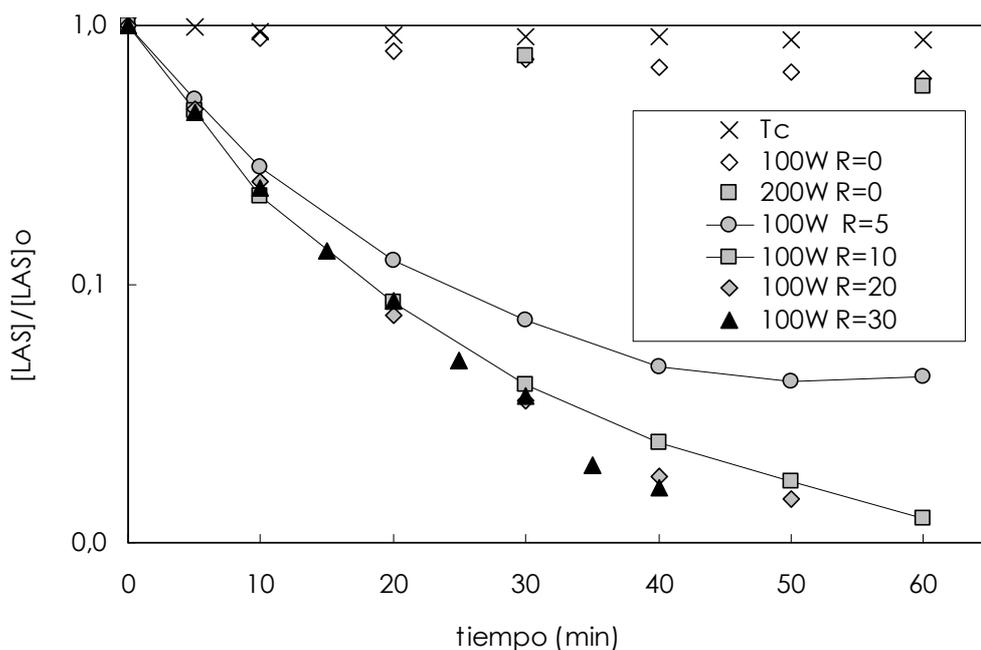


Figura 6.11. Cinética de eliminación de LAS para una temperatura de reacción de 60 °C aplicando diferentes tipos de tratamiento (degradación térmica, UV y UV/H₂O₂).

A través de la doble Figura 6.12 se puede obtener la perspectiva completa de todos los experimentos realizados a todas las temperaturas y con todos el rango de relaciones molares (R=2 a R=30). Esta visión general permite la comparación del grado de eliminación de LAS con la utilización de peróxido de hidrógeno.

En la Figura 6.12a, se puede observar que a una temperatura de reacción de 25 °C se da un máximo en la oxidación de LAS a un R=5. En esas condiciones se llega a oxidar un 80% de la concentración inicial de LAS. A temperaturas de reacción superiores (40, 60 y 80 °C) se observa también un máximo, es estos casos quizás a una relación molar intermedia entre R=5 y R=10. A esos niveles altos de temperatura, en especial a 60 y 80 °C, a ese máximo se logra la eliminación del 100% del LAS inicial (1 g L⁻¹).

Además de la temperatura la cantidad de peróxido es un factor limitante en el grado de oxidación de LAS. La Figura 6.12b representa el peróxido consumido al final de la reacción para cada relación molar adicionada. A nivel general en la figura puede verse que las tendencias de consumo de peróxido a diferentes temperaturas indican que éste aumenta con la temperatura.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

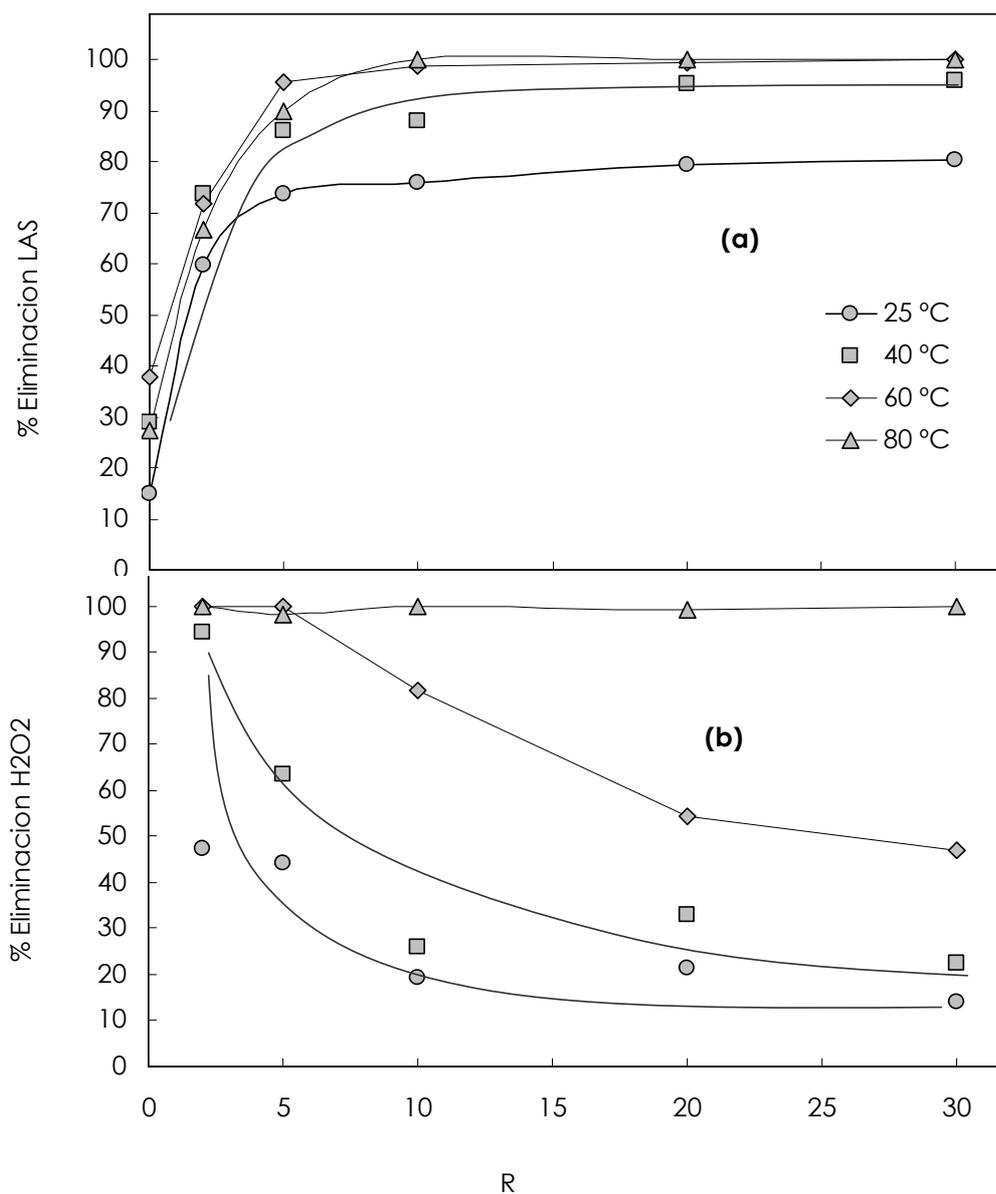


Figura 6.12. (a) Eliminación de LAS y **(b)** de peróxido, para todo el rango de temperaturas y relaciones molares estudiadas ($[LAS]_0=1 \text{ g L}^{-1}$, tiempos de reacción de 60 minutos, potencia de 100W).

A 25 y 40 °C es donde se produce un muy bajo consumo de oxidante, siendo la tendencia a disminuir con el peróxido adicionado inicialmente (R). Ese bajo consumo de peróxido, que se acompaña de una relativamente alta eliminación de LAS, indica que para **temperaturas inferiores a 60 °C la eficacia en la utilización del peróxido es notable.**

Así por ejemplo, a una temperatura de reacción de 40 °C puede lograrse la eliminación casi completa de LAS utilizando una media del 25% de peróxido con relaciones molares de entre 10 y 30.

Como puede observarse de las líneas de tendencia del consumo de peróxido a 25, 40 y 60 °C, éste decrece en términos relativos con la relación molar. Es decir el porcentaje de peróxido que se ha utilizado en la reacción es menor a medida que aumenta el peróxido adicionado inicialmente (R). En cualquier caso esta aseveración sólo es cierta en términos relativos ya que cuantitativamente la cantidad de peróxido consumido es mayor a medida que aumenta la R. Por ejemplo como se puede observar en la anterior Figura 6.12b a una temperatura de 40 °C se consume a R=5 un 64% de peróxido inicial frente a un escaso 22% a un R=30. Sin embargo en términos reales a R=30 se ha utilizado casi el doble de peróxido que a R=5, es decir, 0,021 M frente a 0,0094 M respectivamente. Por tanto, para cualquier temperatura del rango 25–60 °C, el peróxido consumido aumenta con el peróxido adicionado inicialmente. Esto es debido a que su baja absorptividad ($\epsilon_{H_2O_2}=19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) permite una alta concentración en el medio sin que compita excesivamente con el contaminante a oxidar.

A diferencia de las temperaturas anteriores, a 80 °C se llega a consumir la totalidad del peróxido a cualquier relación molar utilizada, además y como se ha visto anteriormente, muy rápida e intensamente en los primeros minutos de la reacción. En este caso además de una potenciación en la generación de radicales hidroxilo por efecto de la temperatura es probable que ocurra simultáneamente una descomposición térmica del peróxido.

Son varios los autores que han apreciado efectos opuestos en la aplicación de la temperatura en diversas tecnologías de oxidación avanzada, tanto en la fotólisis (Beltrán-Heredia, 2001) como en el reactivo Fenton (Panizza, 2001). Por un lado la temperatura puede favorecer una potenciación de las reacciones radicalarias, si bien por otro lado altos niveles térmicos pueden causar la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno. Es la concurrencia de este efecto contrapuesto el que puede explicar el máximo en las constantes de eliminación de LAS que se representan frente a la R en la Figura 6.13a.

A ese efecto contrapuesto debido a la temperatura, se debe añadir el efecto de inhibición de las reacciones radicalarias debido a la reacción entre el propio peróxido y los radicales hidroxilo cuando el

6. Fotólisis térmica para alta carga.

peróxido se halla en exceso o a concentraciones altas. Así, en la Figura 6.13a se puede apreciar **un máximo a un R=20**. A partir de esa relación molar, la constante de reacción se mantiene constante e incluso decrece significativamente, como se ve claramente a una temperatura de 80 °C. Este hecho también se ve reflejado en las constantes de eliminación de peróxido, Figura 6.13b, que es en general mayor con la temperatura pero que decrece con la relación molar.

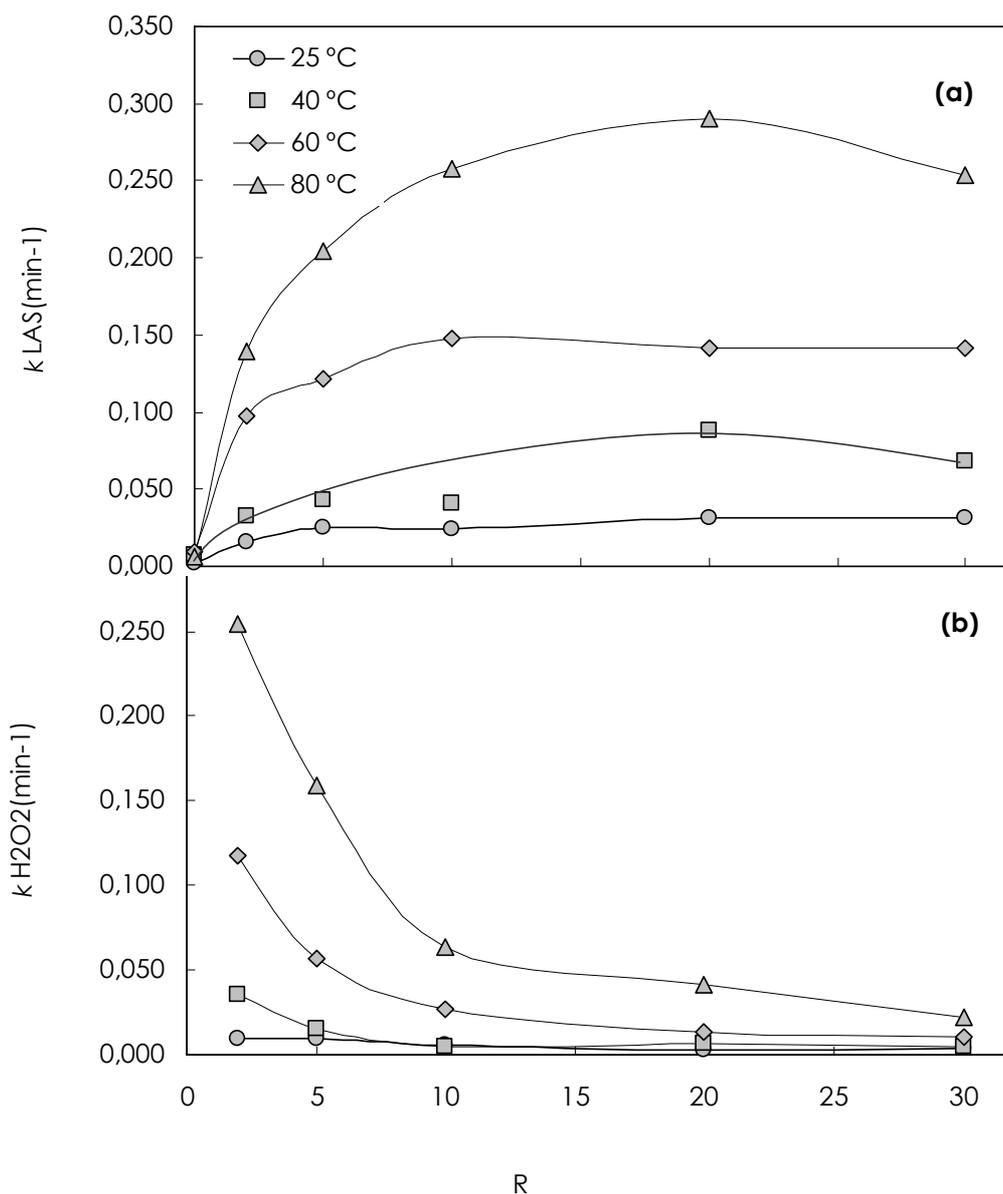


Figura 6.13. (a) Constantes de pseudo-primero orden de eliminación de LAS y (b) de eliminación de peróxido ($T=25, 40, 60, 80$ °C y $R=2, 5, 10, 20, 30$).

Como conclusión, y analizando el efecto de las variables de reacción tanto en la eliminación de LAS como en la utilización de peróxido de hidrógeno, se puede decir que a concentraciones relativamente bajas de peróxido de hidrógeno (R entre 5 y 10) y a unas temperaturas de reacción entre 60 y 80 °C, se pueden lograr con un adecuado rendimiento de oxidante eliminaciones completas de contaminante a tiempos de reacción de una hora.

6.3 OTROS CRITERIOS EN LA SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DEL PROCESO.

En el apartado anterior se ha analizado el proceso, y en consecuencia se han estimado los valores óptimos de las variables de operación, tomando en consideración dos parámetros tan significativos en las tecnologías de oxidación avanzada como la eliminación de contaminante y la utilización del oxidante.

En este apartado se quiere ampliar esa perspectiva y por tanto se quieren analizar otros parámetros complementarios a los anteriores y que pueden condicionar la potencial aplicación de este tipo de procesos. Este análisis está enfocado a una posible integración de la oxidación avanzada con los procesos biológicos.

De esta forma, en los siguientes puntos se analizarán aspectos como el grado de mineralización, la cantidad y naturaleza de los intermedios generados y la biodegradabilidad de las muestras tratadas. Estas pruebas se han realizado sobre las muestras oxidadas en el apartado anterior, es decir, a una concentración inicial de 1 g L⁻¹ de LAS, diferentes temperaturas de reacción (25, 40, 60 y 80 °C) y un amplio rango de relaciones molares (R=0, 2, 5, 10, 20 y 30).

6.3.1 Mineralización.

En muchas ocasiones las tecnologías de oxidación avanzada resultan en la oxidación total o mineralización de los contaminantes, si bien éste no suele ser uno de sus principales objetivos por el alto coste

de oxidante y/o de tiempo de reacción (Ikehata, 2004). La mineralización tampoco es una opción acertada si se integra un proceso de oxidación avanzada con un tratamiento biológico u otro tipo de procesos. La oxidación total sólo sería aconsejable en el caso de que el objetivo del tratamiento fuera la eliminación total de la carga contaminante.

En cualquier caso, el análisis del grado de mineralización puede ser también orientativo en la elección del rango de condiciones de reacción elegidas. Las condiciones más extremas o severas de un sistema reactivo tenderán a superar las reacciones intermedias de oxidación, logrando mayores o menores grados de mineralización.

Para cuantificar el grado de oxidación se han llevado a cabo, siguiendo la metodología recogida en el capítulo 3, el análisis de carbono orgánico total (en adelante COT). Estos análisis se han realizado para las muestras iniciales y finales de reacción. Es decir, inmediatamente antes del inicio de la reacción y una vez haya concluido ésta. En estas últimas muestras, se ha eliminado el peróxido remanente en los casos necesarios.

Como puede verse en la Figura 6.14 sólo en las condiciones más severas de oxidación, esto es, a temperaturas de 60 y 80 °C y relaciones molares superiores a 20 se logra una cierta mineralización.

A las condiciones de oxidación más severas entre las utilizadas en estas pruebas, temperatura de reacción de 80 °C y una R=30, se logra una oxidación total de casi 40%. Con algo menos de peróxido, R=20, y a esa misma temperatura, se logra también un rendimiento destacable, cercano al 16%.

A una temperatura menor de reacción, 60 °C, se alcanza un nivel de mineralización de ese orden, 15%, utilizando la máxima cantidad de oxidante, R=30. Por debajo de esos valores, es decir, a temperaturas inferiores a 60 °C y relaciones molares menores que R=20 el grado de mineralización no es apreciable.

Puesto que casi el 35% del carbono orgánico de la molécula de LAS original corresponde al anillo bencénico, los bajos resultados en la eliminación de COT pueden sugerir la presencia de especies aromáticas intermedias que contengan el grupo sulfónico. Se intentará corroborar esta hipótesis en los siguientes apartados, relacionando estos resultados con las medidas de aromaticidad y biodegradabilidad.

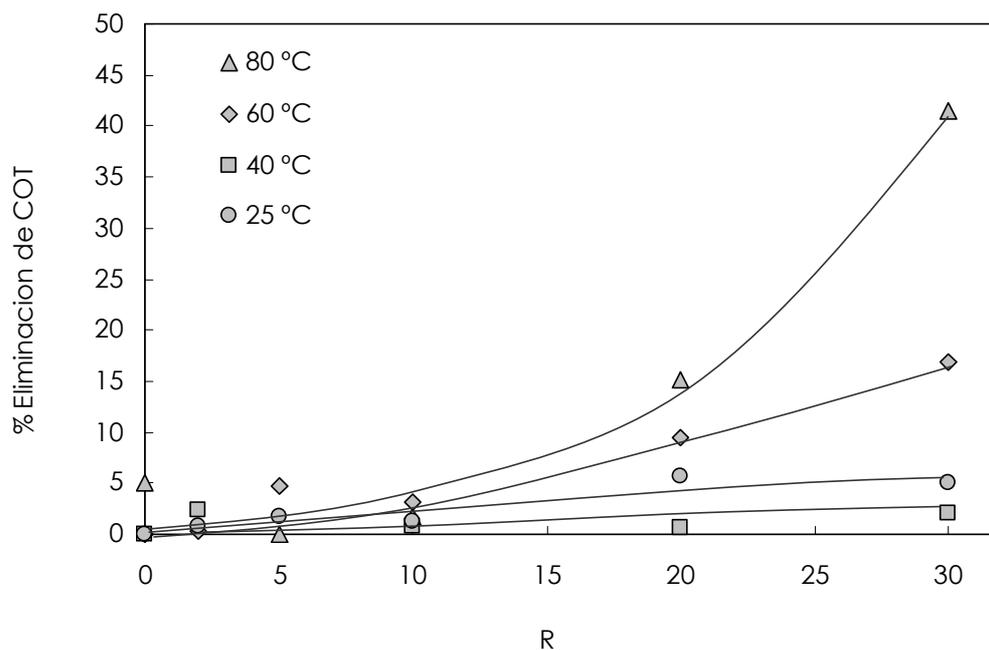


Figura 6.14. Eliminación del carbono orgánico total (COT) a diferentes temperaturas y relaciones molares ($[LAS]_0=1 \text{ g L}^{-1}$, tiempos de reacción=60 minutos).

6.3.2 Estudio de intermedios y estadios de oxidación.

En el apartado anterior se ha comprobado que sólo en las condiciones más agresivas –temperaturas de 60 y 80 °C y relaciones molares superiores a 20– se logran unos niveles significativos de mineralización.

Además, en el apartado dedicado al análisis de variables se ha comprobado que a condiciones moderadas –relaciones molares iguales o superiores a 10 y temperaturas iguales o superiores a 40 °C– es posible alcanzar la oxidación primaria completa del LAS inicial. La oxidación primaria se refiere a la desaparición del contaminante primigenio, LAS en este caso, si bien esa oxidación suele dar lugar a subproductos o productos intermedios de oxidación de LAS.

Estos diferentes niveles de oxidación, en especial los resultados obtenidos a las condiciones más intensivas, pueden indicar la existencia de una serie de etapas de oxidación intermedias en las que pueden formarse especies de oxidación de muy distinta naturaleza.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Son varios los autores que han estudiado la naturaleza de los intermedios y las vías y mecanismos de oxidación de los LAS, tanto en los procesos biológicos (Swisher, 1987; van Ginkel, 1996; Schleheck, 2003) como en diferentes tecnologías de oxidación avanzada (Hermann, 1997; Mailhot, 1999; Mantzavinos, 2001; Ashokkumar 2003).

Es muy ilustrativo el mecanismo propuesto por Patterson (2001), basado en el estudio de Mantzavinos (2000) de la oxidación de LAS mediante oxidación húmeda (a temperaturas entre 180 y 240 °C y presiones entre 3,05 y 6,55 Pa). En ese trabajo se propone un mecanismo de oxidación muy detallado, en el que se identifican distintos tipos de intermedios y sobre todo diferentes niveles de oxidación. La Figura 6.15 resume el mecanismo de oxidación propuesto por el autor.

Este mecanismo identifica por un lado una vía de degradación primaria de LAS, con una escisión de la cadena alquílica, donde se forman una serie de aromáticos sulfonados, principalmente ácidos sulfofenilcarboxílicos, sulfofenilalcoholes y sulfofenilaldehidos (etapa 1). Estos compuestos tienen una alta toxicidad y son por tanto refractarios a un tratamiento biológico.

La oxidación de los anteriores compuestos continuaría dando lugar a otros de menor tamaño pero también de naturaleza aromática (etapa 2), para posteriormente continuar la oxidación la desulfonación. Esa desulfonación provocaría la ruptura del anillo aromático, que estaría acompañada de la generación de ácidos grasos volátiles y otros compuestos orgánicos de cadena corta, ácido acético o propiónico entre otros (etapa 3), sustancias menos refractarias a la biodegradación, Mantzavinos (2001). A partir de ahí sería factible la mineralización en alguna medida (etapa 4).

Los anteriores autores han determinado que sólo a partir de temperaturas de reacción mayores que 220 °C se logran índices altos de desulfonación. Es a partir de esa temperatura cuando se produce una mejora en la biodegradabilidad del efluente final (Patterson, 2002), y es por tanto factible a esas condiciones la utilización del WAO como pretratamiento a un sistema biológico.

Otros autores corroboran este mecanismo para el caso de la oxidación fotolítica (Hermann, 1997) o radicalaria (Cuzzola, 2005) de los LAS, en el que se degradan primero los extremos de la cadena alifática para pasar a una ruptura del anillo aromático.

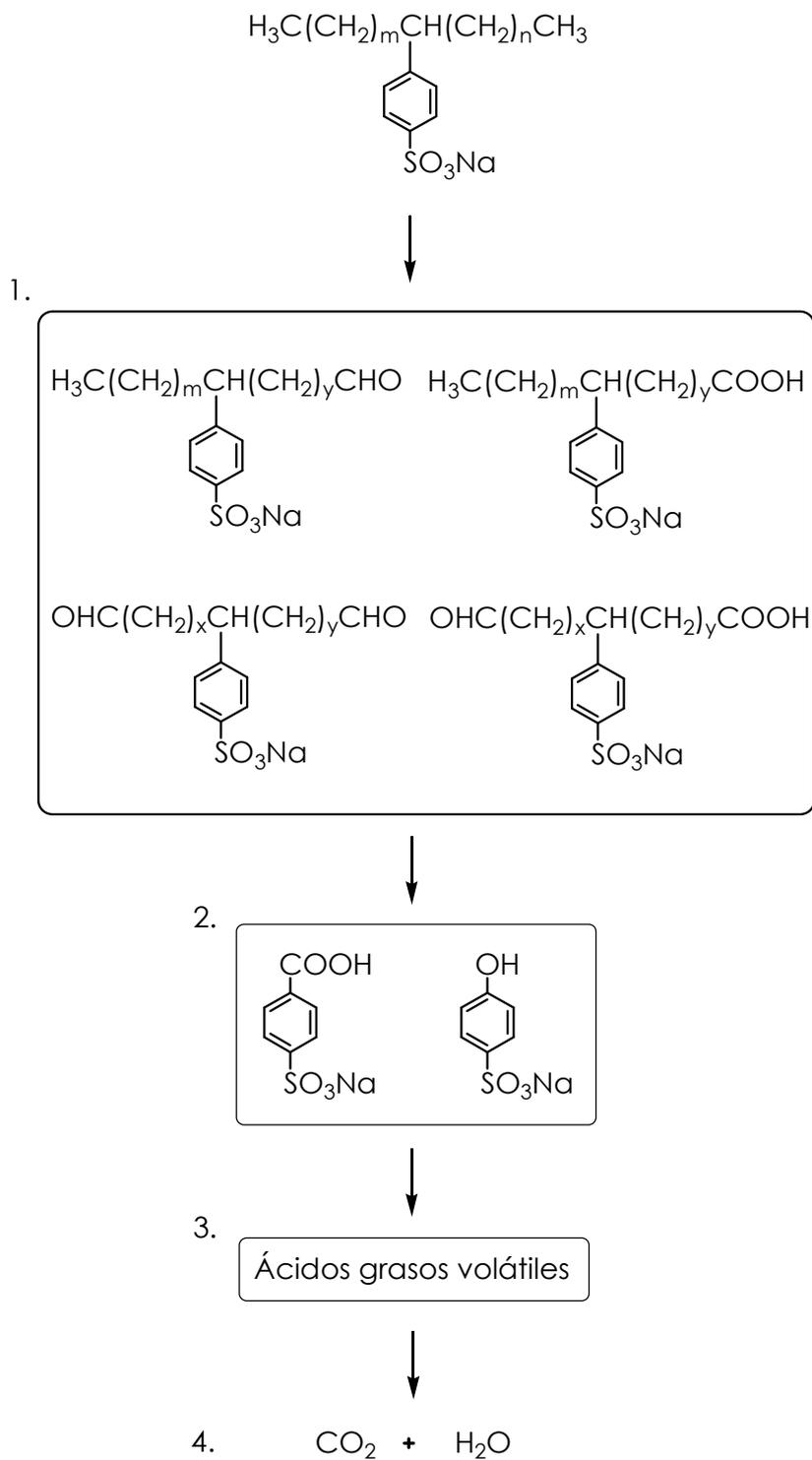


Figura 6.15. Esquema simplificado del mecanismo de oxidación propuesto por Patterson (2001) para la oxidación húmeda de LAS.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

En este trabajo, en lugar de una identificación de los diferentes intermedios de oxidación generados se ha optado en una primera instancia por utilizar un **balance de materia** para estimar los intermedios totales de la oxidación (apartado 6.3.2.1). En un segundo paso (apartado 6.3.2.2), y mediante un análisis de absorbancias, se ha realizado una cuantificación de los **intermedios aromáticos**.

6.3.2.1 Cuantificación de intermedios por balance de materia.

El balance de materia a tiempos finales de reacción (60 minutos) es la resultante del LAS residual ($[LAS]_{residual}$), el LAS mineralizado ($[LAS]_{min}$) y la agrupación de todos los intermedios de LAS formados ($[LAS]_{int}$). La suma de los anteriores debe ser igual al LAS inicial ($[LAS]_o$), tal como se recoge en la siguiente ecuación 6.5.

$$[LAS]_o = [LAS]_{residual} + [LAS]_{int} + [LAS]_{min} \quad 6.5$$

Adicionalmente, y tomando como referencia los trabajos anteriormente mencionados (Mantzavinos, 2000; Patterson, 2001), podrían definirse dos tipos de intermedios, los aromáticos y los no aromáticos. En los primeros se agrupan toda la serie de compuestos que se forman por la ruptura de la cadena alquílica de los LAS, y en los segundos se agruparían principalmente los que se forman en los subsiguientes estadios de oxidación. La suma de todos ellos conforma la concentración total de intermedios de LAS, tal como recoge la ecuación 6.6.

$$[LAS]_{int.} = [LAS]_{int. arom.} + [LAS]_{int. no arom.} \quad 6.6$$

La Figura 6.16 muestra las concentraciones de LAS residual o remanente, LAS intermedios y LAS mineralizado para todo el rango de pruebas realizadas a una temperatura de reacción de 80 °C. Como se ha definido anteriormente el término T_c se refiere a la aplicación únicamente de la temperatura en la degradación de LAS. En la figura puede observarse como a medida que aumenta la intensidad de la

oxidación (aumento de R), la cantidad de LAS residual disminuye y la de los intermedios aumenta. Esta tendencia se cumple hasta un R=10 donde comienzan a desaparecer también los intermedios que se han formado y comienza a darse una cierta mineralización.

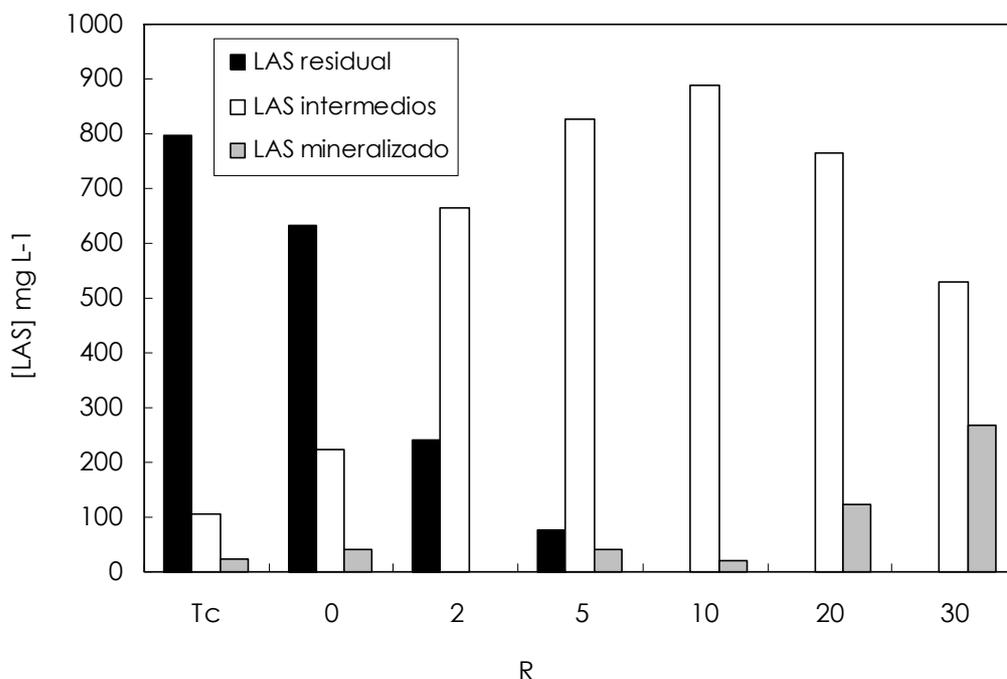


Figura 6.16. Concentraciones de LAS (residual, intermedios, mineralizado) para diferentes relaciones molares (tiempo de reacción de 60 minutos, $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$).

A una temperatura de reacción de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura no mostrada) se observa también un máximo en la generación de intermedios a un R=10, aunque su eliminación a relaciones molares mayores no es tan acusada.

En ambos casos, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, se aprecia un considerable aumento de los intermedios a medida que se aumenta el peróxido de hidrógeno adicionado, aunque sea en una mínima cantidad, es decir, a pesar de adicionar valores bajos de R. Así por ejemplo se aprecia un considerable aumento de intermedios con una relación molar mínima de R=2 en comparación con la fotólisis directa. A medida que aumenta la relación molar el incremento de intermedios se atenúa para comenzar a disminuir a partir del máximo identificado a R=10.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

A las temperaturas de reacción menores (25 °C y 40 °C) no se da un máximo que se observa a 60 y 80 °C sino más bien una estabilización en la generación de intermedios a una relación molar de R=5.

Estas tendencias pueden indicar que es necesaria la utilización de condiciones de oxidación muy severas, tanto de temperatura como de concentración de oxidante, para superar un primer estadio de oxidación en la que se han generado unos intermedios recalcitrantes o refractarios a la acción de los radicales (Patterson, 2001).

6.3.2.2 Cuantificación de intermedios aromáticos.

Medición de las absorbancias de intermedios a 254 nm para distintos tiempos de reacción

Tomando en consideración el mecanismo de Patterson (2001) y la tendencia de oxidación de intermedios en los experimentos realizados (Figura 6.16), se podría considerar que en este caso también la descomposición de LAS por el sistema UV/H₂O₂ térmico se compone de un mecanismo de oxidación de varias etapas. Primeramente se produce una etapa de generación de intermedios aromáticos, por ruptura de la cadena alquílica. Esa primera etapa estaría seguida de una oxidación a intermedios no-aromáticos que darían paso a una oxidación total (mineralización).

Debido a la naturaleza refractaria de esos intermedios aromáticos generados en la primera etapa se hace especialmente interesante y necesaria la identificación de las condiciones de reacción en las que se generan las menores cantidades de esos intermedios aromáticos de LAS, o dicho de otro modo, las condiciones en las que se supera esa primera etapa de generación de aromáticos.

Si bien en el apartado anterior se han podido cuantificar los intermedios totales a través de un sencillo balance de materia (ecuación 6.5), en este caso la cuantificación de los intermedios aromáticos se ha realizado utilizando absorbancias. Se ha tomado la absorbancia a 254 nm como indicador de compuestos aromáticos en muestras tratadas por tecnologías de oxidación avanzada (Arslan, 2001; Sevimli, 2005).

Sin embargo, y para cualquier tiempo de reacción, se debe tener en cuenta que a esa longitud de onda se encuentran también presentes, además de esos intermedios aromáticos, el LAS residual así como el peróxido de hidrógeno residual. Por tanto, la absorbancia total será la suma de la absorbancia de estos compuestos y la de los intermedios aromáticos (ecuación 6.7), suponiendo que sólo los intermedios de esa naturaleza absorban a esa longitud de onda.

$$\mu_T = \mu_{LAS} + \mu_{H_2O_2} + \mu_{Int. Arom.} \quad 6.7$$

Se han medido las absorbancias a 254 nm de las muestras para distintos tiempos de reacción, incluido el tiempo final. A esos tiempos se conocen también las concentraciones de LAS y peróxido de hidrógeno, por lo que es posible determinar la absorbancia de los intermedios aromáticos, a partir de la ecuación 6.8.

$$\mu_{Int. Arom.} = \mu_T - \epsilon_{LAS} [LAS] - \epsilon_{H_2O_2} [H_2O_2] \quad 6.8$$

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el valor del coeficiente de extinción del peróxido de hidrógeno ($\epsilon_{H_2O_2} = 19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se ha tomado de la bibliografía, mientras que el del LAS ($\epsilon_{LAS} = 425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) se ha obtenido experimentalmente.

El cálculo de la absorbancia a distintos tiempos de reacción con esta metodología ofrece una visión cualitativa de la aromaticidad a lo largo de la reacción. La Figura 6.17 representa la evolución de la absorbancia de los intermedios aromáticos calculada para una temperatura de reacción de 80 °C y diferentes relaciones molares.

Se puede observar como la absorbancia debida a los intermedios aromáticos crece a medida que se va desarrollando la reacción en casi todas las relaciones molares. A partir de una relación molar R=5 se pueden apreciar dos efectos. Por un lado a relaciones molares de 10 y 20 la evolución de los intermedios es cuantitativamente la misma, es decir, que se produce un máximo por la adición de peróxido. En cualquier caso el efecto más significativo se produce a un R=30, ya que con esa cantidad de peróxido, a partir de los 25 minutos de reacción se da una disminución paulatina de la absorbancia de los aromáticos.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

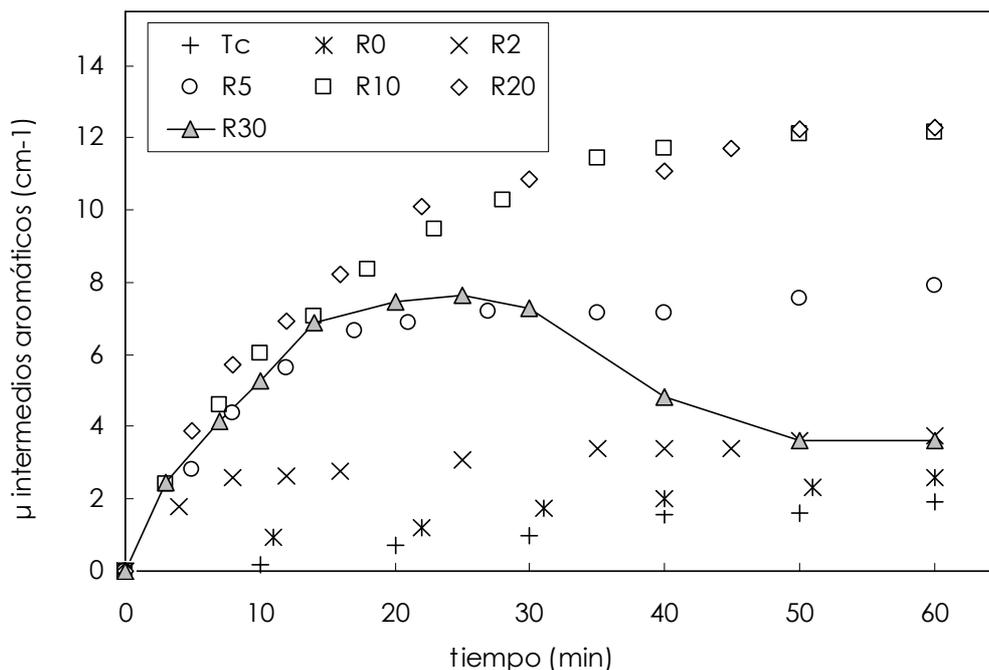


Figura 6.17. Evolución de la absorbancia de los intermedios aromáticos con la reacción ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, con ausencia y presencia de peróxido).

En esas condiciones ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $R=30$), y como se había visto anteriormente, el LAS original se elimina casi al 100% en los primeros instantes de la reacción (se cuantifican apenas 9 mg L^{-1} a los 14 minutos de reacción), pero sigue quedando peróxido remanente en el sistema. Por tanto puede deducirse que esa disminución de la absorbancia corresponde a los intermedios aromáticos, que son oxidados por la acción de los radicales hidroxilo que todavía se siguen generando debido al peróxido remanente. Al agotarse finalmente el peróxido, a los 50 minutos de reacción, es cuando se interrumpe la degradación de estos intermedios, momento en el cual la absorbancia se estabiliza, como puede apreciarse claramente en la figura anterior.

La Figura 6.18 recoge las absorbancias de esos aromáticos para tiempos finales de reacción (60 minutos) para todas las temperaturas analizadas y el rango de operación de $R=0$ a $R=30$. En la figura, se puede apreciar como para cada una de las temperaturas existe una relación molar crítica a partir de la cual no se produce un aumento de la absorbancia. Podría decirse que esa R crítica tiene un valor de entre 10 y 20 para las cuatro temperaturas de reacción.

Además, a partir de $R=20$ y a las temperaturas más elevadas (60 y 80 °C) se produce una disminución de la absorbancia de los aromáticos, llegando en el caso de 80 °C y $R=30$ a valores incluso menores que los logrados en condiciones menos severas.

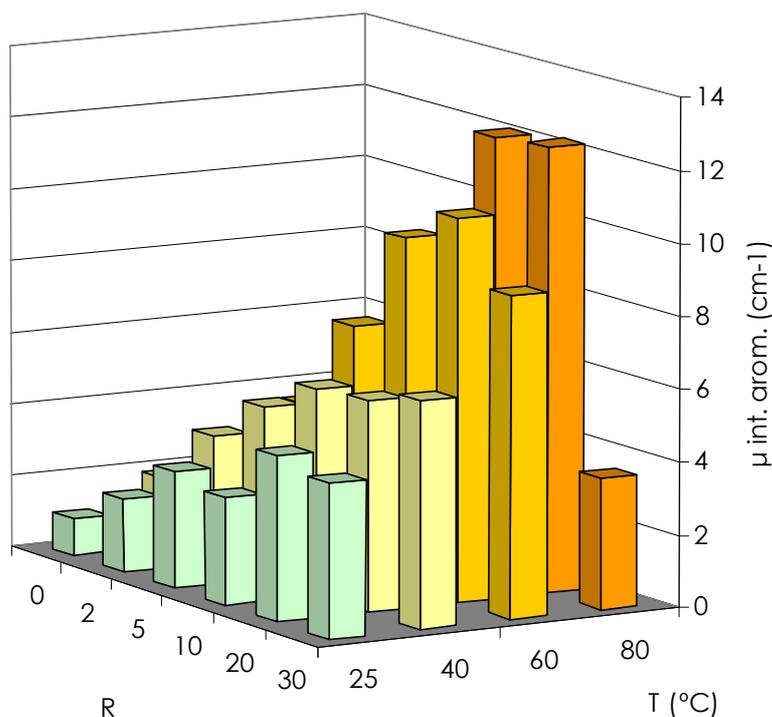


Figura 6.18. Absorbancia de los intermedios aromáticos para tiempos finales de reacción, 60 minutos ($T=25, 40, 60, 80$ °C y $R=0$ a $R=30$).

Índice de aromaticidad *SUVA* para tiempos finales.

Una vez se conoce el grado de aromaticidad del efluente a tiempos finales es posible cuantificar el nivel de aromáticos con la aplicación de un coeficiente como el *SUVA* (*Specific Ultraviolet Absorbance*). Este parámetro ha sido definido y utilizado por diversos autores (Nikolaou, 2001; Sarathy, 2007; Sarathy 2010; Lamsal, 2011).

El *SUVA* relaciona la absorbancia generada por los compuestos de naturaleza aromática con la cantidad de materia total presente en el sistema, normalizándolo a través del *COT*, ecuación 6.9.

$$SUVA = \frac{\mu_{\text{Int. Arom.}}}{COT}$$

6.9

La Figura 6.19 muestra una significativa tendencia en el aumento de la aromaticidad en todas las temperaturas, desde una degradación de LAS sólo con la temperatura (T_c), pasando por una fotólisis ($R=0$) y hasta las relaciones molares máximas utilizadas ($R=30$). Además, puede apreciarse que para cada R es mayor la absorbancia cuanto mayor sea la temperatura.

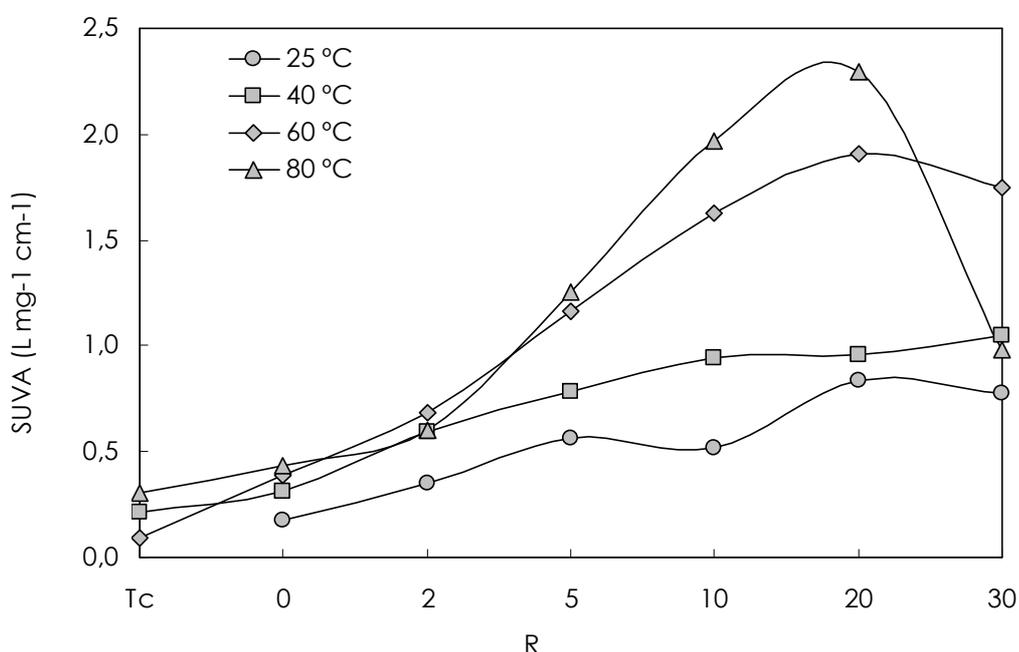


Figura 6.19. Grado de aromaticidad (SUVA) para todo el rango de temperaturas y relaciones molares estudiadas (tiempos de reacción de 60 minutos).

A las dos temperaturas superiores (60 y 80 °C) el grado de generación de aromáticos crece hasta un valor de $R=10$, a partir del cual se ralentiza, llegando incluso a darse una disminución en la aromaticidad para el intervalo de $R=20$ a $R=30$. En el caso de una temperatura de 80 °C esta disminución es notable, ya que la aromaticidad disminuye hasta los mismos valores que se aprecian a temperaturas menores de 25 y 40 °C.

Esa disminución de la aromaticidad se alinea con los datos de mineralización obtenidos a esas mismas condiciones (Figura 6.14). Así, la mayor mineralización (cerca del 40% del inicial) corresponde a esas mismas condiciones (80 °C y R=30) en las que la aromaticidad disminuye más significativamente. La menor disminución de la aromaticidad en el caso de utilizar unas condiciones de 60 °C y R=30 corresponden a una menor mineralización, cercana al 15%.

Podría decirse a la vista de estos resultados, que en consonancia con los resultados conseguidos por los autores antes mencionados (Patterson, 2001; Mantzavinos, 2001), en el caso de la oxidación con este sistema UV/H₂O₂ térmico es también posible superar la primera etapa de oxidación en la que se generan la mayoría de intermedios de naturaleza aromática y por tanto de una alta toxicidad. Para ello es necesario aplicar las condiciones más severas, es decir, temperaturas de 60 °C o preferentemente de 80 °C, e ineludiblemente la mayor de las relaciones molares utilizadas, R=30.

6.3.2.3 *Análisis de los cromatogramas de HPLC.*

Si bien no puede considerarse un método analítico fehaciente, se han utilizado los cromatogramas del HPLC para constatar un seguimiento de los intermedios de oxidación. En ellos se puede apreciar para la secuencia temporal de cada reacción tanto la disminución de los cuatro picos del LAS original como la aparición de distintos productos en diferentes tiempos de retención, presumiblemente intermedios de oxidación.

En el caso de que existiesen diferentes vías de oxidación en función del tratamiento aplicado podría pensarse en la generación de compuestos intermedios de distinta naturaleza. Por tanto, mediante un análisis comparativo de esos cromatogramas de HPLC podría corroborarse la hipótesis de la existencia de esas diferentes vías de oxidación en el caso de la degradación térmica, la fotólisis o la fotólisis en combinación con peróxido.

La Figura 6.20 muestra la secuencia de cromatogramas a diferentes tiempos de reacción en la fotólisis (R=0) de LAS, a una temperatura de 80 °C. Esta figura es muy parecida la que ofrece la descomposición térmica de LAS a 80 °C, Figura 6.1. En ambas figuras se observa un único pico, a un tiempo cercano a los tres minutos, es decir,

6. Fotólisis térmica para alta carga.

muy cercano a los LAS originales. Podría corresponder a un intermedio de oxidación de una naturaleza muy similar al compuesto original ya que la aplicación de la temperatura, es decir la degradación térmica podría generar una ruptura de la cadena alquílica para dar lugar a compuestos muy similares al LAS original.

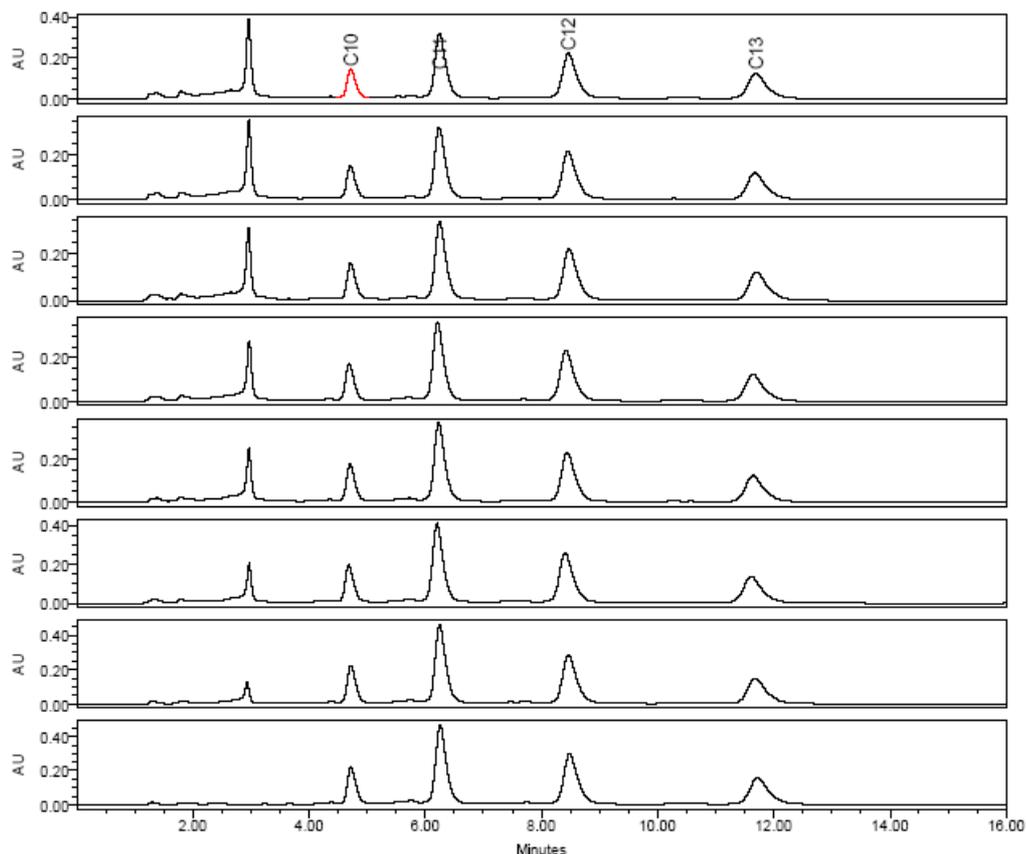


Figura 6.20. Secuencia de degradación de LAS a diferentes tiempos de reacción (en orden ascendente) para una fotólisis ($R=0$) a $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tiempo de reacción de 60 minutos).

Por el contrario, la Figura 6.21 muestra una secuencia de cromatogramas de la reacción en presencia de peróxido ($R=30$), que tiene una notable diferencia con la reacción de degradación térmica.

En este caso los intermedios de oxidación formados tienen un tiempo de retención cercano a los 2 minutos, mucho menor que el pico a los 3 minutos que aparece en las reacciones de degradación térmica y fotólisis, Figura 6.1 y Figura 6.20 respectivamente. Además, en el caso de la reacción con peróxido, no se aprecia un único pico sino más bien una banda más ancha, muy posiblemente correspondiente a más de un compuesto.

Por tanto, el cromatograma de la oxidación en presencia de peróxido (Figura 6.21) hace pensar que la oxidación por medio de los radicales hidroxilo se produce por una vía distinta a la fotólisis o a la degradación térmica.

Es decir, basándose en los cromatogramas del HPLC podría pensarse que la fotólisis y la degradación térmica inciden sobre la cadena alquílica de una forma distinta a la reacción radicalaria propuesta por el mecanismo de Mantzavinos (2000) y Patterson (2001). Los productos formados por esta última vía, principalmente aromáticos bencensulfonados, abarcan un mayor rango de tiempos de retención, pero en cualquier caso tienen un menor tamaño. Esto podría hacer pensar en compuestos de menor tamaño con un índice *SUVA* mayor, es decir, manteniendo su naturaleza aromática.

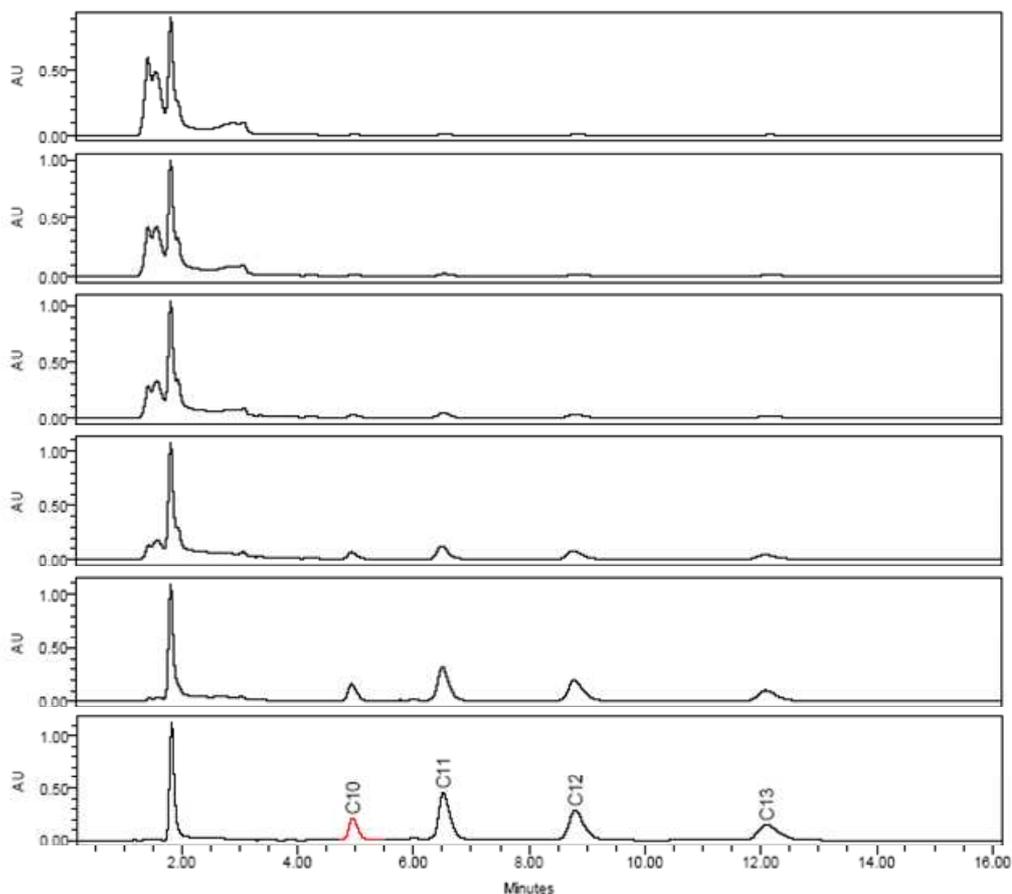


Figura 6.21. Secuencia de degradación de LAS (en orden ascendente) a diferentes tiempos de reacción para una $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un $R=30$ (tiempo total de reacción de 60 minutos).

A esta constatación mediante los cromatogramas del HPLC de lo que parecen ser vías de oxidación distintas se une la constatación visual de la diferente coloración de las muestras al final de las reacciones. Se ha determinado que se consigue una distinta coloración en las reacciones de degradación térmica que en las que se han realizado con fotólisis o en las que han intervenido las reacciones radicalarias. Asimismo en las últimas se evidencia que las propiedades surfactantes y espumosas de los LAS han quedado anuladas.

6.3.3 Análisis de la biodegradabilidad.

En este apartado se desarrollará un estudio de la biodegradabilidad, que es un parámetro que en muchas ocasiones está ligado a la aromaticidad. El análisis de la biodegradabilidad se hace especialmente necesario en las ocasiones en las que el objetivo es la integración de la oxidación avanzada con un tratamiento biológico.

Son frecuentes las ocasiones en las que un tratamiento de oxidación ofrece unos resultados de una mayor toxicidad que la original (de Luis, 2011). En el caso concreto de la aplicación de la temperatura en la oxidación avanzada se ha constatado en ocasiones un efecto negativo en la toxicidad final del efluente (Santos, 2007). Específicamente para una tecnología UV/H₂O₂ se ha constatado que la aplicación de la temperatura aumenta considerablemente la toxicidad (Kos, 2001).

En el caso de los LAS son numerosos los autores que han estudiado su mecanismo de biodegradación (van Ginkel, 1996). Es conocido que son sustancias biodegradables en sistemas aerobios, pero a altas concentraciones llegan a inhibir este tipo de procesos (Ikehata, 2004). Además, los principales productos de la biodegradación de los LAS son compuestos del tipo sulfonil carboxilados –se han identificado hasta siete compuestos de este tipo, en función de las diferentes β -oxidaciones (Schulz, 2000)– que son persistentes en el medio ambiente y pueden causar riesgos por su escasa biodegradabilidad. Nótese que estos compuestos intermedios de biodegradación son los que los autores antes mencionados (Mantzavinos, 2000; Patterson, 2001) identificaban como intermedios de oxidación de LAS por WAO.

Por tanto, sería de especial interés en este trabajo la identificación de unas condiciones de operación que por un lado oxiden la mayor parte de la carga de LAS original (oxidación primaria) y que por otro lado fueran capaces de generar la menor cantidad posible de intermedios aromáticos.

A diferencia del anterior capítulo, en el que se cuantificaba la DBO_5 , en este caso se han realizado análisis de la biodegradabilidad mediante la relación DBO_5/COT a tiempos finales de reacción, eliminando el peróxido remanente. La ventaja de éste método con respecto a la DBO_5 es que se tiene en cuenta la oxidación total (mineralización) producida en el proceso.

De los resultados de la Figura 6.22, que muestra la biodegradabilidad para todas las temperaturas de reacción y el rango de relaciones molares estudiadas, se pueden deducir que la biodegradabilidad aumenta con la relación molar hasta un máximo de $R=5$ ($R=2$ en el caso de $T=25\text{ }^\circ\text{C}$). A partir de ahí la biodegradabilidad disminuye ligeramente para volver a ir aumentando y confluir en un mismo valor cercano a una DBO_5/COT de 0,09 a $R=30$.

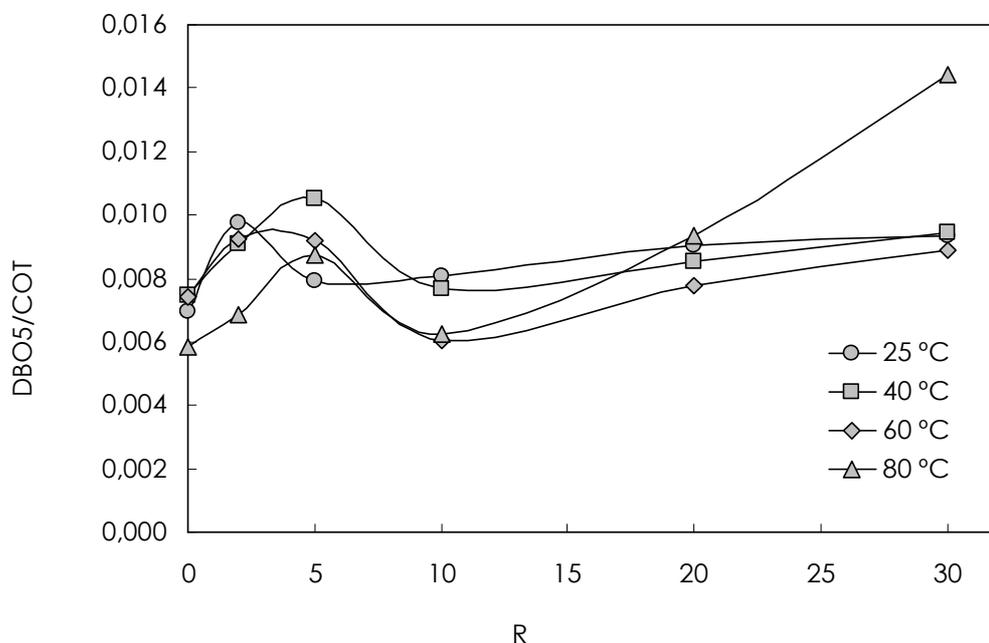


Figura 6.22. Biodegradabilidad para todo el rango de relaciones molares y temperaturas de reacción (tiempos de reacción de 60 minutos, $[LAS]_0 = 1\text{ g L}^{-1}$).

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Esto se cumple para todas las temperaturas excepto para la de 80 °C, en la que para una relación molar de R=30 se logra un muy significativo aumento de la biodegradabilidad.

En cualquier caso es reseñable que todas las muestras tratadas son más biodegradables que la muestra sin tratar de 1 g L⁻¹ de LAS, que tiene una DBO₅/COT de 0,00588.

Estos resultados están en consonancia con la evolución de la aromaticidad (Figura 6.19), en especial si se hace una comparación del índice *SUVA* y de la biodegradabilidad de las temperaturas de 60 y 80 °C. En ambos casos se aprecia un aumento en el índice de aromáticos con la relación molar hasta un máximo a R=10, para luego a medida que se intensifica la oxidación ir disminuyendo. Esa disminución de la aromaticidad se hacía más acusada en el caso de la temperatura de 80 °C y R=30, nivel que corresponde exactamente con el aumento significativo de la biodegradabilidad. A esas condiciones, y como se mencionaba anteriormente, también se produce una significativa mineralización, cercana al 40%.

Se puede corroborar con esta correlación de la biodegradabilidad y la aromaticidad por un lado la existencia de un primer nivel de oxidación en la que se generan intermedios de LAS de un carácter tóxico. De los resultados anteriores se determina que trabajando en las condiciones más extremas, 80 °C y R=30, se podría superar ese primer estadio de oxidación donde los intermedios de alta toxicidad son mayoritarios, dando lugar a un efluente más biodegradable.

6.3.4 Variables óptimas de trabajo.

En el análisis de las variables de reacción (apartado 6.2.3) se han definido unos valores óptimos de 60 °C y relaciones molares entre R=5 y R=10 como las mejores condiciones de reacción. Estos valores se han considerado óptimos en relación a la eliminación de LAS y a la utilización de peróxido.

Sin embargo, en los apartados precedentes se han analizado aspectos relativos a la mineralización, el grado de generación de intermedios aromáticos y la biodegradabilidad de las muestras tratadas, variables que como se ha demostrado están directamente relacionadas entre sí.

Por tanto, el análisis conjunto de estas variables ha derivado en la constatación de la necesidad de utilizar las condiciones más agresivas (temperatura de reacción de 80 °C y R=30). Sólo a esas condiciones es posible la utilización de la oxidación avanzada como pretratamiento a un proceso biológico.

La alta biodegradabilidad de las muestras tratadas a esas condiciones se debe a la eliminación de los intermedios aromáticos formados en las primeras etapas de oxidación. Esa eliminación de la aromaticidad a condiciones severas se visualiza a su vez en un aumento del índice de mineralización.

Estos resultados están en consonancia con los resultados de otros trabajos que han determinado que diferentes tecnologías de oxidación avanzada en su aplicación a LAS ofrecen una mejora en la biodegradabilidad. Este es el caso de la aplicación del sistema UV/H₂O₂ (Mehrvan, 2005; Mehrvan, 2006), el de la aplicación de la ozonización (Beltrán, 2000), el Fenton (Wang, 2008), o el de la oxidación húmeda (Mantzavinos, 2000 y 2001). Varios de estos autores han identificado en sus trabajos las condiciones necesarias para superar la primera etapa de aromáticos (sulfofenil carboxilados) refractarios a la oxidación biológica.

Por último, y como ejemplo real de una potencial integración de la oxidación avanzada UV/H₂O₂ y el sistema biológico, cabe mencionar varios interesantes trabajos (Arslan-Alaton, 2006; Arslan-Alaton, 2007) en su aplicación a efluentes reales de surfactantes derivados de la industria textil.

6.4 ESTUDIO CINÉTICO.

En los apartados anteriores se ha estudiado el efecto positivo de la temperatura, identificando unas condiciones óptimas para la reacción en función de un amplio abanico de parámetros, como puede ser la biodegradabilidad, la eliminación de LAS o el aprovechamiento de peróxido.

En concreto se ha comprobado que la temperatura, o mejor dicho los efectos sinérgicos de la temperatura con el sistema UV/H₂O₂ en presencia o ausencia de peróxido, mejora la degradación de LAS y aumenta el aprovechamiento de peróxido.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

El siguiente apartado tiene como objetivo analizar las causas de esa influencia positiva, cuantificando la influencia de la temperatura en las variables cinéticas más características del sistema UV/H₂O₂.

Por un lado se analiza el efecto de la temperatura en la **constante de pseudo-primer orden** de eliminación de LAS, estando agrupadas en esta constante todas las contribuciones en la desaparición del contaminante. Sin embargo, la **reacción radicalaria** entre los radicales hidroxilo y el contaminante es la mayor contribución en las tecnologías de oxidación avanzada, por lo que se ha considerado de interés cuantificar la dependencia de esta constante con la temperatura. Junto con las dos constantes anteriores, se ha analizado la dependencia de la temperatura de la constante de **consumo de peróxido de hidrógeno**. La dependencia de la temperatura de esos tres parámetros se ha realizado a través del cálculo de las constantes de activación.

Finalmente, y en línea con otros trabajos (Beltrán-Heredia, 1996; Lee, 2004), se ha analizado la influencia de la temperatura en el **quantum yield** o rendimiento fotolítico.

Antes de comenzar con posteriores análisis merece la pena señalar que el reactor que se ha utilizado en este sistema térmico tiene una geometría distinta al utilizado en el capítulo anterior. Además, éste utiliza una lámpara de 100W de potencia en lugar de 19W como en el caso anterior. Todo ello hace que si bien se utilice la misma longitud de onda (254 nm) y en algunas ocasiones las mismas condiciones de operación, ambos resulten en sistema fotolíticos sustancialmente distintos.

Se han determinado los parámetros fotolíticos para este nuevo reactor, parámetros que son propios y sirven para la caracterización de cada sistema. En este caso la intensidad de la radiación incidente (I_0) y el camino de radiación o radio efectivo (L) del reactor térmico tienen unos valores de $1,466 \cdot 10^{-5}$ Einstein L⁻¹ s⁻¹ y 2,75 cm respectivamente. Estos dos valores se han calculado a través de una actinometría con peróxido de hidrógeno, en la forma que ya ha sido explicada en el capítulo anterior.

6.4.1 Eliminación de LAS.

Las tecnologías de oxidación avanzada poseen un mecanismo complejo, si bien en este caso se ha propuesto un mecanismo, ya planteado en el capítulo anterior, que se puede esquematizar en las siguientes tres reacciones.



La degradación total de LAS es la suma de la fotólisis directa, reacción 6.10, y la oxidación producida por la reacción con los radicales hidroxilo, reacción 6.12. Estos radicales se generan a partir de la fotólisis del peróxido de hidrógeno, reacción 6.11. Como han determinado numerosos trabajos, la reacción entre los radicales y el contaminante, en este caso LAS, es la más importante ya que la vía radicalaria es la responsable de la mayor parte de la degradación del contaminante.

Se ha supuesto que el efecto de la temperatura no tiene una contribución propia sino que está recogido tanto en la fotólisis como en la reacción radicalaria. Por tanto, se puede asumir que la velocidad de descomposición total de LAS (r_t) es la suma de la contribución de la fotólisis directa (r_p) y de la reacción radicalaria (r_R) entre el LAS y los radicales hidroxilo (Benítez, 2001; Benítez, 2011):

$$-r_T = -\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = -(r_F + r_R) \quad 6.13$$

En relación a este mecanismo se obtiene la pseudo-constante de primer orden para la eliminación de LAS, recogida en la siguiente ecuación.

$$-\ln([\text{LAS}]/[\text{LAS}]_0) = k_T t \quad 6.14$$

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Se han ajustado las constantes totales de degradación de contaminante para diferentes temperaturas a la ecuación de Arrhenius tanto para la fotólisis directa ($R=0$) como para todo el rango de relaciones molares utilizadas.

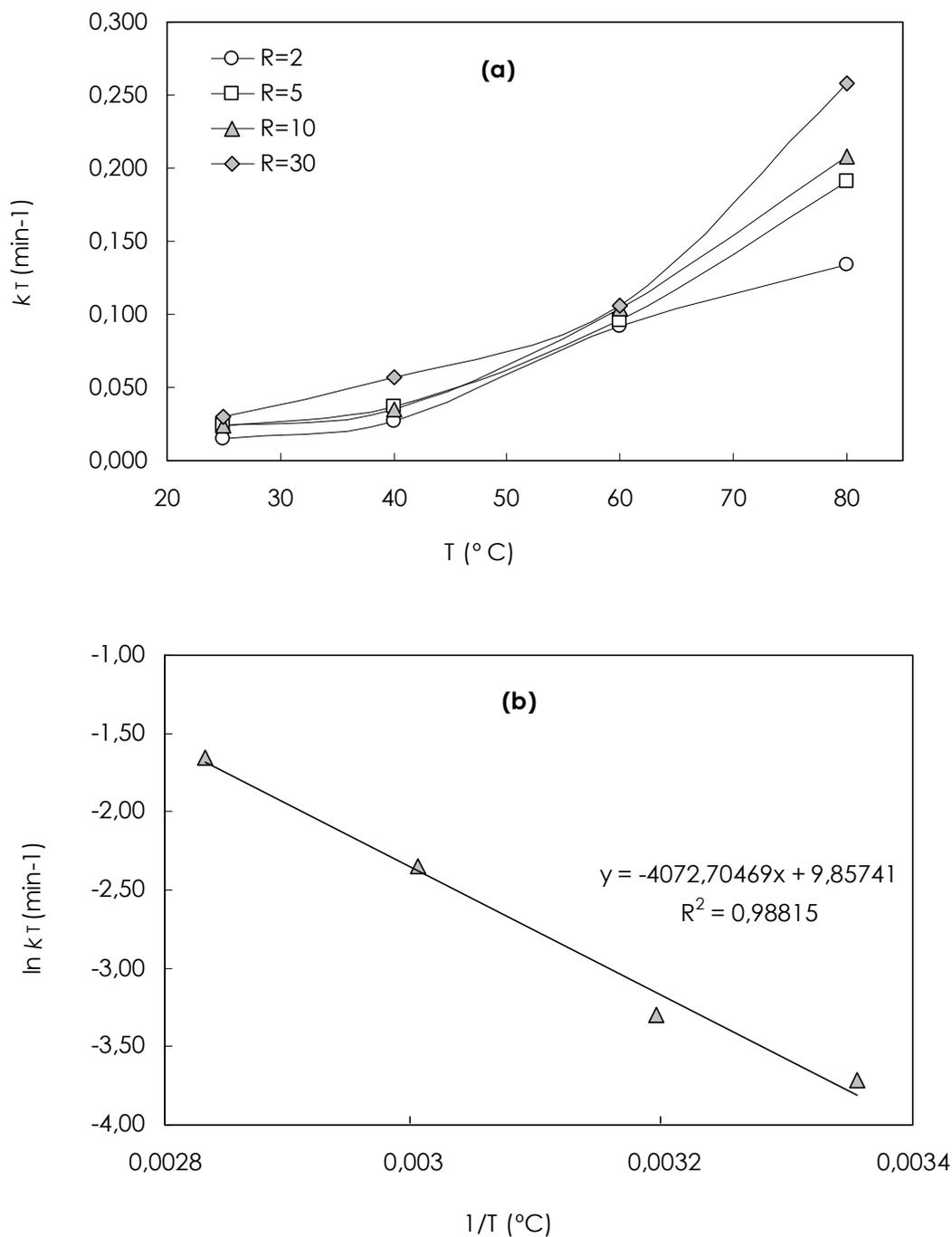


Figura 6.23. (a) Dependencia de la temperatura de las constantes de eliminación de LAS ($R=2, 5, 10, 20$), y **(b)** ajuste a Arrhenius en el caso de una $R=5$ ($T=25, 40, 60$ y 80 °C).

De esta manera se han calculado las energías de activación tanto para la reacción de fotólisis de LAS como para las reacciones en presencia de peróxido. A modo de ejemplo, en la Figura 6.23 se recoge el ajuste para una relación molar de $R=5$, habiéndose realizado este cálculo también para el resto de relaciones molares (Tabla 6.3).

El efecto positivo de la temperatura se ha constatado a través de los valores de las energías de activación. Así por ejemplo se ha logrado un valor de $E_a=36,81 \text{ kJ mol}^{-1}$ en el caso de la utilización de un $R=2$. A partir de esa relación molar y hasta un $R=30$ el orden de magnitud de la energía de activación es muy similar en todos los casos, con un valor medio de $35,34 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabla 6.3. Energías de activación para distintas relaciones molares.

R	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	R^2
0	14,25	0,99
2	36,81	0,97
5	33,86	0,98
10	36,06	0,98
20	36,60	0,99
30	33,39	0,95

La magnitud de la energía de activación refleja la dependencia de esa reacción con la temperatura, por lo que se puede deducir de los datos obtenidos que las reacciones de descomposición de LAS están significativamente influenciadas por la temperatura.

Esa influencia no aumenta con la adición de peróxido, es decir que para todas las relaciones molares –desde $R=2$ a $R=30$ – es prácticamente la misma.

Comparando el valor de la energía de activación obtenido con el sistema UV/H₂O₂ con el valor de la energía de activación lograda para la oxidación de LAS con el sistema Fenton – $8,801 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Lin, 1999)–, se deduce que la influencia de la temperatura es más notoria y favorecedora en el proceso UV/H₂O₂.

6.4.2 Cálculo del rendimiento fotolítico (quantum yield).

Al igual que en el capítulo precedente, se utiliza la ley de Lambert-Beer para cuantificar la contribución de la descomposición de la fotólisis directa de LAS. Esta ecuación ha sido aplicada por numerosos autores (Beltrán, 1993; Beltrán, 1997) para describir este tipo de reacciones fotolíticas y radicalarias.

En el capítulo anterior se ha utilizado un mecanismo para el cálculo tanto del rendimiento fotolítico como de la constante radicalaria. Este mecanismo se resume a grandes rasgos en la Figura 6.24, referenciando las ecuaciones más significativas de las planteadas en el capítulo 5.

Por tanto, en este caso se utilizará la misma metodología para el cálculo de ambos parámetros cinéticos (ϕ_{LAS} y k_{OH}) a diferentes temperaturas de reacción.

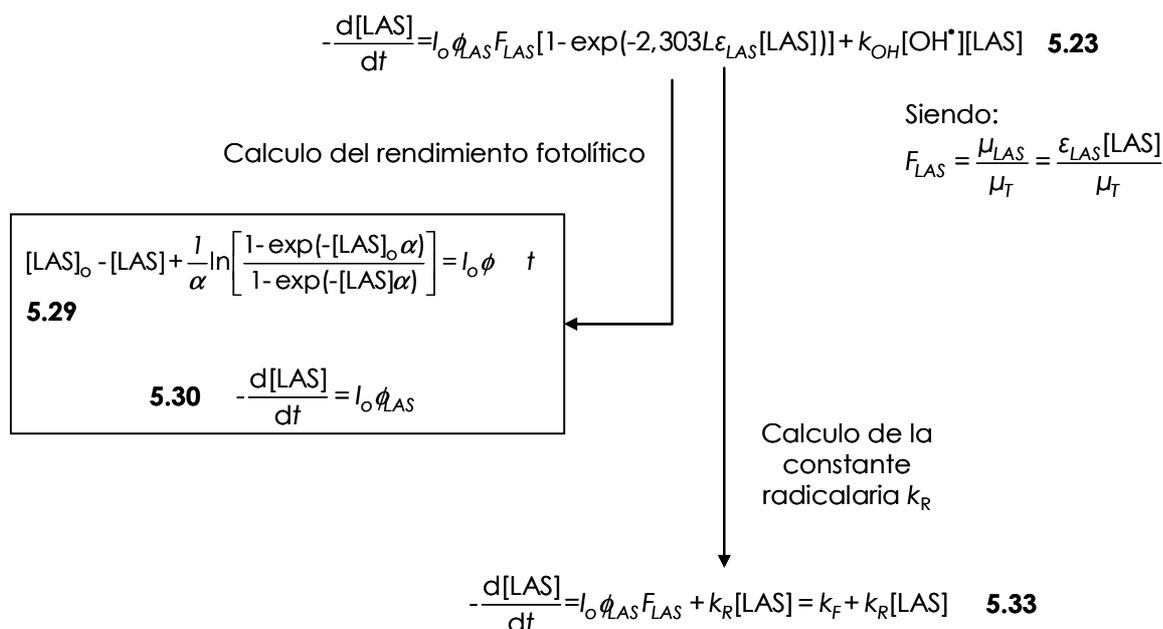


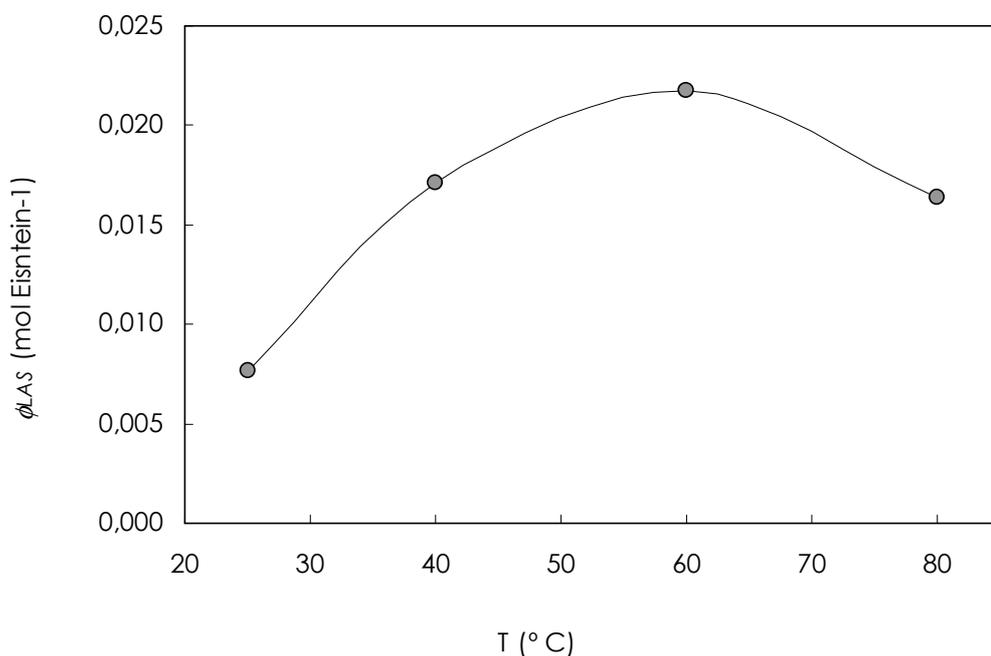
Figura 6.24. Mecanismo de reacciones simplificado para el cálculo del rendimiento fotolítico y la constante de reacción.

La Tabla 6.4 recoge los valores del rendimiento fotolítico para cada una de las temperaturas de reacción, calculadas a partir de la ecuación 5.23 bien por la integración de la misma en la ecuación 5.29 o por la simplificación a la ecuación 5.30 en base a las altas concentraciones a las que se trabaja en este estudio.

Tabla 6.4. Rendimiento fotolítico (ϕ_{LAS}) para distintas temperaturas de reacción (pH=2,2).

T (°C)	rendimiento fotolítico (mol Einstein ⁻¹)
25	0,0076
40	0,0171
60	0,0217
80	0,0164

La representación gráfica del rendimiento fotolítico con respecto a la temperatura, Figura 6.25, ofrece una tendencia similar a la que se podía observar para la constante de pseudo-primer orden para la degradación fotolítica, Figura 6.5. Este hecho estaría justificado en tanto que ambas constantes representan la desaparición de LAS por el sólo efecto de la descomposición debida a la fotólisis.

**Figura 6.25.** Rendimiento fotolítico en función de la temperatura (T=25, 40, 60 y 80 °C).

Tanto la constante de pseudo-primer orden de desaparición de LAS como el rendimiento fotolítico se incrementan con un aumento de la temperatura de reacción hasta un máximo a los 60 °C, para llegar a disminuir a partir de este punto. Como se ha explicado en el comportamiento de la constante de degradación fotolítica, la disminución del rendimiento fotolítico a temperaturas altas puede deberse a una inhibición producida por la alta concentración de compuestos radicalarios producidos en la fotólisis.

6.4.3 Cuantificación de la reacción radicalaria.

Una vez se conocen los valores del rendimiento fotolítico para las distintas temperaturas de reacción, el cálculo de las constantes de reacción radicalaria para cada una de las temperaturas se realiza a partir de la ecuación 5.23 del esquema de reacciones planteado en la Figura 6.24. En ese caso se supone un estado estacionario para los radicales hidroxilo, por tanto, la concentración de radicales se tomaría como constante ($k_R = k_{OH}[OH^*]$).

En esa ecuación anterior F_{LAS} representa la fracción de radiación absorbida por el LAS en cualquier momento en comparación con el total de luz absorbida por los compuestos presentes en disolución. Si bien se supone que los únicos compuestos capaces de absorber radiación son el LAS y el peróxido inicial, otro tipo de intermedios de oxidación pueden también competir por esa radiación. En ese caso, por tanto, se tiene en cuenta toda la absorbancia producida por la disolución a esa longitud de onda de 254 nm (μ_T).

A partir de la ecuación 5.33 del anterior esquema de reacciones y a través de la correlación de los datos experimentales se pueden calcular las constantes de reacción radicalaria (k_R) para cada temperatura y cada relación molar.

Relacionando esta constante con la constante total para la desaparición de LAS que se ha calculado previamente, es posible cuantificar el porcentaje de la reacción radicalaria en el proceso global de oxidación para cada uno de los experimentos, utilizando la ecuación 6.15 para el caso de la contribución radicalaria.

$$\% \text{ Reacc. Radicalarias} = \left[\frac{k_R}{k_T} \right] \times 100 \quad 6.15$$

En la Tabla 6.5 se recogen las distintas contribuciones de la reacción radicalaria para la temperatura de reacción ambiental (25 °C) y 40 °C. Como se puede apreciar, aún a temperaturas de reacción ambientales la mayor parte de la degradación de LAS corresponde a la reacción radicalaria. A esa temperatura se aprecia una relación molar crítica de R=10, a partir de la cual la mayor adición de peróxido no aumenta la contribución radicalaria.

En el caso de aumentar la temperatura a 40 °C el porcentaje de la reacción radicalaria es ligeramente superior, cercano al 92%, si bien muy parecido al logrado a la temperatura anterior. A los 40 °C sin embargo ese R crítico es menor, en torno a un R=10, por lo que se hace más eficiente la utilización del peróxido.

Tabla 6.5. Constantes cinéticas (constante total de eliminación de LAS y de la reacción radicalaria) y contribución de reacción radicalaria para las temperaturas de reacción de 25 °C y 40 °C.

25 °C

R	k_T (min-1)	k_R (min-1)	%Reacc. Rad.	$[OH^*] 10^{14}$ (M)
2	0,0152	0,0128	83,93	1,84
5	0,0237	0,0218	92,14	3,13
10	0,0282	0,0259	91,91	3,72
20	0,0316	0,0304	96,12	4,37
30	0,0318	0,0308	96,66	4,43

40 °C

R	k_T (min-1)	k_R (min-1)	%Reacc. Rad.
2	0,0329	0,0299	90,68
5	0,0432	0,0399	92,44
10	0,0408	0,0381	93,27
20	0,0877	0,0850	96,91
30	0,0677	0,0652	96,37

6. Fotólisis térmica para alta carga.

En cuanto a la magnitud de las constantes de reacción radicalaria, el aumento de la temperatura de 25 a 40 °C supone un incremento muy significativo, de una media de 2 veces para toda la serie de relaciones molares estudiadas.

No se han recogido en la tabla los valores obtenidos para las temperaturas superiores, T=60 y 80 °C, pero se puede decir que en ambos casos sigue la misma tendencia que a una temperatura de 40 °C. Es decir, a partir de valores de una relación molar de R=5 la reacción radicalaria es la responsable de más del 95% de la oxidación de LAS. Asimismo, las constantes de reacción radicalaria obtenidos a esas dos temperaturas son de una media de 4 y 8 veces superior con respecto a las de 25 °C.

Por tanto, la constante radicalaria, al igual que el rendimiento fotolítico, tiene una clara dependencia de la temperatura. En la tabla también se han recogido, en el caso de los experimentos a 25 °C, la concentración de radicales hidroxilo. Este cálculo, a igual que en el capítulo anterior, se ha realizado a partir del valor determinado por Beltrán (2000) de $k_{OH}=1,16 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la reacción entre los LAS y los radicales hidroxilo. Como se puede apreciar, la constante calculada sigue una tendencia ascendente hasta lograr un máximo de saturación en la concentración de radicales. No se han realizado los cálculos al resto de temperaturas al estar el valor obtenido en dicho trabajo de Beltrán calculado a temperatura ambiente.

Al igual que en el caso de la constante total de descomposición también para el caso de la constante radicalaria se han calculado las energías de activación, valores recogidos en la Tabla 6.6.

En esos resultados se aprecia un notable decrecimiento de la constante con la relación molar de peróxido adicionada. La disminución de la energía de activación a relaciones molares elevadas, R=20 y R=30, parece indicar una menor sensibilidad de la reacción a la temperatura. Esto es, cuanto menos peróxido haya en el sistema más sensible es la reacción radicalaria la temperatura. Muy posiblemente este hecho se debe a que a relaciones molares elevadas la alta concentración de radicales hidroxilo hace que el efecto positivo de la temperatura pueda llegar a un efecto de saturación.

Tabla 6.6. Energías de activación de la reacción radicalaria para distintas relaciones molares.

R	E_a (kJ mol ⁻¹)	R ²
2	46,36	0,99
5	37,95	0,98
10	40,60	0,99
20	34,78	0,98
30	34,73	0,96

Además, la variación de la E_a con la cantidad de peróxido adicionado puede significar la existencia de distintos mecanismos de reacción. Este hecho puede corroborar en cierta medida el mecanismo de oxidación propuesto en la bibliografía por varios autores (Patterson, 2001), en la que sólo a relaciones molares elevadas se supera la primera etapa de oxidación para llegar a intermedios no-aromáticos y potencialmente a una mineralización parcial.

Estos valores se encuentran muy por encima de los logrados por Elliott (1982) para la reacción entre los radicales hidroxilo y varios compuestos como el 2-propanol (5 kJ mol⁻¹), tert-butanol (10 kJ mol⁻¹) o el ion ferrocianido (13 kJ mol⁻¹) o el propio peróxido de hidrógeno (14 KJ mol⁻¹). Todos estos compuestos son más sencillos que el LAS y menos sensibles a la temperatura cuando se produce una oxidación radicalaria.

6.4.4 Utilización del peróxido de hidrógeno.

Por último, y para completar el análisis de la influencia de la temperatura en las distintas constantes cinéticas, la Figura 6.26 representa las energías de activación de la reacción de descomposición del peróxido, reacción 6.11, para distintas R.

La tendencia que se aprecia en la figura denota una disminución de la energía de activación con la cantidad de peróxido. Por tanto, y al igual que en el caso de la constante de reacción radicalaria, la relación de la E_a con la relación molar es indicativo de diferentes mecanismos de reacción. En este caso es debido a que la descomposición de peróxido no sólo se establece a través de una

6. Fotólisis térmica para alta carga.

única reacción (reacción 6.11) sino que es un compendio de reacciones que en muchas ocasiones, y como se ha visto en apartados anteriores, tienen una clara dependencia de la cantidad de peróxido adicionado en el sistema, es decir, de la relación molar.

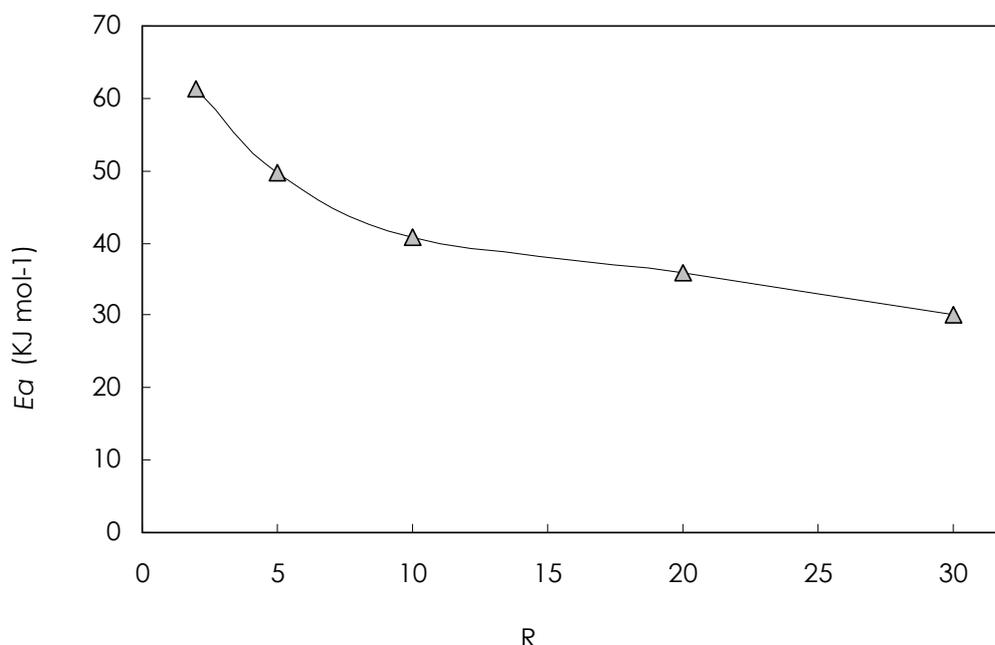


Figura 6.26. Energía de activación de la descomposición de peróxido para diferentes relaciones molares.

En este caso, las energías de activación de la descomposición del peróxido siguen una tendencia en disminución con el peróxido, desde un valor de $61,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ para un $R=2$ a un valor de $30,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ en el caso de un $R=30$. Este valor es inferior al valor de $E_a=96,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ que Rivas (1999) ha determinado para la oxidación húmeda en el caso del fenol.

Como se ha visto en el anterior apartado 6.4.3 la disminución de la energía de activación con el peróxido (R) se produce también en el caso de la reacción radicalaria. Por tanto, como se ha comentado anteriormente en el caso de la reacción radicalaria, la reacción de descomposición es menos sensible a la temperatura a concentraciones altas de peróxido, donde hay una mayor concentración de radicales en estado excitado. Ese efecto saturante hace que la energía de activación decrezca con la relación molar.

6.5 ASPECTOS COMPARATIVOS ENTRE LOS SISTEMAS FOTOLÍTICOS.

Como último apartado de este capítulo se ha realizado una comparativa entre los dos sistemas fotolíticos que se han estudiado en este trabajo, por un lado el sistema UV/H₂O₂ térmico analizado en este capítulo, y por el otro el sistema UV/H₂O₂ convencional, que se ha analizado en el capítulo anterior.

Las diferencias sustanciales de estos dos reactores estriba por un lado en la capacidad del reactor térmico de alcanzar temperaturas de reacción superiores a la ambiental y por el otro lado en la potencia, ya que el primero tiene una potencia de 100W mientras que el reactor UV convencional (a temperatura ambiente) alcanza los 19W.

Ambos reactores, al ser dos sistemas fotolíticos distintos tanto en cuanto a la geometría como a la potencia, han sido caracterizados actinométricamente en apartados anteriores.

En este apartado se ha realizado además una doble comparación, ya que cada uno de esos dos sistemas se han aplicado a los dos compuestos que se han estudiado en este trabajo, el LAS y el fenol.

Utilizando las que tanto en este capítulo como en el capítulo precedente se han definido como las condiciones óptimas de reacción, se han realizado varias series de experimentos para ambos reactores. La relación de todos los experimentos se muestra en la Tabla 6.7.

En el sistema UV/H₂O₂ convencional se ha utilizado el reactor axial de 19W a una temperatura de reacción de 25 °C y en el sistema UV/H₂O₂ térmico se ha utilizado el reactor de 100W a una temperatura de reacción de 60 °C.

Se han realizado ensayos para los dos compuestos, LAS y fenol, a diferentes concentraciones: 200 y 800 mg L⁻¹ y a mezclas de 200 y 200 mg L⁻¹ de ambos compuestos. En ambas series se ha llevado a cabo ensayos a diferentes relaciones molares, R=0, 5 y 10.

Todas las series se han realizado a un pH alrededor de 2,2, el valor propio de la disolución en el caso de los LAS y un pH=3 en el caso del fenol y de las mezclas. En todos los casos se ha utilizado un tiempo de reacción de 60 minutos.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Tabla 6.7. Condiciones de operación de las series de experimentos realizadas en la comparativa.

Reactor	Compuesto/Concentración	R
UV/H ₂ O ₂ térmico (100 W, 60 °C)	200 mg L ⁻¹ LAS	0, 5, 10
	200 mg L ⁻¹ Fenol	0, 5, 10
	800 mg L ⁻¹ LAS	0, 5
	800 mg L ⁻¹ Fenol	0, 5
	200 mg L ⁻¹ LAS + 200 mg L ⁻¹ Fenol	0, 5, 10

Reactor	Compuesto/Concentración	R
UV/H ₂ O ₂ convencional (19 W, 25 °C)	200 mg L ⁻¹ LAS	0, 5, 10
	200 mg L ⁻¹ Fenol	0, 5, 10
	800 mg L ⁻¹ LAS	0, 5
	800 mg L ⁻¹ Fenol	0, 5
	200 mg L ⁻¹ LAS + 200 mg L ⁻¹ Fenol	0, 5, 10

En base a los resultados de estos experimentos se han analizado una serie de aspectos clave.

Por un lado se quieren constatar las diferencias en el **rendimiento** entre los dos reactores, esto es, entre los sistemas UV/H₂O₂ térmico y UV/H₂O₂ convencional (a temperatura ambiente).

Por otro lado, se quiere corroborar para esos dos sistemas la relación entre la generación de intermedios **aromáticos** y la **biodegradabilidad**. En este caso desde la doble perspectiva de dos compuestos tan diferentes entre sí como el LAS y el fenol.

6.5.1 Análisis del rendimiento.

Las siguientes dos tablas recogen los resultados obtenidos, la Tabla 6.8 para el sistema UV/H₂O₂ convencional (temperatura de reacción de 25 °C) y la Tabla 6.9 para el sistema UV/H₂O₂ térmico.

Tabla 6.8. Resultados de la aplicación del sistema **UV/H₂O₂** a disoluciones y mezclas de fenol y LAS (T=25 °C, potencia 19 W, tiempo de reacción de 60 minutos).

Disolución	R	% Elim contaminante	% Elim Perox.	
200 mg L ⁻¹ Fenol	0	23,90	-	
	5	93,04	43,50	
	10	96,62	31,56	
200 mg L ⁻¹ LAS	0	52,76		
	5	99,10	46,05	
	10	100,00	41,86	
800 mg L ⁻¹ Fenol	0	9,49	-	
	5	69,16	21,86	
800 mg L ⁻¹ LAS	0	29,37	-	
	5	74,28	22,38	
Disolución	R	% Elim LAS	% Elim Fenol	% Elim Perox.
200 mg L ⁻¹ LAS + 200 mg L ⁻¹ Fenol	0	57,32	20,09	-
	5	85,94	80,79	29,47
	10	89,90	87,96	21,87

En relación al rendimiento de la oxidación de bajas de contaminante (200 mg L⁻¹) en cada uno de los sistemas aplicados, en la Figura 6.27 se puede apreciar que es en la fotólisis (R=0, ausencia de peróxido) donde se marca una diferencia de comportamiento entre ambos sistemas.

La aplicación de la fotólisis térmica sólo favorece al LAS, con una oxidación de un 76% frente a 52% logrado con la fotólisis a 25 °C.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Por el contrario, en el caso del fenol no se aprecia diferencia entre ambos sistemas. Esto puede deberse al aumento del rendimiento fotolítico del LAS con la temperatura, que como se ha visto en un anterior apartado variaba desde 0,0076 a 0,0217 mol Einstein⁻¹ a 25 y 60 °C, respectivamente.

En el caso del fenol sólo se tiene constancia del valor del rendimiento fotolítico a 25 °C, $\phi_{\text{Fenol}}=0,0014$ mol Einstein⁻¹ (Primo, 2007), pero no se tiene constancia en la literatura de estudios realizados para cuantificar el rendimiento fotolítico a las temperaturas superiores. Sin embargo por los resultados obtenidos puede entenderse que el nulo aumento en la oxidación con la temperatura en el caso del fenol que ésta no tiene una influencia sustancial en el caso de este compuesto.

Tabla 6.9. Resultados de la aplicación del sistema **UV/H₂O₂ Térmico** a disoluciones y mezclas de fenol y LAS (T= 60 °C, potencia 100 W, tiempo de reacción de 60 minutos).

Disolución	R	% Elim contaminante		% Elim Perox.
200 mg L ⁻¹ Fenol	0	20,47		-
	5	95,36		100,00
	10	99,19		100,00
200 mg L ⁻¹ LAS	0	76,25		-
	5	100,00		100,00
	10	100,00		99,89
800 mg L ⁻¹ Fenol	0	6,68		-
	5	95,54		98,77
800 mg L ⁻¹ LAS	0	31,35		-
	5	94,59		100
Disolución	R	% Elim LAS	% Elim Fenol	% Elim Perox.
200 mg L ⁻¹ LAS + 200 mg L ⁻¹ Fenol	0	83,94	16,95	-
	5	100,00	96,23	98,66
	10	100,00	100,00	83,77

Con la adición de peróxido ($R=5$ y $R=10$) no se aprecia diferencia ni entre el tipo de fotólisis aplicada (térmica o ambiental) ni en el compuesto oxidado. En todos los casos en los que se utiliza el peróxido de hidrógeno el rendimiento de la eliminación primaria alcanza casi el 100%. A una relación molar de $R=5$ es posible lograr una eliminación total por lo que puede considerarse éste el R óptimo, frente un mayor peróxido adicionado en el caso de $R=10$.

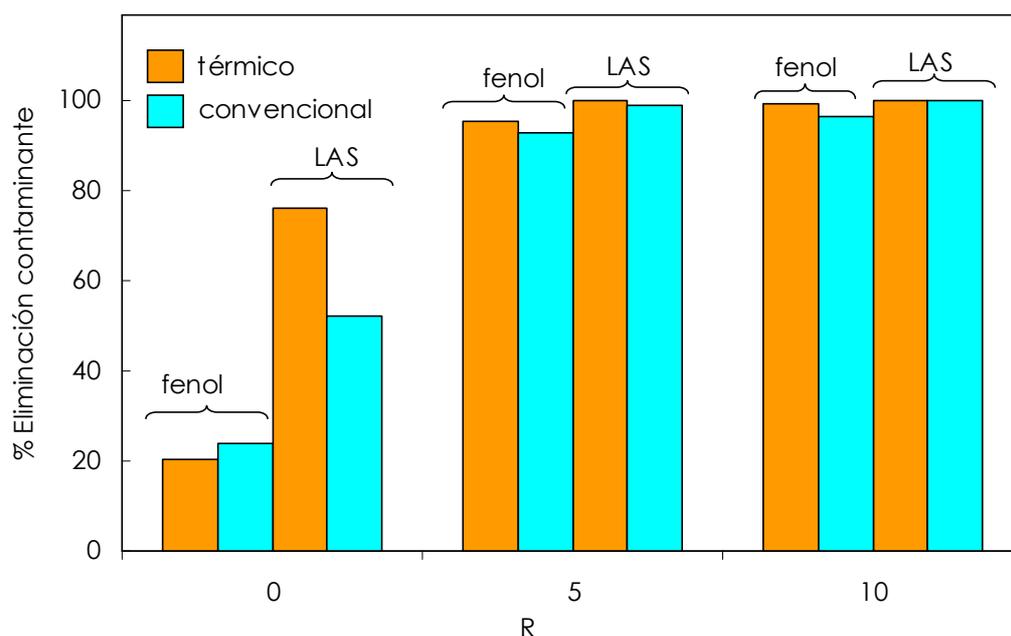


Figura 6.27. Eliminación de fenol y de LAS para los sistemas **UV/H₂O₂ térmico** (100W, 60 °C) y **convencional** (19W, 25 °C) para diferentes relaciones molares (Concentraciones iniciales de contaminante de 200 mg L⁻¹).

A diferencia de lo ocurrido a bajas concentraciones, a mayores concentraciones de contaminante (800 mg L⁻¹), se puede apreciar una diferencia positiva a favor del reactor térmico en el caso de utilizar peróxido. En este sentido, y tal como puede apreciarse en la Figura 6.28, la utilización de un $R=5$ aumenta significativamente la eliminación de LAS y de fenol en el sistema térmico respecto al convencional.

Por tanto, en presencia de peróxido, a bajas concentraciones de contaminante (LAS o fenol) el reactor convencional logra el mismo grado de oxidación que el térmico. A mayores concentraciones de contaminante, 800 mg L⁻¹, sólo el reactor térmico puede lograr niveles de oxidación significativos.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

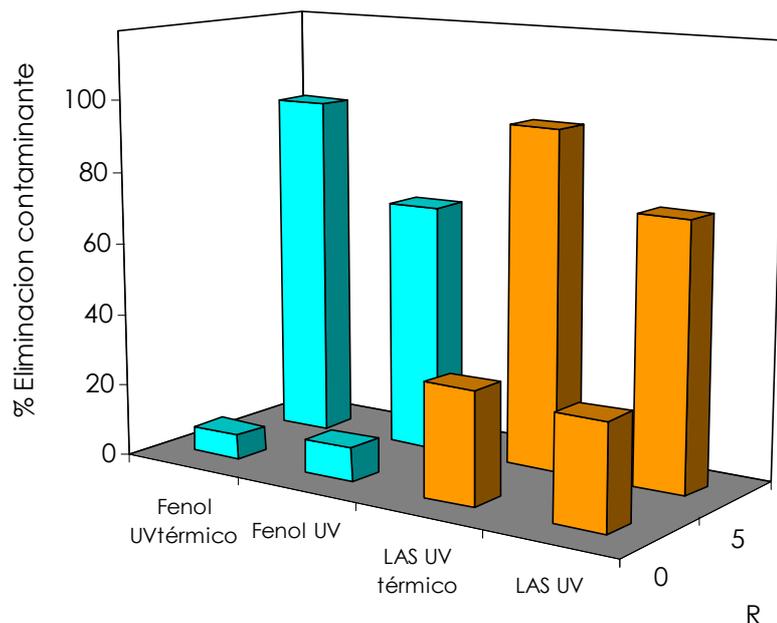


Figura 6.28. Eliminación de fenol y de LAS para los sistemas **UV/H₂O₂ térmico** (100W, 60 °C) y **convencional** (19W, 25 °C) para diferentes relaciones molares (Concentraciones iniciales de contaminante de 800 mg L⁻¹).

En el caso de la oxidación de las **mezclas** de ambos compuestos se ha representado en la Figura 6.29 la eliminación de disoluciones de LAS y de fenol por separado y de una mezcla de 200 mg L⁻¹ de LAS con 200 mg L⁻¹ de fenol en la oxidación con el sistema UV/H₂O₂ térmico.

Puede apreciarse claramente que en la fotólisis directa (R=0) de la mezcla se consiguen los mismos índices de oxidación para cada compuesto que en el caso de tomarlos por separado. Es decir, una disolución de fenol de 200 mg L⁻¹ apenas alcanza una eliminación del 20%, el mismo valor que si esa concentración de fenol estuviera presente en una disolución con 200 mg L⁻¹ de LAS.

El LAS sigue la misma tendencia, si bien se consiguen por fotólisis rendimientos superiores, cercanos al 80%, tanto la disolución individual como para la mezcla con igual concentración de fenol.

En la Figura 6.29 se ha representado el sistema térmico si bien el sistema convencional (no representado) sigue la misma tendencia, es decir, con iguales rendimientos, aunque ligeramente inferiores, para los contaminantes por separado que en mezcla.

El hecho de obtener iguales rendimientos independientemente del sistema utilizado, tanto el UV/H₂O₂ convencional como el térmico, significa que ambos ofrecen una potencia fotolítica suficiente (al menos a esas concentraciones de contaminante) para eliminar ambos compuestos por separado y el agregado de los mismos.

Por otro lado el hecho de que se logren iguales rendimientos para cada contaminante por separado y para la mezcla con el otro contaminante (cuya suma total ofrece el doble de concentración), puede indicar que existe un límite o un máximo en la degradación fotolítica para cada compuesto. Este límite, como se ha comentado antes, se alcanzaría en cualquiera de los dos sistemas UV.

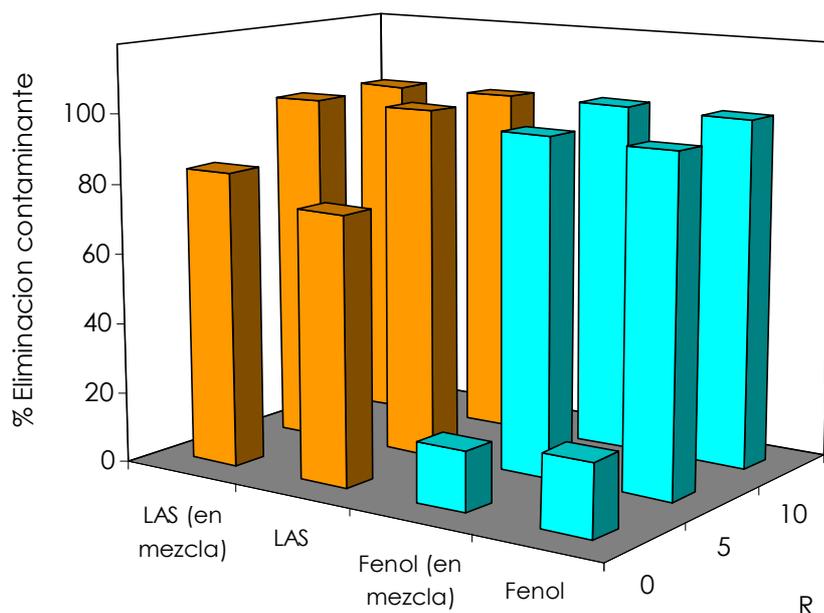


Figura 6.29. Eliminación de contaminante para disoluciones de LAS, de fenol y una mezcla de ambos compuestos con el sistema UV/H₂O₂ **térmico** (100W, T=60 °C, concentración inicial de 200 mg L⁻¹ en el caso de disoluciones individuales y de 200 mg L⁻¹ de cada compuesto en el caso de la mezcla).

6.5.2 Análisis de la relación aromáticos/toxicidad.

6.5.2.1 Análisis de la aromaticidad.

En estas series de experimentos comparativos se ha querido corroborar la relación entre la generación de aromáticos y la biodegradabilidad.

En este caso, el interés es doble ya que no sólo se comparan dos sistemas de oxidación fotolítico sino también dos compuestos de distinta naturaleza.

La metodología utilizada en este caso para el cálculo de la aromaticidad correspondiente a los intermedios aromáticos ha sido la misma que en el apartado 6.3.2.2. Es decir, considerando que la absorbancia a 254 es la suma del compuesto remanente (en este caso LAS o fenol), del peróxido presente en el sistema y de los intermedios de naturaleza aromática (Arslan, 2001; Sevimli, 2005), se ha podido calcular la absorbancia correspondiente a esos intermedios para cada tiempo de oxidación, ecuación 6.16. Al igual que para el peróxido de hidrógeno ($\epsilon_{H_2O_2}=19,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), el coeficiente de extinción del fenol se ha tomado de la bibliografía ($\epsilon_{fenol}=560 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mientras que el del LAS ya había sido calculado anteriormente ($\epsilon_{LAS}=425,87 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

$$\mu_{Int. Arom. Fenol} = \mu_T - \epsilon_{Fenol}[Fenol] - \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] \quad 6.16$$

En el caso del cálculo de los intermedios aromáticos generados en la oxidación de las disoluciones compuestas por la mezcla de LAS y de fenol, el procedimiento será el mismo (ecuación 6.17); si bien, se tomarán los aromáticos como un conjunto.

$$\mu_{Int. Arom. totales} = \mu_T - \epsilon_{LAS}[LAS] - \epsilon_{Fenol}[Fenol] - \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] \quad 6.17$$

En la Figura 6.30 se puede apreciar para los LAS un aumento de la absorbancia generada por los intermedios aromáticos cuando la oxidación se realiza en presencia de peróxido en el sistema (R=5 y 10). En el caso del sistema UV/H₂O₂ convencional el nivel de absorbancia es muy inferior al del sistema térmico, y muy similar a R=5 y R=10, es decir, el sistema convencional tiene un máximo en la generación de aromáticos a R=5. Por el contrario, el sistema térmico es proclive a la generación de aromaticidad, con unos valores muy elevados a R=10.

En el caso del fenol y de las disoluciones mezclas de fenol y LAS (no representando gráficamente) se observa la misma tendencia, con una acusada generación de absorbancia en el caso de la utilización del sistema térmico.

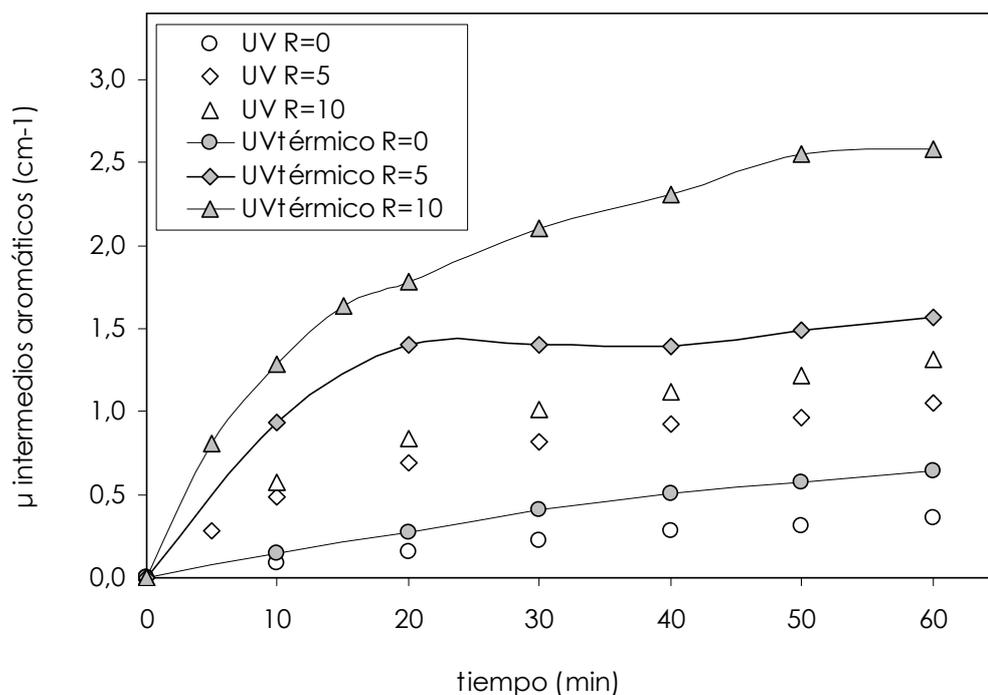


Figura 6.30. Evolución de la absorbancia de los intermedios aromáticos de LAS en el sistema convencional y en el térmico (R=0, 5 y 10).

Al igual que en el apartado anterior, y con la absorbancia generada por esos intermedios aromáticos para tiempos finales de reacción, se han logrado una cuantificación de la aromaticidad a través del índice *SUVA*. Como se definía a través de la ecuación 6.9 el *SUVA* se calcula a partir de la absorbancia de los compuestos aromáticos a tiempos finales de reacción en relación al *COT*.

La Figura 6.31, que representa el grado de aromaticidad generado por ambos sistemas fotolíticos para ambos compuestos (por separado y en mezcla agregada) y diferentes intensidades de reacción en función de la cantidad de oxidante (R), se puede observar claramente que para ambos sistemas y para igual intensidad (misma R) el fenol genera una mayor aromaticidad que el LAS.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Además, la aromaticidad aumenta considerablemente si se aumenta el grado de oxidación, es decir si se aumenta el peróxido adicionado en el sistema. Este aumento de la aromaticidad con el peróxido se hace más acusado si se utiliza el sistema térmico, es decir, que la aplicación de la temperatura aumenta el grado de degradación.

El caso de la disolución mezcla es el que ofrece una mayor aromaticidad, por el simple hecho que es el agregado de las concentraciones de las disoluciones por separado. La aromaticidad de esta mezcla no es la suma de las que correspondería a las disoluciones por separado sino que lógicamente es menor debido a la competencia entre los dos compuestos (y de los intermedios generados) por la radiación incidente.

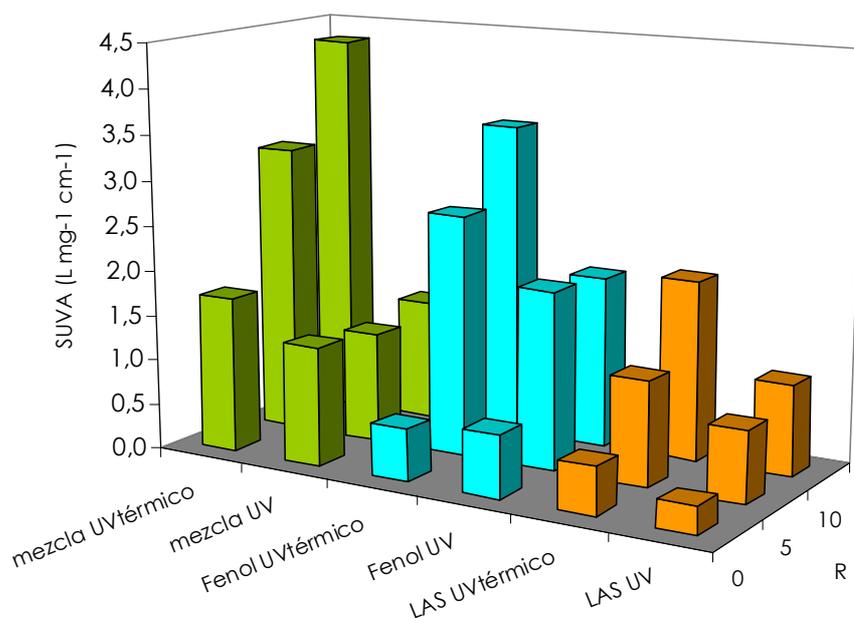


Figura 6.31. Aromaticidad (SUVA) para ambos sistemas (convencional y térmico) para LAS, fenol y mezcla de ambos, a distintas relaciones molares (concentración inicial: 200 mg L^{-1} de LAS, 200 mg L^{-1} de fenol y $200+200 \text{ mg L}^{-1}$ de mezcla de Fenol-LAS).

En la Figura 6.32 se puede observar que para una concentración superior (800 mg L^{-1} de LAS y de fenol, respectivamente) se sigue la misma tendencia a la anterior.

Es decir, que el grado de aromaticidad de las muestras tratadas de fenol en presencia de peróxido es muy superior a la del LAS. Esta aromaticidad se hace especialmente significativa en el caso de la utilización del sistema térmico.

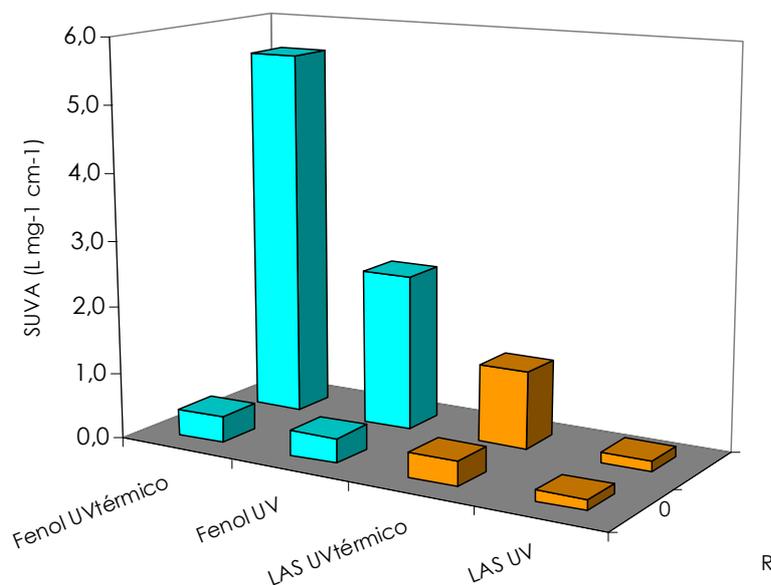


Figura 6.32. Aromaticidad (SUVA) de disoluciones de LAS y fenol a distintas relaciones molares y para ambos sistemas (convencional y térmico), (concentración inicial 800 mg L⁻¹ de cada compuesto; R=0 y 5).

6.5.2.2 Análisis de la toxicidad.

En esta ocasión la capacidad de las muestras para ser tratadas mediante una oxidación biológica se ha cuantificado por la medida de la toxicidad, con los ensayos Microtox[®], en lugar de con la biodegradabilidad (DBO₅/COT).

Como se ha definido en el capítulo 3 'Métodos experimentales y operacionales', este es un ensayo normalizado en el que se mide la dilución (IC₅₀) o la concentración (EC₅₀) de la muestra original que reduce al 50% el número de células activas de las bacterias *Photobacterium Phosphoreum* (*Vibrio Fischeri*). La toxicidad se representa en unidades de toxicidad o Equitox, siendo ésta inversamente proporcional a la IC₅₀ o EC₅₀ en cada caso.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

En la siguiente Tabla 6.10 se puede ver como los datos de toxicidad están en correlación con la aromaticidad (SUVA) de las muestras tratadas.

Para ambos contaminantes, las muestras tratadas con el reactor térmico confieren al sistema una mayor toxicidad que las tratadas mediante el sistema UV/H₂O₂ convencional.

Tabla 6.10. Toxicidad de las muestras tratadas para muestras tratadas de fenol y LAS (concentración inicial de 800 mg L⁻¹).

800 mg L⁻¹ LAS (Equitox de la muestra sin tratar= 43)

Sistema reactivo	R	Equitox	% eliminación contaminante	SUVA
UV/H ₂ O ₂	0	43	29,37	0,16
	5	15	74,28	0,15
UV/H ₂ O ₂ térmico	0	30	31,35	0,37
	5	126	94,50	1,16

800 mg L⁻¹ fenol (Equitox de la muestra sin tratar=40)

Sistema reactivo	R	Equitox	% eliminación contaminante	SUVA
UV/H ₂ O ₂	0	73	9,49	0,37
	5	426	69,16	2,36
UV/H ₂ O ₂ térmico	0	173	6,68	0,39
	5	1300	95,53	5,54

En el caso del LAS el tratamiento en el sistema convencional, bien por fotólisis o bien con peróxido, ofrece la misma o menor toxicidad que la muestra sin tratar. El sistema térmico con peróxido hace la toxicidad aumente considerablemente.

En el caso del fenol se acentúan considerablemente estas tendencias. En ambos tratamientos, convencional o térmico, la toxicidad de las muestras tratadas aumenta con respecto a la muestra sin tratar. La toxicidad aumenta en ambos sistemas en presencia de peróxido, muy especialmente en el sistema térmico, donde la toxicidad alcanza límites difícilmente tolerables por ningún tratamiento biológico.

6.5.3 Conclusiones.

En este apartado 6.5 se han comparado los dos reactores UV utilizados en este trabajo, el reactor a temperatura convencional y el denominado reactor UV térmico. Este apartado además ha querido ofrecer una doble comparativa entre los dos compuestos estudiados, en LAS y el fenol. Además se han comparado diferentes concentraciones iniciales, la que podría denominarse baja carga (200 mg L⁻¹), alta carga (800 mg L⁻¹) y mezclas de ambos compuestos.

En relación a la **eliminación de contaminante** se puede decir que en ausencia de peróxido de hidrógeno (fotólisis, R=0) ambos sistemas, el UV y el UV térmico, tienen un rendimiento similar en el caso del fenol. En el caso del LAS, a baja carga se logran mayores eliminaciones en el térmico que en el convencional, cerca de un 76% frente a un 52%. Por tanto, la fotólisis con el sistema térmico sería recomendable para bajas (200 mg L⁻¹) concentraciones de LAS.

Con la presencia de peróxido, y siguiendo la misma tendencia que antes, a bajas concentraciones iniciales de contaminante (200 mg L⁻¹) ambos sistemas consiguen una eliminación completa del contaminante con un mínimo de oxidante (R=5). De nuevo, es a altas concentraciones (800 mg L⁻¹) de contaminante (fenol o LAS) cuando el reactor térmico destaca sobre el convencional.

Por lo tanto, se puede decir que el sistema térmico resulta ventajoso respecto al convencional para el tratamiento de altas concentraciones de contaminante.

Así, con la utilización de bajas concentraciones de oxidante se consiguen eliminaciones (oxidación primaria) del 100% del contaminante con un consumo total de oxidante.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

En relación a la posible integración con un sistema biológico, los anteriores resultados favorables respecto a la utilización del sistema UV/H₂O₂ pueden ser contraproducentes. En este sentido se ha observado que a las condiciones que se definían como óptimas para la eliminación de contaminante (reactor térmico y un R=5) la **aromaticidad** (SUVA) y la **toxicidad** aumentan considerablemente. Este incremento de la toxicidad es especialmente significativo en el caso del fenol, donde los intermedios generados hacen que la muestra tratada sea excesivamente tóxica para un tratamiento biológico.

En cualquier caso en este punto merece la pena recordar las conclusiones del apartado 6.3.4, donde se definían las condiciones óptimas de trabajo del reactor térmico. En ese caso, para la oxidación de LAS se advertía que en las condiciones más extremas –temperaturas de reacción de 80 °C y relaciones molares de R=30– se producía una eliminación primaria total de contaminante y una mejora de la biodegradabilidad de las muestras tratadas. En el caso del LAS, y en base al mecanismo definido por Patterson (2001), sólo a esas condiciones era posible eliminar los intermedios aromáticos formados en la primera etapa de oxidación. En el caso del fenol, con un mecanismo de oxidación en el que también hay unas primeras etapas con formación de intermedios tóxicos, se podría presumir una similar utilización del reactor térmico.

Como conclusión general puede decirse que el reactor térmico es capaz de lograr con bajos contenidos de peróxido una eliminación primaria completa del contaminante para efluentes en alta carga. Ese efluente tratado reuniría las condiciones necesarias para un posterior tratamiento en un sistema biológico convencional.

6.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Alnaizy R., Akgerman A., 'Advanced oxidation of phenolic compounds', *Advances of Environmental Research*, 4, 233-244, 2000.
- Al Momani F., 'Degradation of cyanobacteria anatoxin-a by advanced oxidation processes', *Separation and Purification Technology*, 57, 85-93, 2007.
- Arslan I., Balcioglu A.I., 'Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application', *Journal of Chemistry of Technology and Biotechnology*, 76, 53-60, 2001.
- Arslan-Alaton I., Elif E., 'Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry', *Water Research*, 40, 3409- 3418, 2006.
- Arslan-Alaton I., Emine U.C., Baris K., 'Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation', *Journal of Hazardous Materials*, 146, 453-458, 2007.
- Arslan-Alaton I., Teksoy S., 'Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity', *Dyes & Pigments*, 73, 31-39, 2007.
- Ashokkumar M., 'Sonochemical degradation of sodium alkylbenzenesulfonate in aqueous solution', *Australian Journal of Chemistry*, 56, 1045-1049, 2003.
- Beltrán F.J., Ovejero G., Acedo B., 'Oxidation of atrazine in water by UV radiation combined with hydrogen peroxide', *Water Research*, 27, 1013-1021, 1993.
- Beltrán-Heredia J., Benítez F.J., González T., Acero J.L., Rodríguez B., 'Photolytic decomposition of Bentazone', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66, 206-212, 1996.
- Beltrán F.J., González M., González J.F., 'Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide', *Water Research*, 31 (10), 2405-2410, 1997.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

- Beltrán F.J., García-Araya J.F., Álvarez P.M., 'Sodium Dodecylbenzenesulfonate removal from water and wastewater. 2. kinetics of the integrated ozone-activated sludge system', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2221-2227, 2000.
- Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Domínguez J.R., Peres J.A., 'Kinetics of oxidation of *p*-hydroxybenzoic acid by the UV/H₂O₂ system', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 3104-3108, 2001.
- Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., González T., Acero J.L., 'Degradation of protocatechuic acid', *Water Research*, 28, 10, 2095-2010, 1994.
- Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., González T., Real F., 'Photooxidation of carbofuran by a polychromatic UV irradiation without and with hydrogen peroxide', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (11), 4099-4105, 1995.
- Benítez F.J., Beltrán-Heredia J., Acero J.L., González T., 'Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: O₃/UV radiation and H₂O₂/UV radiation', *Water Research*, 30, 7, 1597-1604, 1996.
- Benítez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roldán G., Casas F., 'Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices', *Chemical Engineering Journal*, 168, 1149-1156, 2011.
- Camarero L.M., Peche R., Merino J.M., Rodríguez E., 'Photo-assisted oxidation of the dye indigocarmine in an acid medium', *Environmental Engineering Science*, 20, 4, 2003.
- Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P., 'Green chemistry at work: from "LAS (linear alkylbenzenesulphonic acids) waste" to fine chemicals by iron/O₂ oxidation', *Applied Catalysis B: Environmental*, 52, 117-122, 2004.
- Cuzzola A., Raffaelli A., Salvadori P., 'Linear alkylbenzenesulphonic acids (LAS) oxidation by H₂O₂ and O₂: an investigation by gas- and liquid-chromatography coupled with mass spectrometry', *Applied Catalysis B: Environmental*, 59, 113-120, 2005.

- Chelme-Ayala P., El-Din M.G., Smith D.W., 'Treatability study on membrane concentrate containing pesticides using advanced oxidation processes', *Ozone: Science & Engineering*, 32, 16–24, 2010.
- Christensen H., Sehested K., Corfitzen H., 'Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures', *The Journal of Physical Chemistry*, 86, 1588-1590, 1982.
- De Luis A.M., Lombraña J.I., Menéndez A., Sanz J., 'Analysis of the toxicity of phenol solutions treated with H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe oxidative systems', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (4), 1928–1937, 2011.
- Domenech X., Jardim W., Litter M., 'Tecnologías avanzadas de oxidación para la eliminación de contaminantes', en 'Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea', Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, Blesa M.A. y Sánchez Cabrero B., Editores, Ediciones CIEMAT, Madrid, 7-34, 2004.
- Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B., 'Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction', *Journal of Hazardous Materials*, B84, 57-71, 2001.
- Elliot A.J., Simons A.S., 'Rate constants for reactions of hydroxyl radicals as a function of temperature', *Radiation Physics and Chemistry*, 24 (2), 229-231, 1984.
- Fathima N.N., Aravindhan R., Rao J.R., Nair B.U., 'Dye house wastewater treatment through advanced oxidation process using Cu-exchanged Y zeolite: A heterogeneous catalytic approach', *Chemosphere*, 70, 1146–1151, 2008.
- Göb S., Oliveros E., Bossmann S.H., Braun A.M., Nascimento C.A.O., Guardani R., 'Optimal experimental design and artificial neural networks applied to photochemically enhanced Fenton reaction', *Water Science and Technology*, 44(5), 339-345, 2001.
- 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, 501-551, 2004.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

- Gogate P. R., Pandit A.B., 'A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods', *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597, 2004.
- Gulkaya I., Gulerman S.U., Dilek F.B., 'Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater', *Journal of Hazardous Materials B*, 136, 763-769, 2006.
- Hermann R., Gerke J., Ziechmann W., 'Photodegradation of the surfactants *na*-dodecylbenzenesulfonate and dodecylpyridinium-chloride as affected by humic substances', *Water Air & Soil Pollution*, 98, 43-55, 1997.
- Horikoshi S., Hidaka H., 'Non-degradable triazine substrates of atrazine and cyanuric acid hydrothermally and in supercritical water under the UV-illuminated photocatalytic cooperation', *Chemosphere*, 51, 139-142, 2003.
- Ikehata K., El-Din M.G., 'Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review', *Ozone: Science & Engineering*, 26, 327-343, 2004.
- Imamura S., 'Reviews: catalytic and non-catalytic wet oxidation', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38, 1743-1753, 1999.
- Jiménez E., Gilles M-K., Ravishankara A.R., 'Kinetics of the reaction of the hydroxyl radical with the CH_3OH and C_2H_5OH between 235 and 360 K', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 237-245, 2003.
- Kim K.H., Ihm S.K., 'Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review', *Journal of Hazardous Materials*, 186, 16-34, 2011.
- Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Grätzel M., 'Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment', *Applied Catalysis B: environmental*, 3, 85-89, 1993.
- Koido K., Hasegawa T., 'Kinetics of ethanol oxidation in high-pressure steam', *Journal of Thermal Science and Technology*, 6(1), 34-42, 2011.
- Kos L., Perkowski J., Ledakowitz S., 'The effect of temperature on advanced oxidation in dyeing wastewater', *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 66-69, April-June 2001.

- Kurniawan T.A., Lo W.H., 'Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H_2O_2 oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment', *Water Research*, 43, 4079 – 4091, 2009.
- Lamsal R., Walsh M.E., Gagnon G.A., 'Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter', *Water Research*, 45, 3263-3269, 2011.
- Lee Y., Lee C., Yoon J., 'High temperature dependence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation by Fe^{3+}/H_2O_2 system', *Chemosphere*, 51, 963-971, 2003.
- Lee C., Yoon J., 'Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the $h\nu/Fe^{3+}/H_2O_2$ and Fe^{3+}/H_2O_2 systems', *Chemosphere*, 56, 923-934, 2004.
- Ledakowicz S., Michniewicz M., Jagiella A., Stufka-Olczyk J., Martynelis M., 'Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact on subsequent biodegradation', *Water Research*, 40, 3439–3446, 2006.
- Lin S.H., Lo C.C., 'Fenton process for treatment of desizing wastewater', *Water Research*, 31, 2051-2056, 1997.
- Lin S.H., Lin C.M., Leu H.G., 'Operating characteristics and kinetic studies of wastewater treatment by Fenton's reagent', *Water Research*, 33 (7), 1735-1741, 1999.
- Litter M.I., 'Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment', *Handbook on Environmental Chemistry*, 2, Part M, 325–366, 2005.
- López-Ramírez J.A., 'Optimización de tratamientos físico-químicos', *Ingeniería Química*, 151-156, 2000.
- Lunar L., Sicilia D., Rubio S., Pérez-Bendito D., Nickel U., 'Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metal oxidation', *Water Research*, 34 (6), 1791-2000, 2000.
- Mailhot G., Bolte M., Ayaz, A., 'Degradation of sodium 4-dodecylbenzenesulphonate photoinduced by $Fe(III)$ in aqueous solution', *Chemosphere*, 41, 363-370, 1999.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

- Mandal T., Sudakshina M., Dalia D., Siddhartha D., 'Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment', *Desalination*, 250, 87–94, 2010.
- Mantzavinos D., Burrows, D.M.P.; Willey R., Biundo, G. L., Zhang S.F., Livingston A.G., Metcalfe, I.S., 'Wet air oxidation of aqueous solutions of linear alkylbenzene sulfonates', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 3659–3665, 2000.
- Mantzavinos D., Metcalfe I.S., Borrows D.M.P., Willey R., Lo Biundo G., Zhang S.F., Livingston A.G., 'Chemical treatment of an anionic surfactant wastewater: electrospray-MS studies of intermediates and effect on aerobic biodegradability', *Water Research* 35(14), 3337–3344, 2001.
- Mantzavinos, D., Editorial in Focus: advanced oxidation processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 1321–1322, 2008.
- Mehrvar M., Tabrizi G.B, Abdel-Jabbar N., 'Effects of pilot-plant photochemical pre-treatment (UV/H₂O₂) on the biodegradability of aqueous linear alkylbenzene sulfonate (LAS)', *International Journal of Photoenergy*, 7(4), 169–174, 2005.
- Mehrvar M., Tabrizi G.B., 'Combined photochemical and biological processes for the treatment of linear alkylbenzene sulfonate in water', *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41, 581–597, 2006.
- Meric S., Kaptan D., Olmez T., 'Colour and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process', *Chemosphere*, 54, 435–441, 2004.
- Miller J.S., Olejnik D., 'Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water', *Water Research*, 35 (1), 233–243, 2001.
- Munter R., 'Advanced oxidation processes-current status and prospects', *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, series Chemistry, 50, 2, 59–80, 2001.
- Nikolaou A.D., Lekkas T.D., 'The role of natural organic matter during formation of chlorination by-products: a review', *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 29, 2001.

- Oliver J., 'Oxidación química para depurar aguas residuales industriales', *Ingeniería Química*, 373–376, 1999.
- Panizza M., Cerisola G., 'Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent', *Water Research*, 35, 16, 3987–3992, 2001.
- Park T.J., Lim J.S., Lee Y.W., Kim S.W., 'Catalytic supercritical water oxidation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process', *Journal of Supercritical Fluids*, 26, 201–213, 2003.
- Patterson D.A., Metcalfe I.S., Xiong F., Livingston A.G., 'Wet air oxidation of linear alkylbenzene sulfonate 1. effect of temperature and pressure', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5507–5516, 2001.
- Patterson D.A., Metcalfe I.S., Xiong F., Livingston A.G., 'Wet air oxidation of linear alkylbenzene sulfonate 2. effect of ph', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 5517–5525, 2001.
- Patterson D.A., Metcalfe I.S., Xiong F., Livingston A.G., 'Biodegradability of linear alkylbenzene sulfonates subjected to wet air oxidation', *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1039–1049, 2002.
- Primo O., Rivero M.J., Ortiz I., Irabien A., 'Mathematical modelling of phenol photooxidation: Kinetics of the process toxicity', *Chemical Engineering Journal*, 134, 23–28, 2007.
- Ramírez J.H., Costa C.A., Madeira L.M., 'Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent', *Catalysis Today*, 107–108, 68–76, 2005.
- Ravina M., 'Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric reactor', *Water Research*, 36, 3553–3560, 2002.
- Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., 'Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151, 129–135, 2002.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

- Rodríguez E., Peche R., Merino J.M., Camarero L.M., 'Decoloring treatment of aqueous solutions of indigocarmine dye in acid medium by H₂O₂/UV advanced oxidation', *Environmental Engineering Science*, 24, 3, 2007.
- Sagawe G., Lehnard A., Lübber M., Bahnemann D., 'The insulated solar Fenton hybrid process: Fundamental investigations', *Helvetica Chimica Acta*, 84, 3742–3759, 2001.
- Santos A., Yustos P., Rodríguez S., Simon E., García-Ochoa F., 'Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature', *Journal of Hazardous Materials*, 146, 595-601, 2007.
- Sarathy S., Mohseni M., 'The Impact of UV/H₂O₂ Advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter', *Environmental Science Technology*, 41, 8315–8320, 2007.
- Sarathy S., Mohseni M., 'Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on chemical characteristics and chlorine reactivity of surface water natural organic matter', *Water Research*, 44, 4087 -4096, 2010.
- Santos A., Yustos P., Rodríguez S., Simon E., Romero A., 'Fenton pretreatment in the catalytic wet oxidation of phenol', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 5583-5587, 2010.
- Saritha P., Samuel D. , Raj S., Aparna C., Nalini P. L., Himabindu V., Anjaneyulu Y., 'Degradative oxidation of 2,4,6 trichlorophenol using advanced oxidation processes—a comparative study', *Water Air & Soil Pollution*, 200, 169–179, 2009.
- Sattler, C.; Funken, K.-H.; de Oliveira, L.; Tzschirner, M.; Machado, A. E. H., 'Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis', *Water Science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 49(4), 189–193, 2004.
- Schulz S., Dong W., Groth U., Cook A. M., 'Enantiomeric Degradation of 2-(4-Sulfophenyl)Butyrate via 4-sulfocatechol in *delftia acidovorans* SPB1', *Applied and Environmental Microbiology*, 1905–1910, 2000.

- Serpone N., Terzian R., Lawless D., Kennepohl P., Sauve G., 'On the usage of turnover numbers and quantum yields in heterogeneous photocatalysis', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73, 11–16, 1993.
- Serpone N., Sauve G., Koch R., Tahiri H., Pichat P., Piccinini E., Hidaka H., 'Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in heterogeneous photocatalysis: relative photonic efficiencies', *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 94, 191–203, 1996.
- Sevimli M.F., 'Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes', *Ozone: Science & Engineering*, 27, 37–43, 2005.
- Schleheck D., 'Biodegradation of synthetic surfactants: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and related compounds', Tesis doctoral, Universidad de Constanza (Alemania), 2003.
- Shin Y. S., Shin N.C, Veriansyah B., Kim J., Lee Y.W., 'Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant', *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1142–1147, 2009.
- Solozhenko E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V., 'Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation', *Water Research*, 29 (9), 2206–2210, 1995.
- Stapleton D.R., Konstantinou I.K., Hela D.G., Papadaki M., 'Photolytic removal and mineralisation of 2-halogenated pyridines', *Water Research*, 43, 3964–3973, 2009.
- Swisher R.D., 'Surfactant biodegradation', 2nd Edition, New York, Marcel Dekker, 1987.
- Tang W., Zeng X., Zhao J., Gu G., Li Y., Ni Y., 'The study of wet air oxidation of highly concentrated emulsified wastewater and its kinetics', *Separation and Purification Technology*, 31, 77–82, 2003.
- van Ginkel, G.C, 'Complete degradation of xenobiotic surfactants by consortia of aerobic microorganisms', *Biodegradation*, 7, 151–164, 1996.
- Veriansyah B., Kim J.-D., 'Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review, *Journal of Environmental Sciences*', 19, 513–522, 2007.

6. Fotólisis térmica para alta carga.

Wang X.J., Song Y., Mai J.S. 'Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate', *Journal of Hazardous Materials*, 160, 34–348, 2008.

Zapata A., Oller I., Rizzo L., Hilgert S., Maldonado M.I., Sanchez-Perez J.A., Malato S., 'Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration', *Applied Catalysis B: Environmental*, 97, 292-298, 2010.

Zazo J.A., Pliego G., Blasco S., Casas J.A., Rodríguez J.J, 'Intensification of the Fenton process by increasing the temperature', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 866-870, 2011.

7.

CONCLUSIONES

7	CONCLUSIONES.	331
7.1	Conclusiones generales.....	331
7.2	Conclusiones específicas.	332
7.3	Potenciales áreas de mejora y ámbitos de estudio futuros.	335

7 CONCLUSIONES.

7.1 CONCLUSIONES GENERALES.

En relación al objetivo general y objetivos parciales propuestos en el capítulo 1 de este trabajo y en base a los resultados obtenidos, pueden obtenerse una serie de **conclusiones generales**:

- Las cinco tecnologías de oxidación avanzada (TOAs) utilizadas en este trabajo han demostrado ser alternativas posibles y eficaces desde el punto de vista de la eliminación de contaminante y la utilización de oxidante en el tratamiento de efluentes en alta carga. Se han conseguido porcentajes de eliminación primaria siempre superiores al 50% del contaminante inicial con concentraciones de peróxido inferiores a la estequiométrica.
- Un uso eficiente de estas tecnologías requiere una previa optimización de variables de operación, en especial en lo referente a la adición de oxidante. Debe evitarse ante todo un exceso del mismo, no sólo por el coste del reactivo sino por el efecto negativo que conlleva al desencadenar reacciones inhibitorias de la acción oxidativa.
- Nuevos desarrollos tecnológicos como el MW/H₂O₂ o el sistema UV/H₂O₂ térmico han resultado exitosos en el tratamiento de efluentes contaminados. El primero en la degradación de fenol en cargas moderadas y el segundo sobre efluentes en alta carga de LAS (alquilbencensulfonato lineal).
- El sistema UV/H₂O₂, tanto el térmico como el convencional (a temperatura ambiente), han demostrado ser alternativas eficaces para la oxidación de LAS en alta carga en un sistema integrado con un tratamiento biológico convencional. Para ello es esencial una correcta definición de las variables de operación, con el objetivo de superar unas primeras etapas de oxidación en la que se forman intermedios aromáticos de carácter tóxico.

7.2 CONCLUSIONES ESPECÍFICAS.

Los anteriores resultados generales se sustentan sobre una serie de de **conclusiones específicas**. Éstas se han ordenado en relación a los contenidos de cada capítulo de resultados: comparativa de tecnologías de oxidación avanzada (capítulo 4), profundización en el estudio del sistema UV/H₂O₂ a LAS en alta carga (capítulo 5) y aplicación del sistema UV/H₂O₂ térmico (capítulo 6).

Comparativa de tecnologías de oxidación avanzada.

PRIMERA. En la aplicación del reactivo Fenton a efluentes en alta carga, al igual que para el fenol, puede lograrse la eliminación total para un efluente industrial de surfactantes del orden de 20 g L⁻¹, con la consiguiente desnaturalización del efecto espumante y reducción de la toxicidad con concentraciones de oxidante inferiores a la estequiométrica.

SEGUNDA. En el Fenton aplicado a un efluente de LAS de alta carga son necesarias elevadas concentraciones de Fe²⁺. Sólo así una primera fracción del hierro interviene en la precipitación del LAS mientras que la fracción restante participa en la generación de radicales hidroxilo con la consiguiente oxidación química del LAS.

TERCERA. En la aplicación del reactivo Fenton a altas cargas de LAS (1 g L⁻¹) se ha estimado que las variables de operación con mayor influencia son el pH (se favorece la oxidación a valores ácidos) y la relación entre el catalizador y el oxidante adicionados. Esta relación [Fe²⁺]/[H₂O₂] adicionados inicialmente debe situarse entre unos límites óptimos que dependen de cada compuesto a oxidar. Un exceso en la adición de oxidante o catalizador deriva en reacciones inhibitorias, incidiendo negativamente en la oxidación de contaminante.

CUARTA. El sistema foto-Fenton intensifica las reacciones oxidativas, no obstante la complejidad y la sinergia de las reacciones simultaneas pueden conducir más fácilmente a una mayor ineficacia del sistema. En este caso, el efecto inhibitorio de la concentración de Fe²⁺ puede observarse a concentraciones muy inferiores a las identificadas para el reactivo Fenton.

- QUINTA. Cada uno de los sistemas Fenton, UV/H₂O₂ y foto-Fenton han demostrado ser altamente eficaces en la oxidación de LAS en alta carga (1 g L⁻¹), con eliminaciones entre el 70 % y el 85% en las condiciones óptimas. Éstas se dan a relaciones molares de oxidante a contaminante menores a la estequiométrica (R=10), utilizando concentraciones moderadas de Fe²⁺, entre 40 y 25 mg L⁻¹ para el Fenton y foto-Fenton respectivamente.
- SEXTA. En el sistema MW/H₂O₂, utilizando una relación molar sub-estequiométrica, medio neutro (pH=6) y con sólo 15 minutos de reacción, se logra la oxidación primaria casi total de fenol en baja carga. Sustancias como los surfactantes, por su naturaleza espumante, son difícilmente tratables mediante esta tecnología de oxidación avanzada.

Sistema UV/ H₂O₂ a LAS en alta carga.

- SEPTIMA. La eliminación de 1 y 2,5 g L⁻¹ de LAS aumenta con la adición de peróxido hasta un máximo de R=20, con una eliminación primaria prácticamente total, cercana al 90%. Mayores concentraciones iniciales de contaminante (entre 5 y 20 g L⁻¹ de LAS) conllevan una mayor adición de oxidante, cuyo exceso en ocasiones puede producir reacciones inhibitorias.
- OCTAVA. Se ha observado un efecto favorecedor de la oxidación a valores bajos de pH, cercanos al pK_a del LAS. Por el contrario es a esos valores donde el rendimiento fotolítico es más bajo.
- NOVENA. Aún con la utilización de bajas cantidades de peróxido la reacción radicalaria prima sobre la fotolítica, en órdenes superiores al 60%, que llega a estabilizarse en torno a una relación molar aproximada de R=20. El exceso de peróxido, en especial a altas concentraciones de LAS da lugar a un menor rendimiento como resultado de reacciones inhibitorias.
- DÉCIMA. La biodegradabilidad de las muestras oxidadas de LAS, hasta concentraciones de 10 g L⁻¹, se mejora con la adición de peróxido gradualmente hasta la máxima relación molar utilizada de R=40. Ese mismo efecto favorable se observa también en el caso de la toxicidad.

Sistema UV/ H₂O₂ térmico.

DECIMOPRIMERA. La utilización de temperaturas de reacción superiores a la ambiental, del orden de 60 y 80 °C, tiene efectos positivos y sinérgicos tanto en la cinética como en el grado de eliminación de LAS en alta carga. A esas temperaturas se puede lograr la oxidación primaria de la totalidad del LAS inicial (1 g L⁻¹) con un moderado consumo de oxidante, entre R=5 y 10.

DECIMOSEGUNDA. En el caso de querer garantizar la eficacia en la integración con un sistema biológico serían necesarias condiciones de reacción más severas: temperaturas de reacción de 80 °C y una R=30. Sólo a esas condiciones es posible, además de una eliminación de la totalidad del LAS inicial, eliminar los intermedios bencensulfonados de naturaleza altamente tóxica.

DECIMOTERCERA. El rendimiento fotolítico de los LAS aumenta con la temperatura hasta un valor de 60 °C, reforzando la hipótesis de una potenciación de la acción fotolítica por la temperatura. La acción auto-inhibitoria derivada de la alta reactividad radicalaria explicaría el decremento en la oxidación a temperaturas superiores.

DECIMOCUARTA. La temperatura favorece además la constante cinética de la reacción radicalaria con el LAS, en especial con la utilización de pequeñas cantidades de oxidante, aumentando en esos casos la participación radicalaria sobre la fotolítica en la oxidación de LAS y logrando unas significativas energías de activación.

DECIMOQUINTA. En el caso de la fotólisis se observa una mayor diferencia en la utilización del sistema térmico a favor del LAS que para el fenol. En presencia de peróxido, a concentraciones altas de contaminante, el sistema térmico es también favorable frente al convencional.

7.3 POTENCIALES ÁREAS DE MEJORA Y ÁMBITOS DE ESTUDIO FUTUROS.

Como un hito final de este trabajo doctoral y con el objetivo de poner en valor algunas reflexiones generadas a lo largo del trabajo, se quieren sugerir varias áreas de estudio futuras o posibles aspectos de mejora.

a) Este trabajo nace de un estudio eminentemente práctico para dar respuesta a un problema de vertido de una planta industrial, que derivó más adelante en una investigación en profundidad sobre las aplicaciones de la oxidación avanzada a efluentes en alta carga. Se considera de gran interés el establecimiento de este tipo de colaboraciones que permiten aproximaciones a problemas reales del sector industrial.

b) En ese sentido, se considera necesario el desarrollo de metodologías estandarizadas de cálculo del ciclo de vida y de costes de tratamiento de las tecnologías de oxidación avanzada. Estos cálculos deberían de incluirse en los estudios y publicaciones científicas, de cara a analizar comparativamente si los tratamientos propuestos son pertinentes desde un punto de vista económico y/o ambiental.

c) En base a los buenos resultados obtenidos y la utilidad de aplicar la investigación en la solución de potenciales afecciones ambientales se considera que puede ser de utilidad una mayor colaboración con las ingenierías y empresas consultoras ambientales.

d) Uno de los ámbitos de mejora en este tipo de tecnologías de oxidación avanzada es la optimización energética, a través por ejemplo de la utilización de la luz solar (como una muy buena referencia en la Plataforma Solar de Almería), la cogeneración o el aprovechamiento de la energía calorífica de otros procesos, entre otros.

e) Sería de gran interés el identificar las metodologías de referencia en la medición de los índices de biodegradabilidad y toxicidad. Este aspecto debería redundar no sólo en una mejora en la comparativa entre los diferentes trabajos científicos sino además en una aproximación más realística a los procesos de oxidación biológica convencional.

7. Conclusiones.

f) En el ámbito específico del compuesto LAS, un contaminante que en ocasiones no es adecuadamente tratado en los procesos convencionales de depuración de aguas con su consiguiente afección al medio, se considera necesario seguir investigando en potenciales tratamientos de oxidación avanzada tanto para alta como menores cargas.

En Algorta, Septiembre de 2011.



El agua habla sin cesar y
nunca se repite
Octavio Paz