

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS**

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR

EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADO:

**DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS INDUSTRIALES
APLICANDO LA TÉCNICA FENTON-ELECTROFENTON**

PRESENTADO POR:

MIRTHA JESSICA AZAMA NEYRA

ASESOR:

DR. ADOLFO LA ROSA TORO

LIMA-PERÚ

2011

INDICE

INTRODUCCION	(1)
OBJETIVOS	(5)
RESUMEN (CAPITULO I)	(6)
CAPITULO I	(7)
1.1. TRATAMIENTO PARA LA DEPURADCIÓN DE AGUAS	(7)
1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE TRATAMIENTO	(9)
1.2.1. TRATAMIENTO PRIMARIO.....	(9)
1.2.2. TRATAMIENTO SECUNDARIO.....	(11)
1.2.3. TRATAMIENTO Terciario.....	(12)
1.3. TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN AVANZADA(POAs)	(14)
1.3.1. REVISIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE POAs.....	(18)
1.3.1.1. Fotólisis.....	(18)
1.3.1.2. POAs basados en el empleo de ozono.....	(19)
1.3.1.3. POAs basados en el empleo de H ₂ O ₂	(20)
1.3.1.4. POAs condiciones de operación severas.....	(21)
1.3.1.5. Fotocatálisis Heterogénea.....	(21)
1.3.1.6. Oxidación Electroquímica.....	(23)
1.3.1.7. Oxidación mediante ultrasonidos.....	(23)
1.3.1.8. Oxidación mediante radiaciones electromagnéticas de alta Frecuencia.....	(24)

1.3.2.	RANGO DE APLICACIÓN DE LOS POAs.....	(24)
1.3.3.	COMBINACIÓN DE POAs Y TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS.....	(25)
1.4.	PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN(PEOs).....	(27)
1.4.1.	PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PEOAs).....	(30)
1.5.	QUÍMICA DE LOS RADICALES LIBRES.....	(32)
1.5.1.	REACTIVIDAD DE LOS RADICALES LIBRES.....	(33)
RESUMEN (CAPITULO II).....		(35)
CAPITULO II.....		(36)
2.1.	PROCESO FENTON.....	(36)
2.1.1.	QUÍMICA DEL REACTIVO FENTON.....	(37)
2.2.	PROCESO FOTO FENTON.....	(40)
2.3.	PROCESO ELECTROFENTON.....	(42)
2.4.	PROCESO FOTO ELECTROFENTON.....	(44)
2.5.	PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO.....	(46)
2.5.1.	Efecto del pH.....	(46)
2.5.2.	Relación Fe^{2+}/H_2O_2	(47)
2.5.3.	Efecto de la concentración de H_2O_2	(48)
2.5.4.	Efecto del catalizador.....	(48)

2.5.5. Efecto de la temperatura.....	(49)
2.5.6. Efecto del tiempo de la reacción.....	(49)
2.5.7. Efecto del post tratamiento.....	(50)
2.5.8. Concentración de aniones inorgánicos.....	(51)
2.6. POTENCIAL OXIDACIÓN – REDUCCIÓN (ORP).....	(51)
RESUMEN (CAPITULO III).....	(52)
CAPITULO III.....	(53)
3.1. PROCESO FENTON A NIVEL INDUSTRIAL.....	(53)
3.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	(54)
3.3. VENTAJAS DEL PROCESO FENTON.....	(55)
3.4. APLICACIONES.....	(58)
CONCLUSIONES.....	(63)
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	(65)

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de efluentes industriales conteniendo contaminantes orgánicos es todavía un serio problema a ser resuelto. Los efluentes acuosos provenientes de una gran variedad de industrias químicas, petroquímicas y farmacéuticas contienen compuestos orgánicos como fenoles, bencenos, alcoholes, aminas, éteres y derivados aromáticos clorados en distintas concentraciones y combinaciones, que son tóxicos y peligrosos tanto para su descarga al medio ambiente como para su almacenamiento. En muchos casos estos efluentes son refractarios al tratamiento biológico, por lo que la biodegradación directa del efluente no constituye una verdadera alternativa.

Existe un gran incentivo para la búsqueda de alternativas económicas que posibiliten una degradación efectiva de la carga orgánica y su toxicidad, sin producir efectos colaterales que 'trasladan' el problema (por ejemplo almacenamiento indefinido) pero no lo resuelven. El método elegido debe armonizar la economía del proceso con la facilidad de operación en ambientes industriales, sin comprometer la efectividad del tratamiento que garantiza una descarga segura del efluente. Una alternativa especialmente relevante es el tratamiento químico con agentes químicos que transforman los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, dióxido de carbono y agua, por un proceso de oxidación.

Entonces, se hace necesario someter a estas aguas a una o varias etapas de oxidación química. Esta oxidación es un proceso que puede llevarse a cabo antes incluso del tratamiento biológico (pre oxidación).

Los procesos de oxidación avanzados (POAs) se encuentran incluidos dentro de los procesos de oxidación química más efectivos para el tratamiento de aguas [2]. Estas tecnologías están basadas en procesos fisico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes que transforman

los contaminantes orgánicos en compuestos inocuos, dióxido de carbono y agua, por un proceso de oxidación. [3]

El concepto de los POAs fue establecido inicialmente por Glaze y colaboradores quienes los definieron como procesos que involucran la generación de especies oxidantes altamente reactivas capaces de atacar y degradar sustancias orgánicas. [5] Se ha sugerido que su alta eficiencia es debida a su viabilidad termodinámica y a una velocidad de reacción incrementada por la participación de radicales libres [5]. Entre los diferentes POAs, las tecnologías basadas en los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) son de interés particular debido a que ésta es una especie con alto potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2.07 V, agua oxigenada 1.78 V, dióxido de cloro 1.57 V, cloro 1.36 V, etc.). Estos radicales al ser agentes oxidantes muy energéticos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos. Una fuente importante de radicales hidroxilo lo constituyen los proporcionados por el reactivo Fenton. [1]

El proceso Fenton se presenta como uno de los POAs más simples para pretratar aguas biorecalcitrantes. El proceso Fenton trata la carga contaminante con una combinación de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso (reactivo Fenton), a presión atmosférica, temperatura entre 20 y 40 °C y en condiciones ácidas [6]. El agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$, el cual es en extremo reactivo (potencial estándar de 2.80 V); se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible, llamándose proceso o método Foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ión Fe^{2+} oxidado en la reacción de Fenton (reacc. 1) se reduce de nuevo por acción de la radiación (reacc. 2).





Se han introducido y se han desarrollado dos nuevos avances en los procesos de la oxidación electroquímica para la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, el llamado Electro- Fenton.

El proceso Electro- Fenton es realizado con un ánodo convencional y el poder de oxidación del H_2O_2 electrogenerado es realizado por la adición de Fe^{2+} a la solución, dando lugar a la formación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ que se forma por la clásica reacción de Fenton entre Fe^{2+} y el H_2O_2 .

La mayor ventaja del reactivo Fenton es que sus componentes son fáciles de manipular, ambientalmente benignos y económicos, por lo que el proceso Fenton ha sido considerado más viable que otros métodos de tratamiento [7]. El proceso puede alcanzar una significativa degradación de los contaminantes orgánicos, comprendiendo:

- ✓ La disminución de parámetros globales como el carbono orgánico total (COT) el cual se ha correlacionado con la toxicidad del efluente tratado.
- ✓ Un cambio estructural de los compuestos orgánicos que posibilitan un eventual tratamiento biológico posterior,
- ✓ Una oxidación parcial que redunde en una disminución de la toxicidad del efluente,
- ✓ Una oxidación total de los compuestos orgánicos en sustancias inocuas que posibilitan una descarga segura del efluente sin necesidad de un posterior tratamiento.

Las condiciones de operación en las que el proceso se lleva a cabo, así como la composición del agua residual, afectan sustancialmente a la eficacia y velocidad del proceso de oxidación, de esta manera estos factores son materia de investigación.

Los principales parámetros que influyen en el proceso son:

- ✓ pH
- ✓ Efecto de la sal ferrosa
- ✓ Efecto del catalizador
- ✓ Efecto de la concentración de H_2O_2
- ✓ Relación $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$
- ✓ Temperatura

El seguimiento del proceso se realiza mediante la medida del Carbono Orgánico Total (TOC), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) presente en muestras extraídas a intervalos regulares de tiempo, estos parámetros son indicadores del avance de la degradación de los contaminantes presentes en aguas.

Consecuentemente, se hace necesario el diseño, el ensayo experimental y la implementación de soluciones novedosas que permitan reducir o incluso eliminar las limitaciones identificadas.

OBJETIVOS

- El presente trabajo tiene por objetivo principal hacer una revisión bibliográfica sobre los procesos Fenton en los cuales el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) es el principal agente oxidante, en el tratamiento de aguas industriales con concentración de contaminantes orgánicos.
- Analizar la influencia que ejercen las condiciones de operación sobre la eficacia o capacidad de mineralización (conversión de la materia orgánica inicial en CO_2 , H_2O e iones inorgánicos) en los procesos estudiados.
- Mostrar el Proceso Fenton como una alternativa eficaz para la eliminación de materia orgánica de corrientes residuales de escasa biodegradabilidad mediante la aplicación del Proceso Fenton.
- Realizar un estudio comparativo entre los diferentes sistemas estudiados, a fin de establecer el proceso que alcance un mayor grado de mineralización.

RESUMEN

CAPITULO I

Los contaminantes presentes en los efluentes industriales es todavía un serio problema a ser resuelto, los tipos de tratamientos convencionales que involucran procesos químicos, físicos y biológicos se utilizan conjuntamente en los sistemas de tratamientos de aguas residuales. Los procesos de oxidación avanzadas (POAs), se basan en la generación in situ de especies químicas con un alto poder de oxidación, como los radicales hidróxidos ($\cdot\text{OH}$), oxidante químico de carácter no selectivo y con un elevado potencial de oxidación ($E=2.8\text{ V}$) capaz de reaccionar rápidamente con muchos compuestos orgánicos.

Los POAs se clasifican en función de la fuente de generación de las especies oxidantes, es decir, el método para generar los radicales hidroxilos.

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) se basan en la electrólisis indirecta o asistida, en la cual el compuesto orgánico de interés es eliminado de la disolución mediante especies activas generadas como los radicales $\cdot\text{OH}$, o bien oxidantes generados electroquímicamente como por ejemplo el H_2O_2 . Los principales procesos de este tipo son: oxidación anódica, electrogeneración de oxidantes, electro-Fenton, fotoelectro-Fenton, peroxi-coagulación y fotoperoxicoagulación.

Los responsables de esta oxidación electroquímica son los radicales libres, los cuales son especies químicas que contiene uno o más electrones desapareados en sus orbitales externos. Un compuesto puede convertirse en radical libre captando o perdiendo un electrón. Como consecuencia de poseer electrones desapareados, estas especies químicas son extremadamente reactivas, tienen, por tanto, una vida media corta y su concentración en el estado estacionario es baja.

CAPITULO I

1.1. TRATAMIENTO PARA LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.

Los contaminantes presentes en las aguas residuales pueden eliminarse con procesos químicos, físicos y/o biológicos. Los métodos individuales suelen clasificarse en operaciones físicas, procesos químicos y procesos biológicos. Estos métodos se utilizan conjuntamente en los sistemas de tratamiento de aguas residuales con el fin de alcanzar una combinación óptima que permita llegar al objetivo de tratamiento establecido, y que se ajuste a las normativas legales.

Los avances en investigaciones acerca del efecto de ciertos contaminantes, normas ambientales más estrictas, y factores económicos, han generado nuevas tecnologías. Algunas de ellas buscan recuperar ciertos materiales reutilizables que antes se desechaban, mientras que otras están encaminadas a eliminar contaminantes orgánicos tóxicos y persistentes, o simplemente reducen su concentración hasta niveles permitidos.

Una clasificación convencional de los tipos de tratamiento de agua residual es la que se presenta en el siguiente esquema:

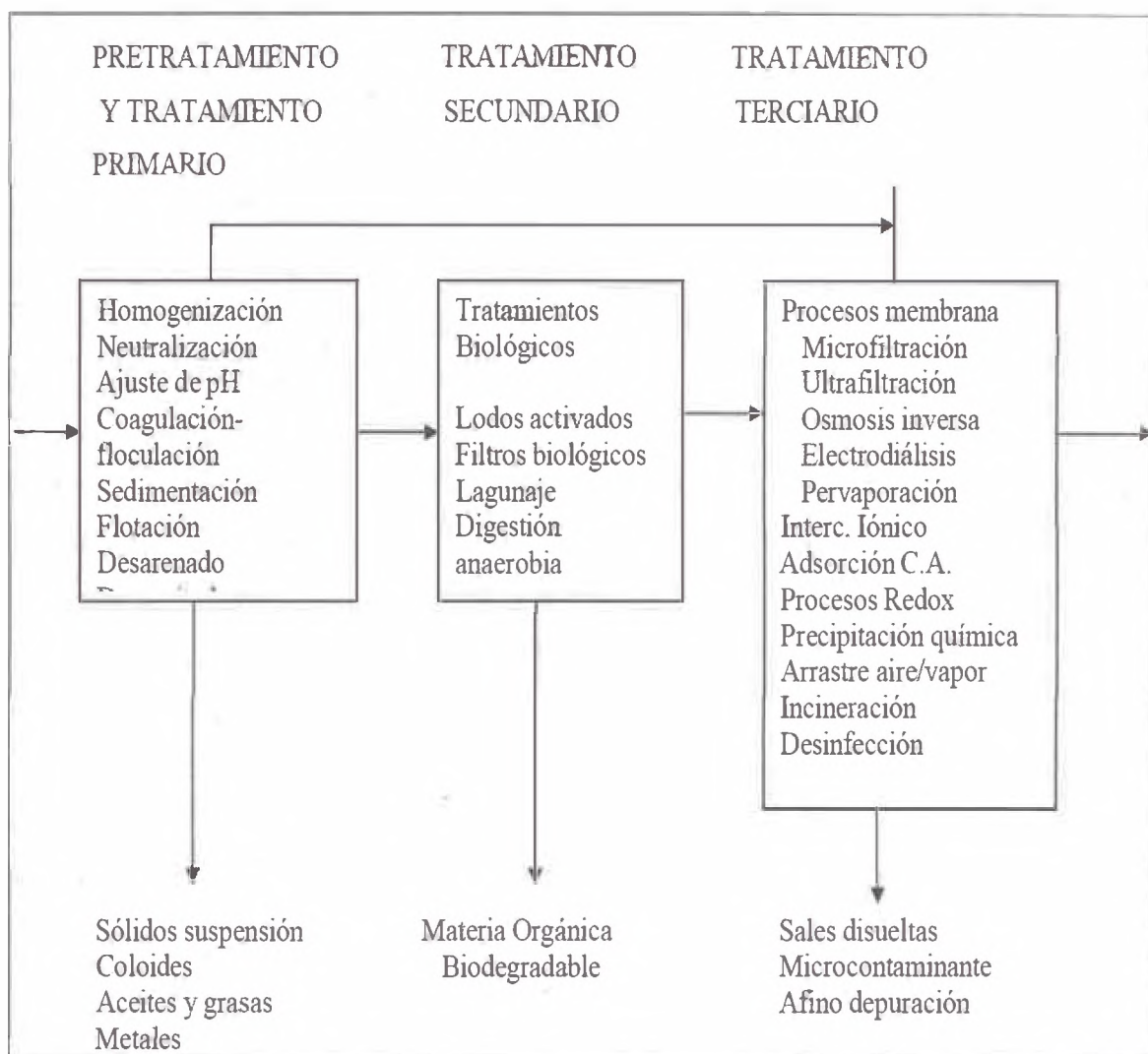


Figura 1.1 Clasificación de los tipos de tratamiento de agua residuales.

1.2. CLASIFICACION DE LOS TIPOS DE TRATAMIENTO

1.2.1 TRATAMIENTOS PRIMARIOS

a) Homogenización de efluentes

Con el mezclado y homogenización de los distintos efluentes generados en el proceso productivo se consigue disminuir las fluctuaciones de caudal de los diferentes vertidos, consiguiendo una única corriente de caudal y concentración más constante. Se suelen realizar en tanques agitados.

b) Cribado

Al igual que en el caso de las aguas residuales urbanas, esta etapa sirve para eliminar los sólidos de gran tamaño presentes en el agua residual. Se suelen realizar mediante rejillas, con aberturas entre 5-90 mm.

c) Neutralización

La neutralización (tratamiento ácido-base del agua residual) puede utilizarse para los siguientes fines:

* Ajuste final del pH del efluente último antes de la descarga al medio receptor: 5,5-9.

* Antes del tratamiento biológico: pH entre 6,5-8,5 para una actividad biológica óptima.

*Precipitación de metales pesados: es la aplicación más importante.

Intervienen diversos factores: producto de solubilidad del metal, pH óptimo de precipitación, concentración del metal y del agente precipitante, presencia de agentes acomplejantes del metal (cianuros, amonio). Los metales pesados se precipitan normalmente en forma de hidróxidos, utilizando cal hasta alcanzar el pH óptimo de precipitación (6-11).

d) Coagulación-floculación

La Coagulación consiste en la desestabilización de las partículas coloidales, empleando productos químicos (coagulantes) que neutralizan la carga eléctrica de los coloides.

La Floculación consiste en la agrupación de las partículas coloidales desestabilizadas, formando agregados de mayor tamaño denominados “flóculos”, los cuales sedimentan por gravedad. Para favorecer la formación de flóculos más voluminosos y su sedimentación, se suelen utilizar determinados productos químicos (floculantes), generalmente de naturaleza polimérica. Estos floculantes establecen puentes de unión entre los flóculos inicialmente formados.

Los principales compuestos químicos usados como coagulantes son:

- Sales de aluminio: sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, policloruro de aluminio (polímero inorgánico de aluminio).
- Sales de hierro: cloruro de hierro (III), sulfato de hierro (III).

e) Decantación.

Se utiliza para la eliminación de materia en suspensión que pueda llevar el agua residual, eliminación de los flóculos precipitados en el proceso de coagulación-floculación o separación de contaminantes en un proceso de precipitación química (metales, p.e)

f) Filtración:

La filtración es una operación que consiste en hacer pasar un líquido que contiene materias en suspensión a través de un medio filtrante que permite el paso del líquido pero no el de las partículas sólidas, las cuales quedan retenidas en el medio filtrante. De este modo, las partículas que no han sedimentado en el decantador son retenidas en los filtros.

g) Separación de fases:

Separación sólido-líquido: separación de sólidos en suspensión. Se suelen emplear la sedimentación, la flotación (para sólidos de baja densidad) y la filtración.

Separación líquido-líquido: la separación de aceites y grasas es la aplicación más frecuente.

1.2.2. TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS O SECUNDARIOS

Los tratamientos secundarios son procesos biológicos, en los que la depuración de la materia orgánica biodegradable del agua residual se efectúa por la acción de microorganismos (fundamentalmente bacterias), que se mantienen en suspensión en el agua o bien se adhieren a un soporte sólido formando una capa de crecimiento.

Los efluentes industriales con carga orgánica depurable por métodos biológicos, corresponden principalmente a industrias de carácter agroalimentario, aunque otras industrias como papeleras, farmacéuticas, etc., también producen vertidos que pueden ser sometidos a estos tratamientos secundarios.

Los procesos biológicos pueden ser de dos tipos principales: aerobios y anaerobios (en ausencia de aire); en general, para aguas con alta carga orgánica (industrias agroalimentarias, residuos ganaderos, etc.) se emplean sistemas anaerobios y para aguas no muy cargadas, sistemas aerobios. En la práctica pueden ser empleadas ambas técnicas de forma complementaria.

a) Tratamientos aerobios.

Los más empleados son el de lodos activados y tratamientos de bajo coste: filtros percoladores, biodiscos, biocilindros, lechos de turba, filtros verdes y lagunaje (este sistema se puede considerar como “mixto”, ya que se dan tanto en procesos aerobios como anaerobios, dependiendo de la profundidad). En todos estos procesos, la materia orgánica se descompone convirtiéndose en dióxido de carbono, y en especies minerales oxidadas.

b) Tratamientos anaerobios.

La descomposición de la materia orgánica por las bacterias se realiza en ausencia de aire, utilizándose reactores cerrados; en un proceso anaerobio, la mayoría de las sustancias orgánicas se convierte en dióxido de carbono y metano. Los productos finales de la digestión anaerobia son el biogás (mezcla gaseosa de metano, dióxido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y sulfuro de hidrógeno), que se puede aprovechar para la producción energética, y los lodos de digestión (compuestos no biodegradables y biomasa).

1.2.3. TRATAMIENTOS TERCIARIOS

El objetivo principal de los tratamientos terciarios es la eliminación de contaminantes que perduran después de aplicar los tratamientos primario y secundario; son tratamientos específicos y costosos, que se usan cuando se requiere un efluente final de mayor calidad que la obtenida con los tratamientos convencionales. Las principales técnicas son:

a) Arrastre con vapor de agua o aire: denominados como procesos de “stripping”, para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COV), como disolventes clorados (tricloroetileno, clorobenceno, dicloroetileno, etc.) o contaminantes gaseosos (amoníaco, etc.).

b) Procesos de membrana: en estos procesos el agua residual pasa a través de una membrana porosa, mediante la adición de una fuerza impulsora, consiguiendo una separación en función del tamaño de las moléculas presentes en el efluente y del tamaño de poro de la membrana.

c) Intercambio iónico: sirve para eliminar sales minerales, las cuales son eliminadas del agua residual que atraviesa una resina, por intercambio con otros iones (H^+ en las

resinas de intercambio catiónico y OH^- en las de intercambio aniónico) contenidos en la misma.

d) Adsorción con carbón activo: para eliminar compuestos orgánicos. Se puede utilizar en forma granular (columnas de carbón activado granular: GAC) y en polvo (PAC).

e) Procesos de oxidación: sirven para eliminar o transformar materia orgánica y materia inorgánica oxidable.

Los principales procesos de oxidación se pueden clasificar en:

- ✓ Procesos convencionales de oxidación: se usan como oxidantes ozono, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, hipoclorito de sodio, cloro y oxígeno.
- ✓ Procesos de oxidación avanzada:
 - combinaciones de oxidantes: $\text{O}_3 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{alto pH}$
 - procesos a alta temperatura y presión: oxidación con aire húmedo (WAO), oxidación en condiciones supercríticas, etc.
 - detoxificación solar: utiliza la radiación UV solar, con catalizador de TiO_2 .

f) Procesos de reducción: para reducir elementos metálicos en alto estado de oxidación (reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} mediante sulfito de sodio, tiosulfato de sodio, sulfato ferroso, etc.).

g) Precipitación química: se basa en la utilización de reacciones químicas para la obtención de productos de muy baja solubilidad. La especie contaminante a eliminar pasa a formar parte de esa sustancia insoluble, que precipita y puede ser separada por sedimentación y filtración.

1.3. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

Un grupo de procesos adecuado para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas, especialmente útiles para la degradación de compuestos no biodegradables, son los procesos de oxidación avanzada (POAs) o, también llamados tecnologías de oxidación avanzada (TOAs).

Estos procesos se basan en la generación in situ de especies químicas con un alto poder de oxidación como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), oxidante químico de carácter no selectivo y con un elevado potencial de oxidación capaz de reaccionar rápidamente con muchos compuestos orgánicos (constantes cinéticas con valores entre $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [5].

Los principales objetivos de la aplicación de POAs son:

- ✓ Mineralización de los contaminantes, especialmente los orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos (procesos de carácter destructivo).
- ✓ Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y/o menos tóxicos (pretratamiento antes de un proceso biológico).
- ✓ Eliminación de color y/o olor.
- ✓ Desinfección.

La Tabla 1.1 muestra un listado de los potenciales de oxidación en medio ácido de los principales oxidantes químicos, en la cual queda reflejado el elevado poder de oxidación de los radicales hidroxilo con respecto a otros oxidantes. [4]

Tabla 1.1. Potenciales de oxidación estándar frente al electrodo de hidrógeno de algunos oxidantes químicos en medio ácido a 25 °C.

Oxidante	E° (V)
Fluoruro (F ⁻)	3.03
Radical hidroxilo ([•] OH)	2.80
Oxígeno atómico (O ₂)	2.42
Ozono (O ₃)	2.07
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.77
Permanganato potásico (KMnO ₄)	1.67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1.59
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1.50
Ácido hipocloroso (HClO)	1.49
Cloro (Cl ₂)	1.36
Bromo (Br ₂)	1.09

En la Tabla 1.2 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos entre el radical hidroxilo y el ozono.

Tabla 1.2. Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos [5].

Compuesto	[•] OH	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ -10 ¹¹	10 ⁻¹ -10 ³
Fenoles	10 ⁹ -10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ -10 ¹⁰	1-10 ²
Cetonas	10 ⁹ -10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻² -1
Alcanos	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁻²

Oxidante	Reacción de reducción	E°/V vs SHE
Fluor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3.05
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
Radical hidroxilo	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2.80
Anión radical sulfato	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2.60
Ión ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2.20
Ozono	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + H_2O$	2.075
Ión peroxodisulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.01
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.763
Ión permanganato (I)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(s) + 2H_2O$	1.67
Radical hidroperoxilo (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow H_2O$	1.65
Ión permanganato (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
Radical hidroperoxilo (II)	$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1.44
Ión dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.36
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.358
Dióxido de manganeso	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
Oxígeno	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229
Bromo	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.065

Tabla 1.3. Potenciales estándar de reducción en medio acuoso de los principales oxidantes empleados para la eliminación de contaminantes orgánicos.

De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las POAs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

Muchos POAs se basan en la combinación de un oxidante fuerte (por ejemplo, ozono o peróxido de hidrógeno) con un catalizador (por ejemplo, iones de metales de transición o fotocatalizadores) y/o radiación (por ejemplo, UV o ultrasonidos).

Una de las posibles clasificaciones de los POAs es en función de la fuente de generación de la especie oxidante, es decir, el método para generar los radicales hidroxilos. Esta clasificación se muestra en el esquema de la Figura 1.2, donde se recogen los principales tipos de POAs: fotolíticos, basados en el empleo de ozono, basados en el empleo de peróxido de hidrógeno, oxidación bajo condiciones severas, fotocatalíticos, electroquímicos o mediante ultrasonidos. La amplia variedad de técnicas disponibles evidencia la versatilidad de los POAs.

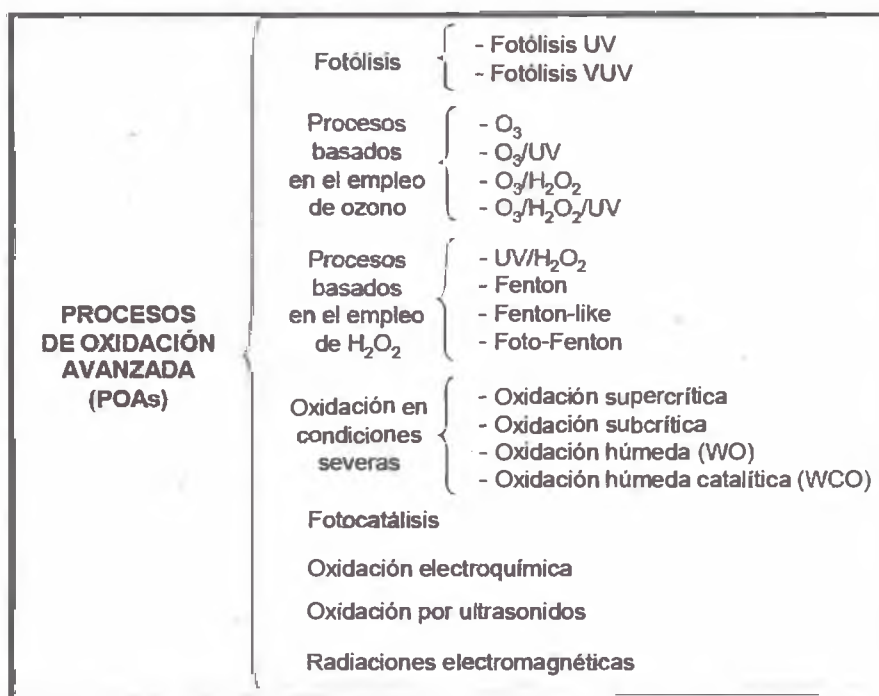


Figura 1.2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.

1.3.1. REVISIÓN DE LOS DIFERENTES TIPOS DE POAs

1.3.1.1. Fotólisis

Entre las técnicas de oxidación fotolítica se pueden diferenciar la fotólisis con radiación UV y la llevada a cabo mediante ultravioleta a vacío (VUV).

Se denomina radiación ultravioleta (UV) a la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm (4×10^{-7} m) y los 15 nm ($1,5 \times 10^{-8}$ m). Su nombre proviene debido a que su rango empieza desde longitudes de onda más cortas de lo que los humanos identificamos como el color violeta. La Figura 1.3 muestra el espectro de la radiación ultravioleta y los diferentes subtipos en que se divide.

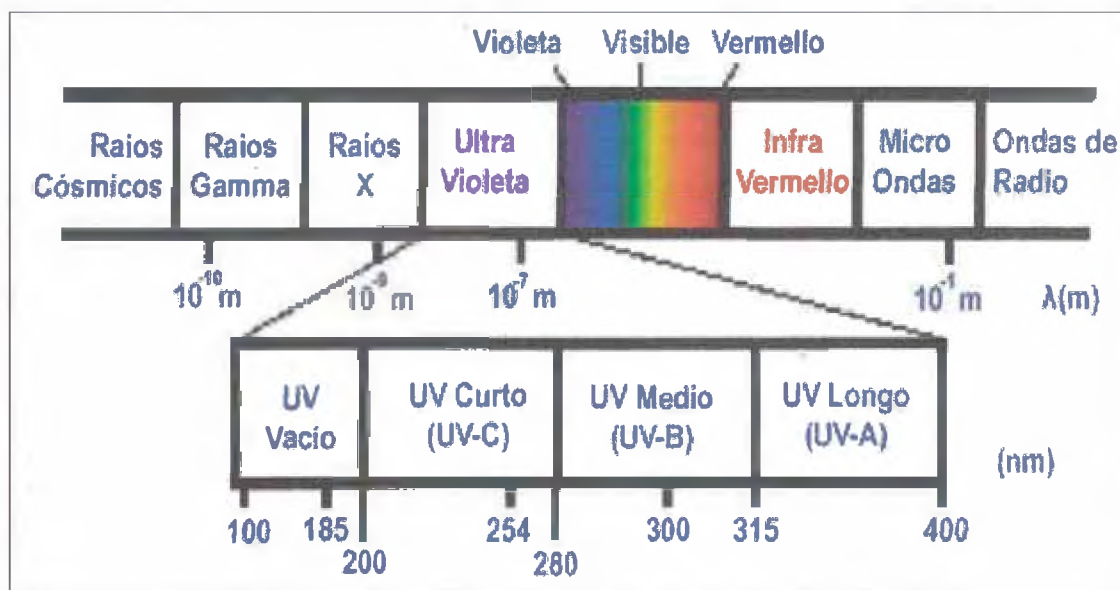


Figura 1.3. Espectro de la radiación ultravioleta.

La fotólisis directa supone la interacción de la luz con las moléculas para provocar su disociación en fragmentos más simples. Por esta razón, en todo proceso en el que se emplee la radiación UV, la fotólisis podría tener lugar. La intensidad y la

longitud de onda de la radiación o el rendimiento cuántico del compuesto que se pretende eliminar son factores que influyen en el rendimiento del proceso. Como fuente de radiación UV, habitualmente, se utilizan lámparas de vapor de mercurio [10].

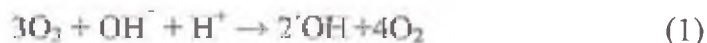
El proceso VUV se basa en las reacciones que tienen lugar bajo el empleo de radiación UV con un espectro de emisión comprendido entre 140 y 200 nm. En este caso, las fuentes de radiación generalmente empleadas son lámparas de excímeros de xenón. En estas condiciones, dos procesos de degradación son posibles: la fotólisis directa de los compuestos orgánicos, y la formación de especies radicales oxidantes como los radicales hidroxilo [8].

1.3.1.2. POAs basados en el empleo de ozono

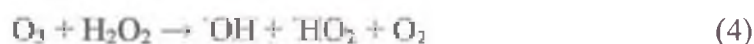
El ozono es un potente agente oxidante, capaz de reaccionar con un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Su alto potencial de oxidación (Tabla 1.1) y la ausencia de la formación de subproductos peligrosos durante el proceso han hecho crecer la importancia de esta técnica en el tratamiento de aguas durante las pasadas décadas. El principal inconveniente es la necesidad de generación de ozono a partir de oxígeno, para lo cual se emplea una descarga eléctrica sobre una corriente de aire u oxígeno puro. Este paso consume grandes cantidades de energía dificultando el escalado del proceso.

El mecanismo de oxidación mediante ozono es un proceso complejo que tiene lugar por dos vías: reacción directa con el ozono disuelto (O_3) o la oxidación indirecta a través de la formación de radicales ($\cdot OH$). La intensidad de ambos mecanismos durante la degradación de un compuesto depende de factores como la naturaleza del contaminante, la dosis de ozono o el pH del medio. Normalmente, en

condiciones ácidas ($\text{pH} < 4$) prevalece la ozonización directa (reacción 2) mientras que a $\text{pH} > 9$, la vía indirecta es la más importante [9].



El tratamiento por ozonización puede mejorar al añadir peróxido de hidrógeno y/o radiación UV al sistema ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$). De este modo se consiguen reducir los tiempos de operación y los costes del proceso (reacciones 2-4)



1.3.1.3. POAs basados en el empleo de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un reactivo químico seguro, abundante y de sencillo manejo, ampliamente usado para la prevención de la contaminación. Sin embargo, por sí mismo no posee unas buenas propiedades oxidantes, sino que debe ser combinado con otras sustancias o catalizadores para incrementar su eficacia.

En este grupo de POAs se encuentran el proceso Fenton y todas sus variaciones (Fenton, foto-Fenton y Electro Fenton) y el proceso UV/ H_2O_2 . Este trabajo está enfocado en el estudio de POAs basados en el uso de H_2O_2 como la combinación UV/ H_2O_2 , el proceso Fenton y el proceso Electro-Fenton. Por esta razón, los fundamentos de todos estos procesos serán explicados más detalladamente en el siguiente capítulo.

1.3.1.4. POAs en condiciones de operación severas

Dentro de este grupo se encuentran las técnicas de oxidación denominadas: oxidación húmeda y sus variantes, oxidación supercrítica y oxidación subcrítica. Estos procesos se diferencian del resto de POAs por sus severas condiciones de operación (elevadas presiones y temperaturas) y por la concentración de contaminantes en las aguas residuales que se someten al tratamiento, generalmente más elevadas.

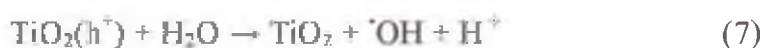
La oxidación supercrítica tiene lugar por encima del punto crítico correspondiente al agua ($T > 375\text{ °C}$ y $P > 22,1\text{ MPa}$), mientras la oxidación subcrítica opera en un rango de temperatura entre 125 y 300 °C y presiones de $0,5$ a 20 MPa [4].

La oxidación húmeda (WO) implica la degradación de la materia orgánica a elevada presión y temperatura mediante el empleo de oxígeno gas o aire. Cuando el oxígeno se sustituye por peróxido de hidrógeno se habla de oxidación húmeda con peróxido (WPO). En este caso, las condiciones de operación son menos severas reduciéndose los costes. La eficacia de la oxidación húmeda se puede mejorar mediante la utilización de catalizadores metálicos, siendo denominada en este caso oxidación húmeda catalítica (WCO) [11].

1.3.1.5. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis se define como la aceleración de una reacción fotoquímica por la presencia de un metal semiconductor que es activado mediante la absorción de radiación con una energía por encima de su salto de banda. El término heterogéneo hace referencia a que los contaminantes están presentes en una fase fluida mientras el catalizador está en fase sólida. El catalizador más empleado es el dióxido de titanio (TiO_2) debido a su elevada estabilidad química, su bajo coste y los excelentes resultados que ha demostrado proporcionar.

La primera reacción del proceso de fotocatalisis es la absorción de la radiación UV por el catalizador, con la formación de pares hueco-electrón según la reacción 5. Estos electrones, debido a su alto poder reductor, reducen el oxígeno adsorbido formando el ión radical superóxido (O_2^-), como recoge la reacción 6 mientras que los huecos son capaces de provocar la oxidación de las especies adsorbidas H_2O y/o OH^- a radicales OH^\cdot de acuerdo a las reacciones 7 y 8 que serán los que posteriormente oxidan la materia orgánica. Cuando la materia orgánica también se adsorbe en la superficie del catalizador, puede ser directamente oxidada por transferencia de un electrón del metal del catalizador [12].



Las mayores ventajas de este POA son que trabaja a presión y temperatura ambiental, la posibilidad de utilizar la luz solar para la irradiación del catalizador y el bajo coste del catalizador. Además, este sistema es capaz de alcanzar la mineralización completa de muchos compuestos. Sin embargo, presenta desventajas importantes como las dificultades a mayor escala para conseguir alcanzar una radiación uniforme en toda la superficie del catalizador o la necesidad de un tratamiento posterior de separación para recuperar el catalizador en suspensión, lo cual encarece el proceso.

1.3.1.6. Oxidación electroquímica

La aplicación de corriente eléctrica (de 2 a 20 A) entre dos electrodos en agua produce la generación de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ y la producción de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. Los radicales $\cdot\text{OH}$, que son los que oxidan la materia orgánica, se forman debido a la oxidación de las moléculas de agua en el ánodo (reacción 9), mientras que el peróxido de hidrógeno se genera por la reducción del oxígeno en el cátodo (reacción 10) :

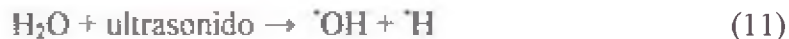


El uso de la oxidación electroquímica está limitado debido a los elevados costes de operación. La eficacia del sistema se puede mejorar agregando Fe(II), en el proceso que se conoce como electro - Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de hierro, que provee de cantidades estequiométricas para la reacción Fenton, entonces el proceso se denomina peroxicoagulación.

1.3.1.7. Oxidación mediante ultrasonidos

La oxidación mediante ultrasonidos (o cavitación acústica) es uno de los POAs menos estudiado. Su fundamento es la generación de burbujas de cavitación. La cavitación se define como el fenómeno de formación, crecimiento y colapso de microburbujas o cavidades que tiene lugar en un intervalo muy corto de tiempo (milisegundos) y libera gran cantidad de energía. Cada burbuja actúa como un microreactor con condiciones de operación supercríticas. En un sistema acuoso sometido a ondas de ultrasonidos con una frecuencia de 20 Hz, cada burbuja de cavitación, puede alcanzar los 4000 K de temperatura y 1000 bares de presión,

condiciones capaces de provocar la ruptura de los enlaces químicos. Los compuestos orgánicos disueltos se vaporizan en el interior de las burbujas y se degradan por pirólisis, mientras el vapor de agua de las burbujas se descompone en átomos de hidrógeno y radicales $\cdot\text{OH}$ (reacción 11):



Así, la degradación de los compuestos orgánicos puede tener lugar mediante la acción de radicales hidroxilo (mecanismo de oxidación) o debido a las elevadas temperaturas (mecanismo pirolítico).

1.3.1.8. Oxidación mediante radiaciones electromagnéticas de alta frecuencia

Los procesos que emplean radiaciones electromagnéticas de alta frecuencia se basan en la interacción de los electrones acelerados con los átomos y moléculas del medio, generando de esta manera formas excitadas y especies radicalarias. Los radicales libres formados oxidan la materia orgánica. Esta técnica es empleada con propósitos de desinfección, donde la radiación interactúa con membranas celulares, enzimas o ácidos nucleicos destruyendo microorganismos [5].

1.3.2. RANGO DE APLICACIÓN DE LOS POAs

Una recomendación del rango de aplicación de los diferentes tipos de POAs se recoge en la Figura 1.4 [4]. Dicha figura indica un posible rango de aplicación de cada proceso en función de la carga de materia orgánica (COT) y el flujo de corriente residual a tratar. Cada área muestra el proceso más eficaz dentro de sus límites. Se ha de tener en cuenta que los valores mostrados se indican como guía general, pero cada caso debe ser considerado individualmente.

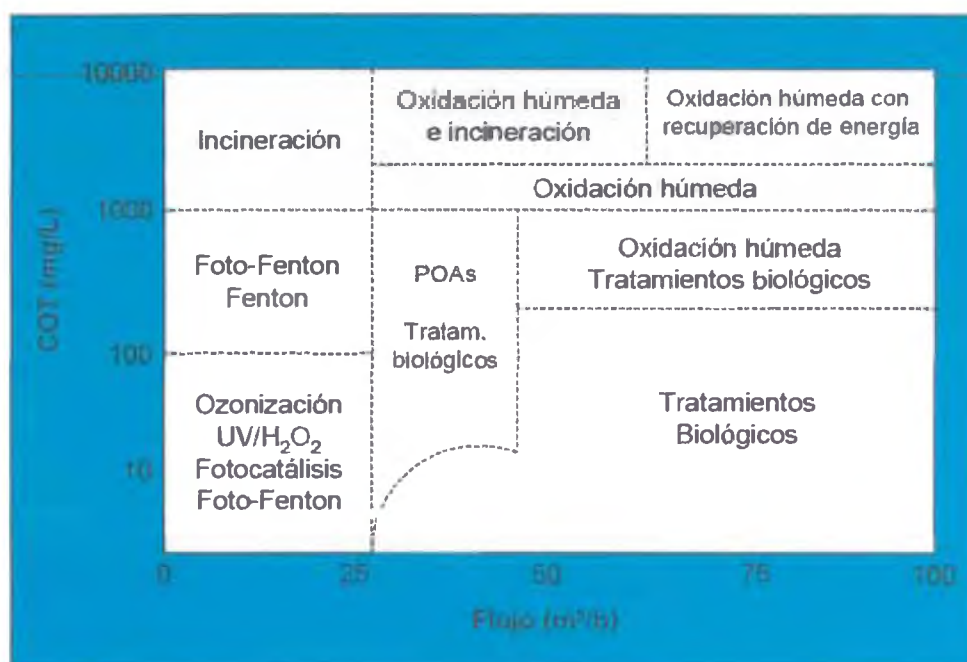


Figura 1.4. Rango de aplicación de diferentes tecnologías de oxidación

1.3.3. COMBINACIÓN DE POAs Y TRATAMIENTOS BIOLÓGICOS

Los POAs implican elevados costes si los comparamos con tratamientos de tipo biológico. Estos procesos de oxidación emplean normalmente altas cantidades de reactivos y, en ocasiones, requieren altos consumos de energía, por lo que los costes de operación son elevados. Sin embargo, en ciertas ocasiones como por ejemplo cuando la solución a tratar contiene compuestos de carácter no uso se hace necesario. Una solución económicamente atractiva consiste en la combinación de algún POAs, capaz de incrementar la biodegradabilidad de las aguas, con un post-tratamiento biológico, proceso que presenta la mejor relación coste – biodegradable y/o tóxico o contiene bajas concentraciones de materia orgánica, su eficacia.

Se ha de encontrar la mejor forma de combinar ambos tratamientos de modo que se minimicen los costes del POAs pero se alcancen las condiciones adecuadas para realizar el proceso biológico. Con objeto de determinar la compatibilidad, existen diferentes técnicas para medir la biodegradabilidad de un agua [4]. Los test de respirometría o el test de Zahn-Wellns se usan comúnmente con este propósito. En muchos trabajos, la relación entre la demanda biológica de oxígeno y la demanda

química de oxígeno (DBO/DQO) se emplea como parámetro indicador de la mejora de la biodegradabilidad. Esta relación indica que fracción de la materia orgánica total presente en el agua residual es susceptible de ser descompuesta biológicamente.

Por lo tanto, el parámetro DBO/DQO se puede utilizar como estimación del grado de biodegradabilidad de un agua residual. Los siguientes valores son dados como guía [10]:

- $DBO/DQO > 0,59$ – contenido orgánico fácilmente biodegradable
- $DBO/DQO \approx 0,1 - 0,59$ – contenido orgánico parcialmente biodegradable
- $DBO/DQO < 0,1$ – contenido orgánico persistente, no biodegradable

DBO y DQO son dos parámetros globales relacionados con el contenido en materia orgánica, bien definidos y con métodos de análisis estandarizados que no requieren complicados sistemas.

La Figura 1.5 muestra un esquema de la estrategia de tratamiento de un agua residual considerando su biodegradabilidad . Si el agua muestra toxicidad y/o baja biodegradabilidad, se necesita utilizar un pretratamiento, por ejemplo mediante POAs, antes del tratamiento biológico.

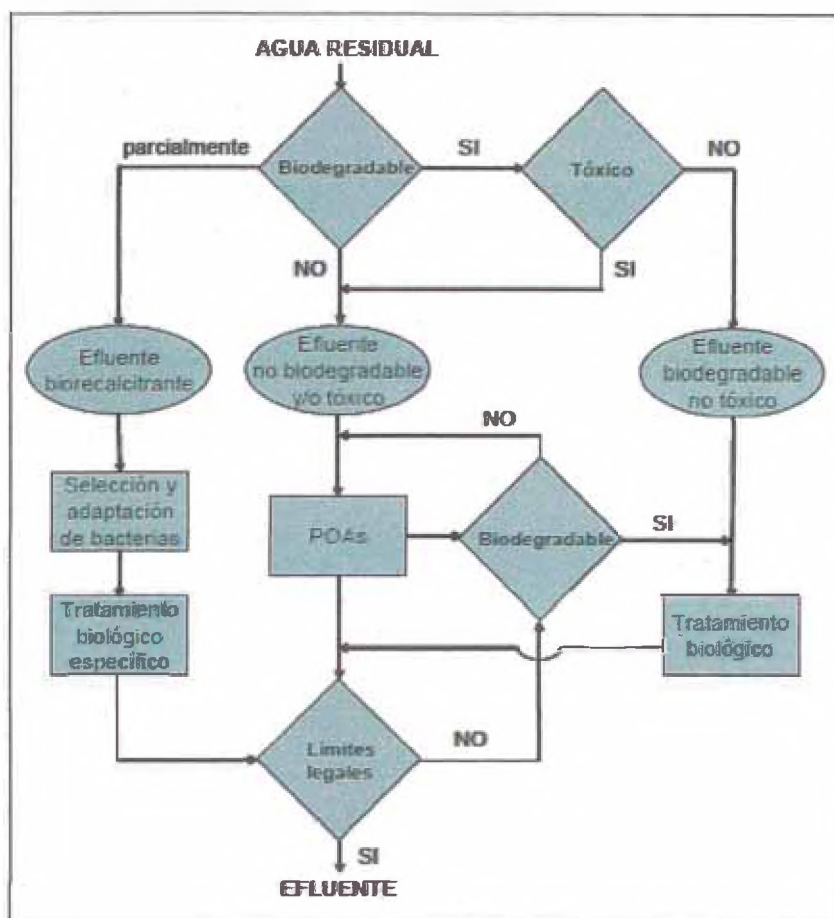


Figura 1.5. Estrategia de tratamiento de aguas residuales teniendo en cuenta la combinación de POAs y tratamientos biológicos.

1.4. PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN (PEOs)

La tecnología electroquímica es una disciplina esencial en muchos sectores dentro de los tratamientos medioambientales: síntesis, seguimiento de la eficiencia de los procesos, eliminación de contaminantes, reciclaje de efluentes de procesado, esterilización del agua, conversión energética neta, o almacenamiento y uso eficiente de energía eléctrica.

Existe un creciente interés en el uso de tratamientos electroquímicos efectivos para la degradación de compuestos tóxicos y biorefractarios en el medio acuático.

En los últimos 30 años se han desarrollado una gran variedad de técnicas electroquímicas que ofrecen una serie de ventajas que las hacen muy atractivas:

1. Compatibilidad medioambiental: el electrón es un agente 'limpio'.
2. Versatilidad: tratamiento de contaminantes sólidos, líquidos o gaseosos, uso de múltiples configuraciones de reactores y materiales electródicos.
3. Seguridad: condiciones de trabajo suaves y pocos agentes químicos añadidos.
4. Eficiencia energética: trabajo a bajas temperaturas y presiones, y diseño óptimo.

Los métodos electroquímicos para la eliminación de contaminantes presentes en las aguas se pueden clasificar en:

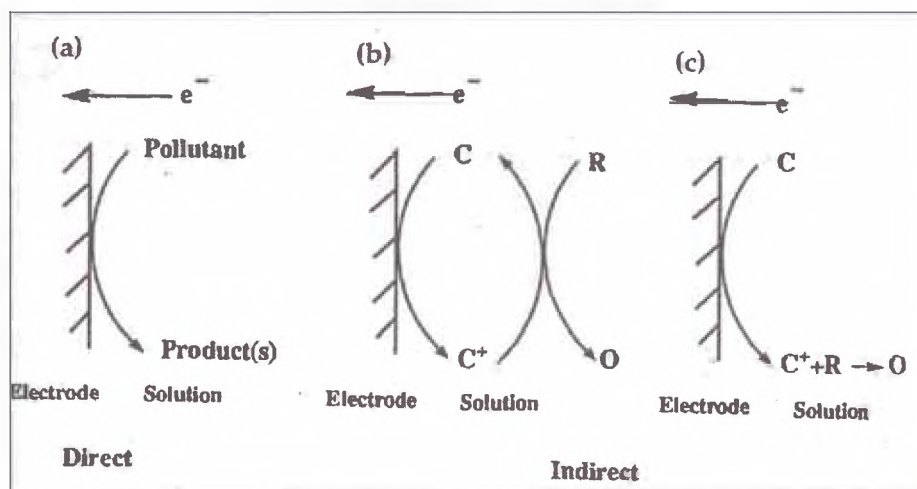


Figura 1.6. Métodos de oxidación electroquímicas Directa e Indirecta

1. Métodos de electrólisis directa: los compuestos se pueden eliminar por transferencia electrónica directa entre el electrodo y las moléculas adsorbidas a la superficie (pueden ser procesos de reducción catódica o de oxidación anódica), o bien por reacción con especies electrogeneradas adsorbidas a la superficie electródica.

2. Métodos de electrólisis indirecta: los compuestos se eliminan en el seno de la disolución a través de un agente oxidante electrogenerado.

La bibliografía en torno a estos métodos, enfocados al tratamiento de contaminantes orgánicos en medio acuoso, es amplia. En este trabajo, los estudios se centran fundamentalmente en la oxidación electroquímica de los contaminantes.

La técnica consiste en introducir en la solución del contaminante dos metales, electrodos, entre los que se aplica una adecuada diferencia de potencial o una densidad de corriente. Con esta tecnología se han implementado diversas estrategias (directas o indirectas) realizando tanto oxidaciones como reducciones del contaminante. Como hemos comentado anteriormente, en la electrólisis directa, la especie es oxidada (en el ánodo) o reducida (en el cátodo) en la superficie de uno de los electrodos; mientras que en la indirecta la sustancia de interés es degradada por especies generadas electroquímicamente.

La Electroquímica presenta un reactivo con un alto poder de oxidación y que presenta un coste teórico de 3 y 5 veces inferior al ozono y agua oxigenada, respectivamente.

Ya que la inmensa mayoría de las sustancias contaminantes son electroquímicamente activas, la electrolisis es una vía atractiva como tratamiento de descontaminación, tanto en efluentes líquidos y sólidos, como en gaseosos. Permite la regeneración de corrientes de ácidos y bases, así como también la de oxidantes; y la destrucción de demanda química de oxígeno en efluentes industriales y la eliminación de materias tóxicas. La tecnología electroquímica basa su potencial en procesos electródicos que promueven reacciones de oxidación y reducción, a la vez que se pueden producir procesos de membrana que permitirían combinadamente la regeneración de especies.

El proceso electroquímico realiza oxidaciones en un rango de DQO amplio, entre 500-200.000 mg O₂/l, que pueden contener alto contenido salino y amplia

diversidad de efluentes (incluso de alta toxicidad), pudiendo presentar sólidos en suspensión y donde realiza disminuciones de la DQO de hasta el 95%. Por otro lado, esta tecnología cuando se aplica parcialmente a corrientes no biodegradables puede hacerlas biodegradables, lo que permite su conexión a tratamientos biológicos.

La Electroquímica puede permitir la desalinización de efluentes así como la recuperación de ácidos y bases, no produce contaminación atmosférica y se recupera hidrógeno (subproducto de electrolisis), que puede ser utilizado como fuente para reducciones de compuestos orgánicos o bien como combustible ya que puede representar el 15-20% aproximadamente del coste energético total del proceso.

1.4.1 PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (PEOAs)

Los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (PEOAs) se basan en la electrólisis indirecta o asistida, en la cual el compuesto orgánico de interés es eliminado de la disolución mediante especies activas generadas como los radicales $\cdot\text{OH}$, o bien oxidantes generados electroquímicamente como por ejemplo el H_2O_2 . Los principales procesos de este tipo son: oxidación anódica, electrogeneración de oxidantes, electro-Fenton, fotoelectro-Fenton, peroxi-coagulación y fotoperoxicoagulación.

En la oxidación anódica el peróxido de hidrógeno se electrogenera en el cátodo por reducción bielectrónica del oxígeno, entonces, los contaminantes pueden ser oxidados simultáneamente por los radicales hidroxilos generados en el ánodo, por el H_2O_2 electrogenerado en el cátodo, y por los radicales hidroperoxilo producidos durante la descomposición anódica del H_2O_2 :



Para electrogenerar H_2O_2 se utiliza un cátodo de difusión de oxígeno, consistente en una superficie conductora de carbón activo por la que se hace circular oxígeno gas.

La capacidad oxidativa de los sistemas basados en la producción de radicales hidroxilo combinados con la electrogeneración catódica de peróxido de hidrógeno se incrementa al añadir catalizadores metálicos, generalmente sales de hierro o cobre.

Estos métodos hacen disminuir el tiempo de electrólisis necesario, y evitan el transporte de peróxido de hidrógeno porque lo generan “in situ”. Y todavía más importante, como que los reactivos de Fenton, H_2O_2 y Fe^{2+} , se generan controladamente, hay menos reacciones competitivas que en los procesos Fenton no electroquímicos. Estas últimas reacciones son responsables de una menor disponibilidad de radicales hidroxilo para la oxidación de contaminantes.

La producción “in situ” de peróxido de hidrógeno es una interesante alternativa al transporte y almacenaje, ya que se trata de un compuesto de descomposición espontánea, catalizada por metales y favorecida por la luz UV a alta temperatura. Además, la generación electroquímica ofrece la ventaja que se puede dosificar de forma sencilla, mediante el control de la corriente o el potencial aplicados.

Dado que estos procesos se basan en el ciclo catalítico $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, es decir, en la regeneración del Fe^{2+} por tal de disponer continuamente de radicales hidroxilo para la reacción de Fenton, y las reacciones de éste son demasiado lentas, algunos autores sugieren la necesidad de llevar a cabo la reducción de Fe^{3+} en el cátodo.

Las electrólisis se pueden realizar galvanostáticamente (intensidad de corriente aplicada fija) o bien potencioestáticamente (potencial aplicado constante).

1.5 QUIMICA DE LOS RADICALES LIBRES

Un radical libre es una especie química que contiene uno o más electrones desapareados en sus orbitales externos. Un compuesto puede convertirse en radical libre captando o perdiendo un electrón. Asimismo, radicales libres también pueden formarse cuando un enlace covalente se rompe y cada electrón de la pareja compartida permanece en un átomo (fisión homolítica). Como consecuencia de poseer electrones desapareados, estas especies químicas son extremadamente reactivas, tienen, por tanto, una vida media corta y su concentración en el estado estacionario es baja.

La molécula de oxígeno, como tal, puede ser calificada de birradical puesto que tiene dos electrones desapareados, cada uno de ellos localizado en un orbital antienlazante π^* . Sin embargo, la reactividad de esta molécula es más baja de la que cabría esperar debido a que los espines de estos dos electrones presentan direcciones paralelas. Para que el oxígeno pudiese oxidar un átomo o molécula que no fuese radical libre aceptando un par de electrones, estos deberían ser de espines paralelos

Cuando un único electrón reduce la molécula de oxígeno se produce el ión radical superóxido (O_2^-). Esta es una especie química muy reactiva pero inestable en soluciones acuosas, ya que reacciona consigo misma mediante una reacción de dismutación (ecuación 2) (Cadenas 1989, Fridovich 1983). Si son dos los electrones que se incorporan a la molécula de oxígeno se forma el ión peróxido (O_2^{2-}), cuya forma protonada es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Este compuesto es un potente oxidante del que se puede originar el radical hidroxilo (OH^\cdot).

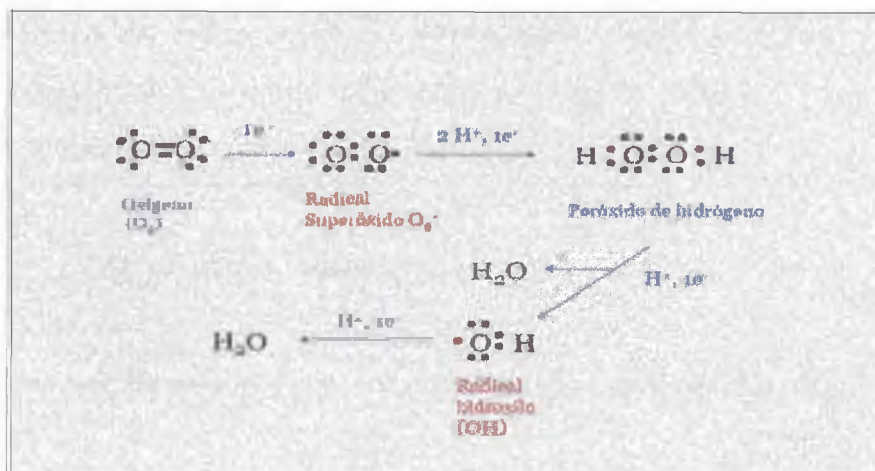


Figura 1.7.- Reducción secuencial y univalente del oxígeno molecular.

La reducción del oxígeno molecular por tres electrones da lugar al citado radical hidroxilo. Esta especie es una de las más reactivas que se conocen y, por tanto, presenta una vida media y un radio de acción muy cortos (microsegundos y angstroms, respectivamente)

1.5.1. REACTIVIDAD DEL RADICAL HIDROXILO

El radical hidroxilo es una de las especies químicas más reactivas que se conocen ($E^{\circ}=2.8$ V), sólo por debajo del flúor elemental, (ver Tabla 1.1), es extremadamente reactivo e inestable, por lo que tiene un período de vida media muy corto, que se puede medir incluso en fracciones de microsegundo. No obstante, cuando el radical hidroxilo reacciona con un compuesto no radical pueden formarse otros radicales libres, de manera que es posible que se crean reacciones en cadena.

Las reacciones químicas del radical hidroxilo en agua se pueden clasificar en reacciones de cuatro tipos:

1. **Adición** del radical hidroxilo a la molécula orgánica, donde el radical se agrega a un compuesto insaturado, alifático o aromático, para formar un producto radical libre.



2. **Abstracción de hidrógeno**, donde se forma un radical libre orgánico y agua



3. **Transferencia de electrones**, donde se forman iones de un estado de valencia más alto, o un átomo o radical libre si es un anión mononegativo es oxidado.



4. **Interacción radicalaria**, donde el radical hidroxilo reacciona con otro radical hidroxilo, o con un radical diferente, para formar un producto estable.



En la aplicación del reactivo de Fenton al tratamiento de aguas residuales o en la oxidación de un compuesto orgánico particular, se ajustan las condiciones de reacción con objeto de que los dos primeros mecanismos sean los que funcionen (abstracción del hidrógeno y adición radicalaria). Las constantes de velocidad típicas de la reacción entre el radical hidroxilo y los compuestos orgánicos suelen oscilar entre 10^9 - 10^{10} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

RESUMEN

CAPITULO II

El proceso electro Fenton se basa en el uso de una celda electrolítica que contiene un ánodo (grafito) y un cátodo (grafito), donde el H_2O_2 es continuamente electro generado a través de dos electrones de reducción de O_2 en el cátodo, con ello se logra resolver el problema de adicionar el H_2O_2 . [15]

(Cátodo)



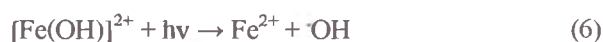
(Anodo)



Cuando Fe^{2+} se añade a la solución, los contaminantes pueden ser destruidos por $\cdot OH$ (reacción 5), principalmente producido por la reacción de Fenton (reacción 4). Y Fe^{3+} se transforma continuamente a Fe^{2+} a través de la reducción de un electrón en el cátodo (reacción 2).



El proceso Fotoelectro-Fenton consiste en la simultánea irradiación de la solución con la luz UV para acelerar el proceso de mineralización de acuerdo con las reacciones:



El orden de la capacidad de mineralización en los procesos estudiados es el siguiente:

Foto Electro-fenton > Electro Fenton > Foto Fenton > Fenton

CAPITULO II

2.1. PROCESO FENTON ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

El reactivo Fenton, una mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de hierro (II), fue descubierto por Henry J.H. Fenton a finales del siglo XIX [*Fenton, 1894*]. En cualquiera de sus varias formas, este sistema esta siendo cada vez más usado en el tratamiento de aguas y suelos contaminados [10].

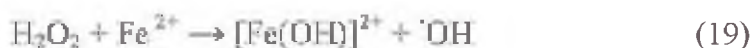
Algunos metales tienen propiedades especiales para la transferencia de grupos oxígeno, con lo cual mejoran la utilidad del peróxido de hidrógeno como oxidante. Entre ellos, el más común es el ión ferroso que cuando se usa junto al peróxido genera radicales hidroxilos muy reactivos ($\cdot\text{OH}$).

Hoy el reactivo Fenton se está utilizando para tratar una amplia variedad de residuos industriales que contienen un amplio abanico de compuestos orgánicos tóxicos (formaldehído, residuos industriales derivados de la fabricación de pesticidas, aditivos de plásticos y caucho). El proceso puede aplicarse a aguas residuales, lodos o suelos contaminados produciendo los siguientes efectos:

- 1) oxidación de contaminantes orgánicos
- 2) Reducción de la toxicidad
- 3) Reducción del DQO y DBO%
- 4) Eliminación del color y el olor

2.1.1. QUIMICA DEL REACTIVO DE FENTON

Se fundamenta en la mezcla de peróxido de hidrógeno y una sal de Fe^{2+} o de otros catalizadores (Cu^{2+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+}) en medio ácido. Efectivamente el pH condiciona la efectividad catalítica del hierro, estableciéndose que el pH óptimo es próximo a 2.8. A este pH la concentración de Fe^{2+} disponible en la disolución es máxima frente a los hidratos de Fe (III) de naturaleza coloidal que descomponen el peróxido de hidrógeno. La reacción de Fenton se fundamenta en la transferencia electrónica entre el peróxido y el catalizador homogéneo.



La formación de radicales hidroxilo ha estado probada químicamente, incluyendo métodos espectroscópicos, aunque hay autores que sostienen un mecanismo no radicalario con la intervención del ión ferril ($\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$). La existencia de esta última especie parece confirmada, e incluso algunos trabajos desmienten la acción de los radicales hidroxilos en las reacciones de Fenton. La verdad es que al encontrarse en concentraciones tan bajas y por el hecho de tener un tiempo de vida muy corto, la detección de los agentes oxidantes se hace difícil. De todas maneras, la postura más razonable indica que ambas opciones coexisten, y en función de las condiciones de operación predomina una u otra.

Sea como fuere, se trata de dos líneas de investigación, de las cuales la más consolidada es la que apuesta por el papel relevante de los radicales hidroxilo.

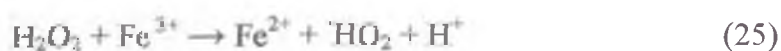
La aparición de la especie $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ en forma de Fe(III) a pH 2.8 (que es el pH óptimo) tiene un papel clave, como más adelante se verá en el proceso de foto-Fenton.

Pero si el medio acuoso es ácido, entre pH 2.0 y 6.0 (ya que a pH más alcalino pueden precipitar partículas de hidróxido de Fe(III)) y se tiene la presencia de un contaminante orgánico RH, el radical hidroxilo lo oxida todo deshidrogenándolo (Reacción 20). El radical $\dot{\text{R}}$ que aparece puede regenerar el Fe^{2+} , produciendo el catión R^+ (Reacción 21) que puede formar el derivado ROH (Reacción 22).

El radical $\dot{\text{R}}$ puede alternativamente oxidar el Fe^{2+} (Reacción 23) o bien dimerizarse (Reacción 24):

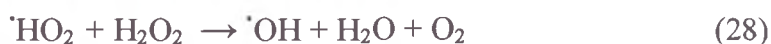


La eficacia de la reacción de Fenton depende de la capacidad para regenerar el Fe^{2+} a partir de las especies de Fe(III). La reacción más importante en este sentido es la del Fe^{3+} con el H_2O_2 para dar Fe^{2+} y el radical hidroperoxilo, $\dot{\text{H}}\text{O}_2$, de menor poder oxidante que el hidroxilo:



En ausencia de sustrato orgánico, el radical hidroxilo oxida otro ión Fe^{2+} (Reacción 26) o bien el propio H_2O_2 (Reacción 27), y el radical hidroperoxilo puede regenerar más radicales hidroxilo (Reacciones 28 y 29)

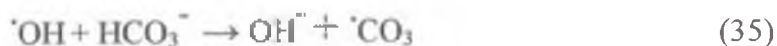
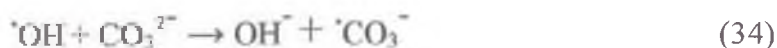




Se clasifican las reacciones que tienen lugar en ausencia de contaminantes como: reacciones de iniciación (Reacciones 19 y 25) reacciones de propagación de radicales (Reacciones 27, 28 y 29) y reacciones de terminación (Reacción 26 y reacciones 30 a 33):



Existen ciertas moléculas como los hidrogenocarbonatos, los carbonatos o el t-butil alcohol que actúan como secuestradores de radicales hidroxilo en el medio, haciendo disminuir la efectividad de los procesos porque a cambio generan radicales pasivos que no reaccionan con la materia orgánica y conducen a la finalización de la reacción (Reacciones 34 y 35)



Una ventaja del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es su comportamiento catalítico, porque el Fe^{2+} no desaparece completamente a partir de las reacciones 19, 26 y 30, sino que es regenerado en cierta medida a partir de las reacciones 21, 25 y 31.

Los procesos de deshidrogenación, hidroxilación y transferencia electrónica, como hemos indicado anteriormente, conducen a la transformación de los contaminantes orgánicos en CO₂, H₂O e iones inorgánicos. Ciertos productos de oxidación pueden quedar atrapados formando un complejo con el Fe³⁺ o bien hidroxocomplejos.

La capacidad oxidativa de este reactivo se ha confirmado con muchos compuestos orgánicos, como el fenol, clorofenoles, colorantes azoicos o herbicidas. Es frecuente su uso como pretratamiento antes de aplicar los métodos biológicos. Mediante la gasificación de la disolución al final del tratamiento se pueden precipitar los iones metálicos utilizados, y el residuo generado de esta manera se puede reutilizar nuevamente.

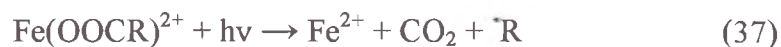
2.2. PROCESO FOTO - FENTON (H₂O₂/Fe²⁺/UV)

La mineralización conseguida es más notable cuando los sistemas basados en la reacción de Fenton se irradian con luz UV (en realidad, 180-400nm): también en este caso se generan radicales hidroxilo a través de la reacción de Fenton, pero se evita el problema del retardo del proceso causado por la acumulación de los iones [Fe(OH)]²⁺ formados en la reacción 15. La manera de evitarlo es por vía de su fotoreducción, reacción que regenera iones Fe²⁺ (Reacción 36)



Se puede observar que, además, se generan más radicales hidroxilo, hecho que contribuye positivamente en el proceso degradativo.

La luz UV también puede dar lugar a la fotodegradación de intermedios, o de sus complejos con Fe³⁺, como en el caso de la fotodescarboxilación de los ácidos carboxílicos (Reacción 37):



En la reacción 37, los complejos de hierro pasan por un estado excitado que exhibe transiciones de transferencia de carga ligando-metal, lográndose los productos radicalarios $\cdot\text{R}$.

Se pueden dar también reacciones fotolíticas del peróxido de hidrógeno, que generan radicales hidroxilo y otros oxidantes más débiles (Reacciones 38 y 39). Por esto son más convenientes las lámparas de mercurio o arcos de Xe/Hg:



El método es eficiente pero la desventaja es que debe agregarse H_2O_2 continuamente, los usos más frecuentes han sido el tratamiento de aguas industriales, suelos y lixiviados, Fenoles policlorados, herbicidas y plaguicidas.

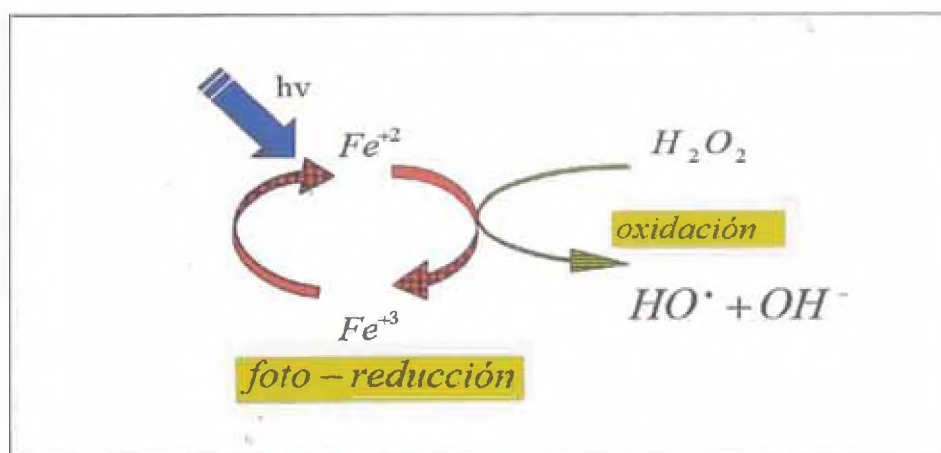


Figura 2.1. Mecanismo de reacción Foto-Fenton en la generación de radicales hidroxilo.

2.3. PROCESO ELECTRO - FENTON

En los últimos años otro método de tratamiento de aguas residuales, usando la generación electroquímica de radicales hidroxilo se ha investigado, ya que las técnicas electroquímicas son más ecológicas que los métodos químicos utilizados en el tratamiento del agua contaminada. Una de las técnicas electroquímicas, es el proceso electro Fenton, el cual se basa en el uso de una celda electrolítica que contiene un ánodo (grafito) y un cátodo (grafito), que son los más usados, donde el H_2O_2 es continuamente electrogenerado a través de dos electrones de reducción de O_2 en el cátodo, con ello se logra resolver el problema de adicionar el H_2O_2 [15]

(Cátodo)



(Anodo)



Cuando Fe^{2+} se añade a la solución, los contaminantes pueden ser destruidos por $\cdot\text{OH}$ (reacción 44), principalmente producido por la reacción de Fenton (reacción 43). Y Fe^{3+} se transforma continuamente a Fe^{2+} a través de la reducción de un electrón en el cátodo (reacción 41).



Una ventaja de este método es que la reacción se propaga desde la regeneración de Fe^{2+} , que se presenta principalmente por la reducción de especies Fe^{3+} en el cátodo o en el medio con H_2O_2 .

El radical $\cdot\text{OH}$ actúa como un fuerte oxidante no selectivo, ya que es capaz de reaccionar con sustancias orgánicas hasta la conversión de la mineralización total en iones inorgánicos y CO_2 .

En la Figura 2.2. podemos apreciar un esquema del proceso Electro Fenton en la producción del H_2O_2 electrogenerado, el cual al reaccionar con los iones Fe^{2+} reducidos directamente en el cátodo, conlleva a la producción del radical hidroxilo.

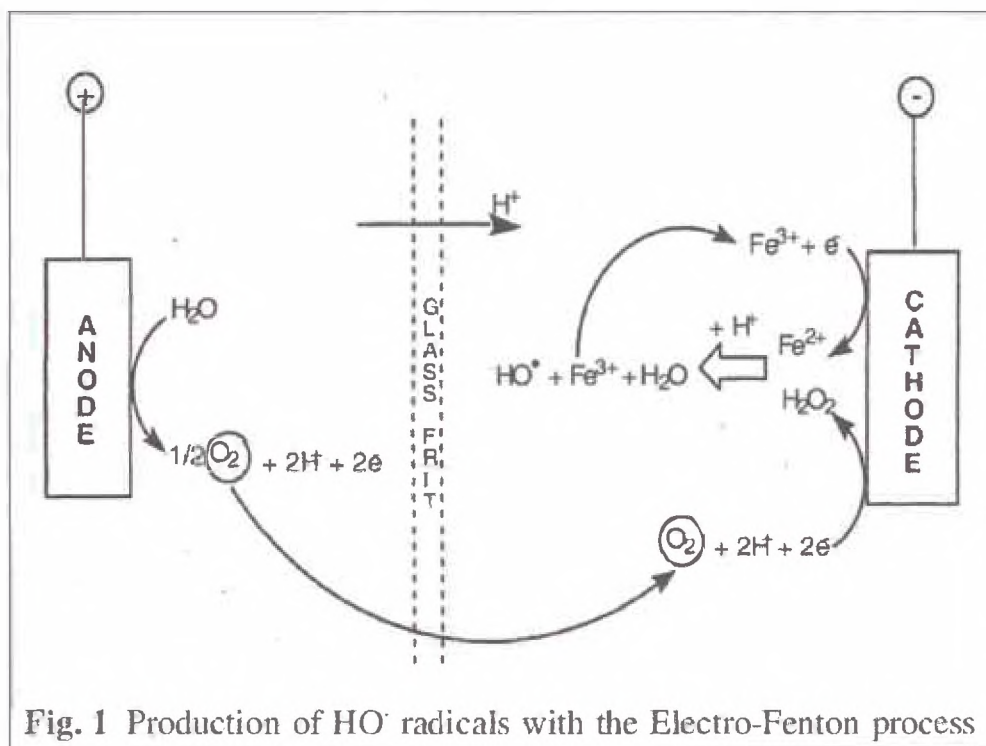


Figura 2.2 Producción del radical $\cdot\text{OH}$ con el proceso Electro Fenton

2.4. PROCESO FOTOELECTRO-FENTON:

El método Fotoelectro-Fenton consiste en la simultánea irradiación de la solución con la luz UV para acelerar el proceso de mineralización por: (i) fotodescomposición de los complejos de Fe^{3+} con algunos subproductos tales como el ácido oxálico, y / o regeneración (ii) de Fe^{2+} de la fotorreducción adicional de especies de Fe^{3+} .

En el método fotoelectro-Fenton el sistema de trabajo es análogo al utilizado por electro-Fenton, irradiando la disolución con luz UV. Se consiguen eficacias degradativas mayores, además la luz UVA puede foto-descomponer complejos Fe^{3+} con algunos productos de oxidación, por ejemplo, con ácido oxálico hecho que se explica de acuerdo con las reacciones:



Poniendo atención a los estudios publicados en los últimos años sobre sistemas de degradación de contaminantes que implementan dispositivos de irradiación, parece que la tendencia es a utilizar la radiación solar como fuente de UV. Y no es de extrañar ya que la Tierra recibe cada año una energía solar de $1,5 \times 10^{18} \text{ kW}\cdot\text{h}$, que es un valor 28.000 veces superior a la consumida en el mundo anualmente.[16]

Como resumen de toda esta explicación sobre métodos de tratamiento de aguas, la Figura 2.3 muestra el rango de COD óptimo para la aplicación de diferentes procesos de degradación.

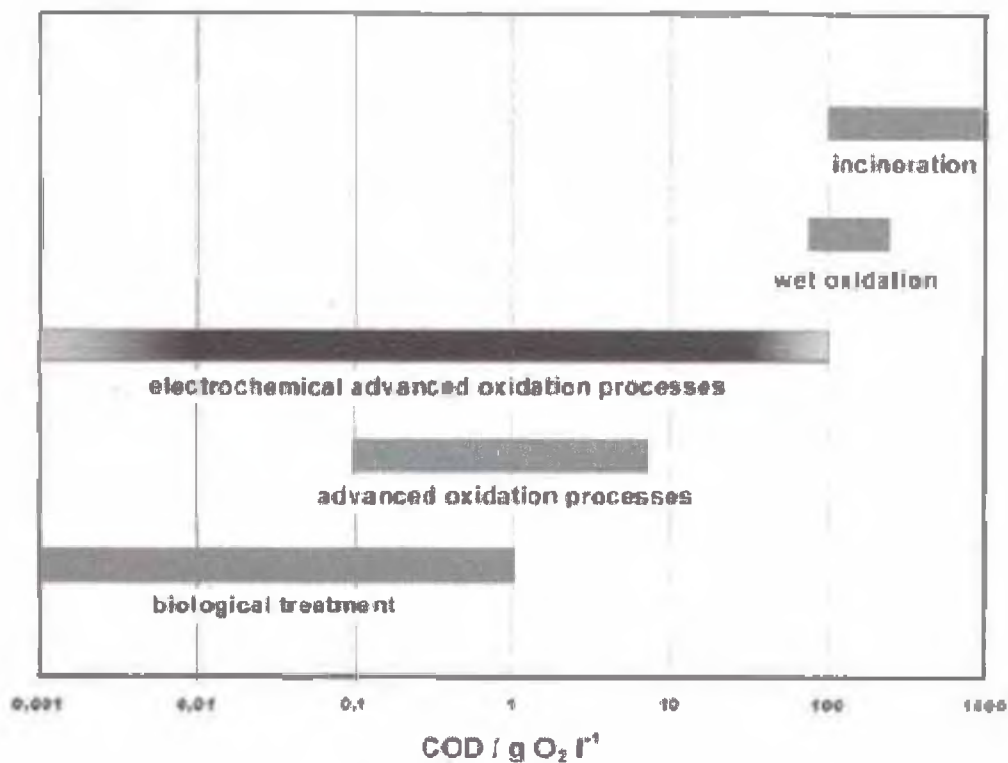


Figura 2.3. Aplicabilidad de las tecnologías de tratamiento de aguas en función del contenido de materia orgánica (COD).

Se puede observar que los PEOAs son válidos en todo el rango, aunque económicamente y respecto a eficacia son más adecuados entre 0.1 y 25 g/L (es decir, de 100ppm a 25000ppm). Los POAs son aplicables cuando $COD < 5g/L$, ya que valores más grandes exigen un consumo excesivo de reactivos caros.

En los últimos años se está introduciendo una idea que se está imponiendo con fuerza: combinar una serie de procesos que sucesivamente vayan acondicionando los efluentes contaminantes y disminuyendo su toxicidad, de cara a la destrucción total de los mismos. En este sentido, un buen ejemplo se encuentra en el acoplamiento del proceso de electro-Fenton con los procesos de degradación biológica. También se ha publicado combinaciones entre el proceso foto-Fenton y los tratamientos biológicos para la eliminación de colorantes o pesticidas.

2.5. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO

Las condiciones de operación en que el proceso se lleva a cabo así como la composición del agua residual afectan sustancialmente a la eficacia y velocidad del proceso de oxidación. Los principales parámetros que influyen en el proceso son:

2.5.1. Efecto del pH

El pH óptimo de operación está comprendido entre 3 y 6. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 3,0. A pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como se observa en la figura 2.4.

La formación de complejos de hierro se inicia para $\text{pH} > 4,0$. A pH excesivamente bajos ($\text{pH} < 2,0$), se produce la formación de $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\cdot\text{OH}$. Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro.

La ineficacia de un pH básico se atribuye a la transformación de las especies de hierro hidratadas hasta especies férricas coloidales. En esta última forma, el hierro descompone catalíticamente el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, sin formar los radicales hidroxilos.

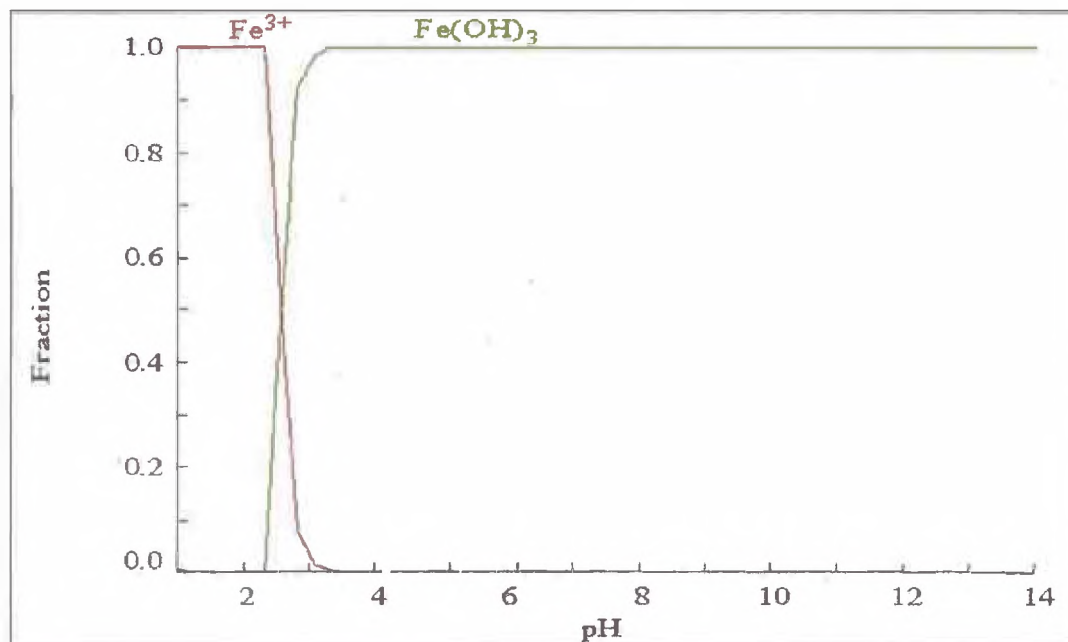


Figura 2.4.: Diagrama de fracción de las especies de Fe(III) y Fe(OH)₃ en equilibrio a 25 °C

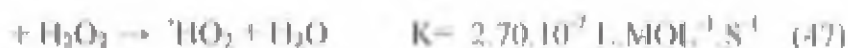
Ha habido recientes intentos de extender el pH de aplicación hasta pH 8-9, utilizando agentes secuestrantes (ej. NTA y ácido gálico), pero hasta la fecha ninguna aplicación comercial es conocida.

La ineficacia del sistema a valores ácidos de pH es menos drástica, debido a la función logarítmica del pH, y generalmente no es un problema.

2.5.2. Relación Fe²⁺/H₂O₂

La dosis de H₂O₂ influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso mientras la concentración de hierro afecta a la cinética. Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso tanto de hierro como de peróxido da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas. Aunque existen numerosos estudios, no se ha encontrado una relación universal para alcanzar los mejores resultados en el proceso. Cada caso depende de la naturaleza y la

composición de las aguas a tratar, así como del grado de oxidación que se desea alcanzar.



2.5.3. Efecto de la concentración de H_2O_2

Debido a la forma indiscriminada con la que los radicales hidroxilos oxidan los compuestos orgánicos, es importante perfilar la reacción a escala de laboratorio para cada tipo de agua residual.

Cada transformación en esta serie tiene su propia velocidad de reacción, y como en el caso de los fenólos, puede darse un aumento de un intermedio indeseable (quinonas) que requiere suficiente H_2O_2 para llevar la reacción más allá de ese punto. Esto se observa frecuentemente cuando se realiza un pretratamiento a un agua residual compleja con objeto de conseguir una reducción de su toxicidad. Cuando la dosis de H_2O_2 se aumenta, se obtiene una clara reducción de la DCO, aunque puede producirse un cambio pequeño o inapreciable en la toxicidad. Una vez alcanzado un umbral mínimo, pequeños aumentos en la dosis de H_2O_2 ofrecen disminuciones claras en la toxicidad del efluente.

2.5.4. Efecto del catalizador

Para la mayoría de las aplicaciones, no importa si se usa Fe^{2+} o Fe^{3+} . El ciclo del catalizador empieza rápidamente si el peróxido de hidrógeno y el material orgánico están en concentración suficiente. Sin embargo, si se usan dosis bajas de oxidante (ej, $<10\text{-}25 \text{ mg/L } \text{H}_2\text{O}_2$), debe preferirse el Fe^{2+} . No importa si la sal es un cloruro o sulfato de hierro, aunque en el primer caso puede generarse cloro cuando se utilizan proporciones elevadas. Además, es posible reciclar el hierro de la reacción.

Esto puede realizarse aumentando el pH, separando el precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, y el re-acidificando el lodo férrico.

Varios óxidos minerales de baja solubilidad del hierro se han estudiado como una fuente de hierro para la producción de radicales hidroxilo a través de la descomposición H_2O_2 en presencia de iones ferrosos (la reacción de Fenton), entre ellos: Hematita ($\text{L-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Wustita (FeO), Magnetita (Fe_3O_4), y goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$).

2.5.5. Efecto de la temperatura

La velocidad de reacción con el reactivo de Fenton aumenta con la temperatura, con un efecto más pronunciado a temperaturas menores de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, cuando las temperaturas aumentan de $40\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$, la eficacia del reactivo disminuye. Esto es debido a la descomposición acelerada de H_2O_2 en oxígeno y agua. Desde el punto de vista práctico, la mayor parte de las aplicaciones comerciales de este reactivo ocurren a temperaturas entre $20\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$. Las aplicaciones del reactivo para el pretratamiento de aguas residuales muy concentradas puede requerir la adición fraccionada de H_2O_2 con objeto de moderar el aumento de temperatura que tiene lugar. Esto debe esperarse cuando la dosis de H_2O_2 excede de $10\text{-}20\text{ g/L}$. Moderar la temperatura no sólo es importante por razones económicas, sino también por razones de seguridad.

2.5.6. Efecto del tiempo de reacción

El tiempo necesario para completar la reacción de Fenton dependerá de las muchas variables discutidas, aunque sobre todo de la dosis de catalizador y de la concentración del efluente. Por ejemplo para la oxidación simple de fenol (menos de 250 mg/L), los tiempos de la reacción típicos son $30\text{-}60$ minutos. Para aguas

residuales más concentradas o más complejas, la reacción puede durar varias horas. En tales casos, realizando la reacción en pasos adición fraccionada para ambos reactivos, (catalizador y H_2O_2) ésta puede ser más eficaz (y más segura) que aumentando las concentraciones iniciales de ambos reactantes.

Hay que tener en cuenta que la presencia de H_2O_2 residual en el medio de reacción interferirá en muchos de los análisis del agua residual. Dicho peróxido residual puede destruirse aumentando el pH (ej 7-10) o neutralizando con solución de bisulfito. Además, el color puede ayudar de indicador en la reacción, normalmente las adiciones de H_2O_2 oscurecerán la mezcla, la cual se aclarará a medida que transcurre la reacción.

2.5.7. Efecto del post tratamiento

Como consecuencia de la degradación de compuestos orgánicos complejos en fragmentos ácidos orgánicos, el efluente preoxidado es generalmente más adecuado para el tratamiento convencional, ej floculación o tratamiento biológico. La presencia de hierro en la mezcla de reacción lo hace particularmente deseable para la floculación con cal. En muchos casos, puede ser posible eliminar hasta un 80% de DQO a través de una combinación de reactivo de Fenton y floculación con cal.

Entre estas tecnologías, los tratamientos de tipo biológico son los más utilizados. Sin embargo, para alcanzar un nivel adecuado de reducción de la contaminación que posibilite la reutilización del agua, suele ser necesario el empleo de algún tratamiento físico – químico posterior. La precipitación química, el *stripping* amoniacal, la coagulación – floculación, la adsorción en carbón activo o el intercambio iónico han sido algunos de los procesos utilizados con este fin. Más recientemente, la aplicación de tecnologías de membrana (ultrafiltración, nanofiltración y osmosis inversa) parece ofrecer algunas ventajas respecto a las tecnologías convencionales.

2.5.8. Concentración de aniones inorgánicos

Ciertos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales $\cdot\text{OH}$ o forman especies no reactivas con el hierro. Algunos estudios han mencionado la disminución de la velocidad del proceso debido a la presencia en altas concentraciones de sulfatos, cloruros, nitratos, percloratos o hidrogeno fosfatos [11].

2.6. POTENCIAL DE OXIDACIÓN – REDUCCIÓN (ORP)

El reactor discontinuo puede operar a presión atmosférica o presurizado, si se desea operar a temperaturas mayores para una mayor efectividad. En este último caso, el calor de oxidación permite alcanzar una mayor velocidad de reacción, y disminuir el tiempo necesario para alcanzar elevados rendimientos en la degradación. Para el seguimiento y control de la oxidación, las medidas más relevantes son el potencial de oxidación-reducción del sistema (ORP), la temperatura y el pH. Idealmente el pH debe mantenerse entre 3-4, aunque algunas investigaciones recientes hablan de condiciones de pH cercanas a la neutralidad utilizando agentes que mantienen el hierro en disolución. Adiciones intermitentes de ácido y álcali permiten un adecuado control del pH.

La efectividad y economía del proceso Fenton dependen principalmente de dos aspectos: las cantidades de reactivos y la estrategia elegida para el control de la temperatura de la reacción. A medida que transcurre la reacción el reactor se va concentrando en productos más y más refractarios a la oxidación, lo cual produce un incremento en la medida de ORP. En una operación por cargas, la adición de peróxido de hidrógeno puede interrumpirse cuando la señal de ORP alcanza un cierto nivel. Por ej 350-400mv, permitiendo que el tratamiento continúe algunos minutos más. Si en este intervalo, el potencial ORP se estabiliza, puede considerarse que el tratamiento ha sido completado con éxito. En caso contrario debemos continuar con la adición de más peróxido.

RESUMEN

CAPITULO III

POAs implican elevados costes si los comparamos con tratamientos de tipo biológico, una solución económicamente atractiva consiste en la combinación de algún POAs, capaz de incrementar la biodegradabilidad de las aguas, con un post tratamiento biológico, proceso que presenta la mejor relación coste-eficacia.

El conjunto de técnicas analíticas empleadas incluye:

- ❖ La medida de parámetros globales como el pH, conductividad o el color.
- ❖ La cuantificación del contenido en materia orgánica mediante el análisis de parámetros como la Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- ❖ La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).
- ❖ Carbono Orgánico Total.
- ❖ La concentración de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica (IC)
- ❖ Métodos específicos para la determinación de las concentraciones de peróxido de hidrógeno, nitrógeno amoniacal, sólidos totales en suspensión y metales como el hierro y el cobre.

El proceso Fenton, ha sido aplicado a diferentes tipos de tratamiento de aguas residuales en la industrial entre ellas:

Ganado

Cosméticos

Farmacéuticos

Corcho

Curtido

Papelera

Textil

Pesticidas

CAPITULO III

3.1. PROCESO FENTON A NIVEL INDUSTRIAL

En el proceso de Fenton a nivel industrial ha de tenerse en consideración el equipamiento necesario para que pueda tener lugar la reacción (Figura 3.1). Generalmente, se parte de un reactor principal que es donde tiene lugar el proceso de Fenton en modo discontinuo (modo Batch). El reactor Batch consiste en un depósito no presurizado, el cual mantiene las condiciones atmosféricas, y que dispone de una serie de bombas externas para poder adicionar el agente para el ajuste de pH (ya sea ácido o base), y dosificar el sulfato de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (35-50%) en disolución .

Se recomienda que dicho reactor esté provisto de una capa interna que lo proteja, ya que la reacción de Fenton es muy agresiva y puede provocar la corrosión del mismo. También ha de estar provisto de una camisa exterior, por si fuese necesario aumentar o reducir la temperatura del reactor.

La adición de los reactivos se lleva a cabo de la siguiente manera: el agua residual seguida del ácido o la base para ajustar el pH, el cual debe ser añadido muy poco a poco para no alterar la temperatura interna. A continuación se añade el reactivo Fenton, cantidad óptima necesaria para el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, y habiendo alcanzado el nivel de degradación oportuno, se pasa el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar una base y, de esta manera, precipitar el hidróxido de hierro. Éste se hace coagular en un tanque de floculación mediante un agente coagulante. Una vez separadas estas dos fases ya se obtendrá un efluente tratado

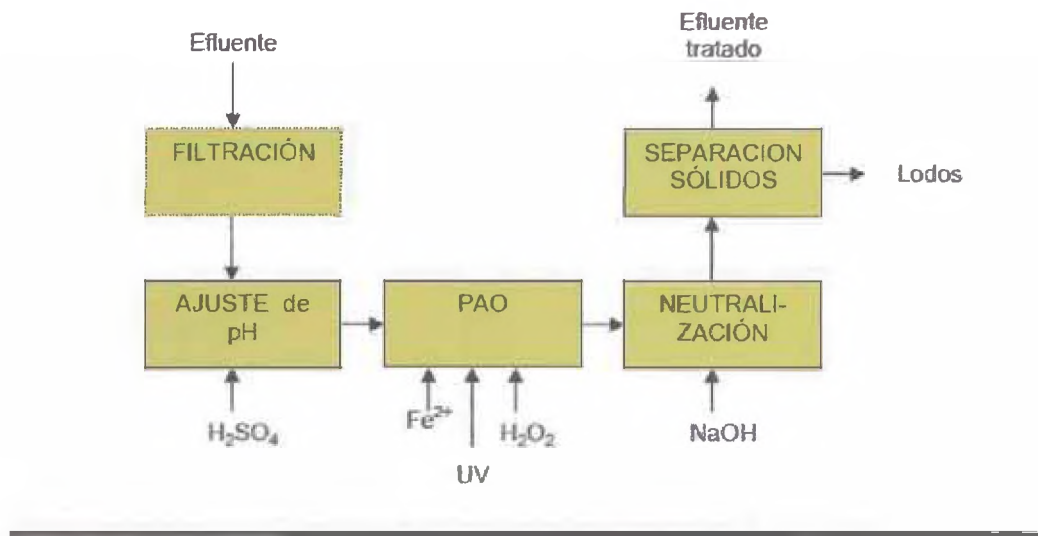


Figura 3.1: Esquema del procedimiento experimental.

3.2. METODO DE ANALISIS

En este apartado se describen el conjunto de técnicas analíticas a ser empleadas en el estudio de la remoción de contaminantes orgánicos. En el desarrollo de los métodos de análisis se tuvo en cuenta la información recogida en la literatura de los trabajos de procesos de oxidación avanzada de contaminantes orgánicos y, especialmente, de su aplicación al tratamiento de aguas de la industria.

El conjunto de técnicas analíticas empleadas incluye:

- ❖ La medida de parámetros globales como el pH, conductividad o el color.
- ❖ La cuantificación del contenido en materia orgánica mediante el análisis de parámetros como la Demanda Química de Oxígeno (DQO).
- ❖ La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO).
- ❖ Carbono Orgánico Total.
- ❖ La concentración de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica (IC)

- ❖ Métodos específicos para la determinación de las concentraciones de peróxido de hidrógeno, nitrógeno amoniacal, sólidos totales en suspensión y metales como el hierro y el cobre.

3.3. VENTAJAS DEL PROCESO FENTON

El Fe^{2+} es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrogeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para esta aplicación tecnológica es bastante sencillo.

Respecto a las aplicaciones, el proceso de Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, PCBS, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, PCP, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p dioxina, y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, las parafinas y compuestos organoclorados.

Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza en seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO.

También se ha aplicado exitosamente el reactivo Fenton en la reducción de DQO de aguas municipales y subterráneas y en el tratamiento de lixiviados. Es útil como pretratamiento de compuestos no biodegradables.

Gracias a su capacidad para transformar estos contaminantes en sustancias inocuas o más biodegradables en cortos periodos de tiempo, los procesos Fenton y sus variantes resulta una opción atractiva para llevar a cabo este tipo de tratamiento.

La combinación de Proceso Fenton y tratamientos biológicos, así como el empleo de radiación solar en este tipo de procesos de foto-oxidación han sido identificados por la Unión Europea como tecnologías ambientales apropiadas para alcanzar los objetivos marcados en la legislación vigente [4].

En los procesos Fenton no electroquímicos existen una serie de reacciones no deseadas que tienen lugar, las cuales son responsables de una menor disponibilidad de radicales hidroxilo $\cdot\text{OH}$ para la oxidación de la materia orgánica.

En los procesos Electro Fenton, los contaminantes pueden ser principalmente destruidos por la acción combinada de los radicales hidroxilo e hidroperoxyl. Los radicales hidroxilos son generados en ambos electrodos; directamente en el ánodo de la oxidación del agua e indirectamente en el cátodo por la reacción de Fenton, ya que la electrogeneración de H_2O_2 se lleva a cabo en presencia de Fe^{2+} disuelto. Estos procesos contribuyen a la propagación de la reacción de Fenton por un ciclo catalítico.

Comparando los sistemas estudiados según la bibliografía, se consigue un mayor grado de mineralización cuando la reacción se irradia con luz UVA (180-400nm), con ello se evita el problema del retardo del proceso causado por la acumulación de los iones $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ formados. [16]

Adicional a la radiación UV, si el proceso se realiza vía la electrogeneración continua in situ de especies H_2O_2 y Fe^{2+} , se tiene la existencia de una menor cantidad de reacciones competitivas en el seno de la disolución, de los generados en los procesos Fenton no electroquímicos, así como la generación de radicales hidroxilo, y la fotorreducción de especies intermedias o de complejos con Fe^{3+} generando iones

Fe^{2+} , hecho que contribuye positivamente en el proceso degradativo, Además los procesos electroquímicos estudiados ofrecen la ventaja que se pueden dosificar de forma sencilla, mediante el control de la corriente o el potencial aplicado.[14]



En los últimos años los métodos de electro oxidación indirecta como los procesos Electro Fenton y Foto Electro Fenton se están desarrollando ampliamente en el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas.

El orden de la capacidad de mineralización en los procesos estudiados es el siguiente:

Foto Electro-fenton > Electro Fenton > Foto Fenton > Fenton

3.4. APLICACIONES

El creciente interés en este tipo de procesos para el tratamiento de aguas residuales se refleja en la Figura 3.2, donde se muestra el constante incremento en el número de publicaciones relativas a la aplicación del Proceso Fenton en las dos últimas décadas (1975 – 2000).

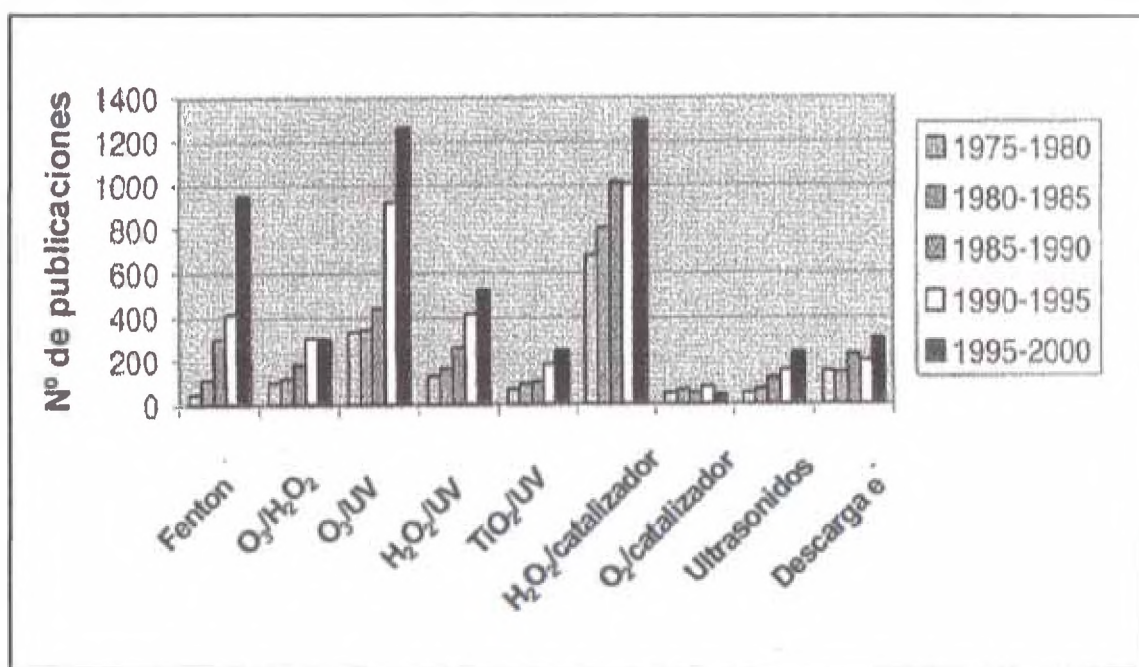


Figura 3.2. Número de publicaciones relativas a POAs en el período 1975-2000

Los procesos Fenton y foto-Fenton se han utilizado en el tratamiento de una amplia variedad de contaminantes, así como en el tratamiento de diferentes corrientes residuales industriales.

La Tabla 3.1. muestra las referencias de algunos de los trabajos más destacados de los últimos años sobre la aplicación de estos dos procesos de oxidación avanzada.

Tabla 3.1. Trabajos más destacados sobre la aplicación de los procesos Fenton (F) y foto-Fenton (PF) al tratamiento de aguas residuales industriales.

Industria/Origen agua residual	POAs	Referencias	Comentarios
Ganado	F	Lee y Shoda (2008)	DQO y color
	F, PF	Park et al. (2006)	DQO, color y coliformes
Hospitalarias	PF	Kajitvichyanukul y Suntronvipart (2006)	Biodegradabilidad, estado de oxidación y toxicidad
Cosmética	F	Bautista et al. (2007)	DQO y COI
Farmacéuticas	F	Tekin et al. (2006)	Biodegradabilidad
	F, PF	Shemer et al. (2006b)	Metronidazol
	PF	Pérez-Estrada et al. (2005)	Diclofenaco Rutas de oxidación
Curtido	F	Schrank et al. (2005)	Toxicidad e intermedios
Bodegas	PF	Ormad et al. (2006)	Diseño factorial
Corcho	F	Beltrán et al. (2004)	Estudio cinético
	F	Guedes et al. (2003)	Biodegradabilidad
Papelera	PF	Xu et al. (2007)	Radiación solar
	F	Tambosi et al. (2006)	Planta piloto
Textil	F	Papadopoulos et al. (2007)	Biodegradabilidad y estado de oxidación
	F	Lodha y Chaudhari (2007)	Combinación biológico
	F	Gulkaya et al. (2006)	Congulación
	F	Arslan y Teksoy (2005)	Toxicidad y cinética
	F, PF	Zheng et al. (2007)	Radiación solar
Pesticidas	PF	Farré et al. (2006)	Diuron y Linuron Combinación biológico
	F, PF	Benitez et al. (2007)	Herbicidas fenilurea
	PF	Lapertot et al. (2007)	Combinación biológico
Lixiviados vertedero	F, PF	-	<i>Ampliado en Capítulo 4, Tabla 4.2</i>

A continuación se presenta algunos ejemplos de las aplicaciones de los procesos estudiados, en diferentes industrias.

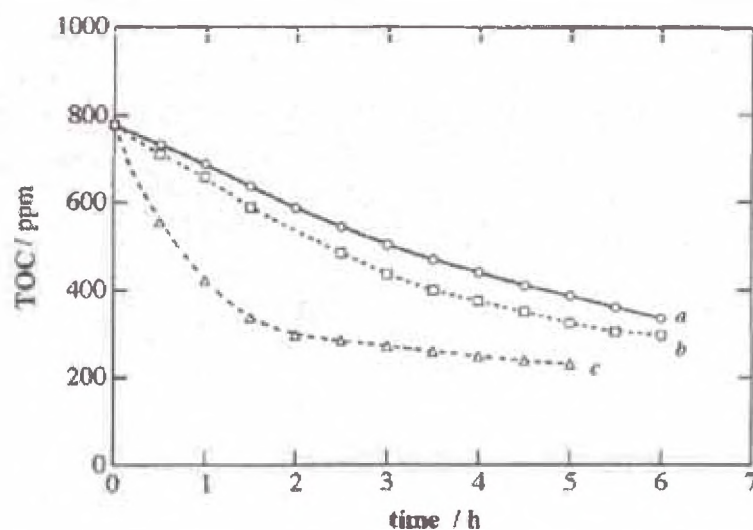


Fig. 4. Effect of current on TOC abatement for the Electro-Fenton[®] process of 30 l of a 1000 ppm aniline solution with 1 mM Fe²⁺ at pH = 3.0 using a Ti/Pt anode. Applied current: (a) 5; (b) 10; and (c) 20 A. Recirculation liquid flow 900 l h⁻¹. Temperature 40 °C.

[14]

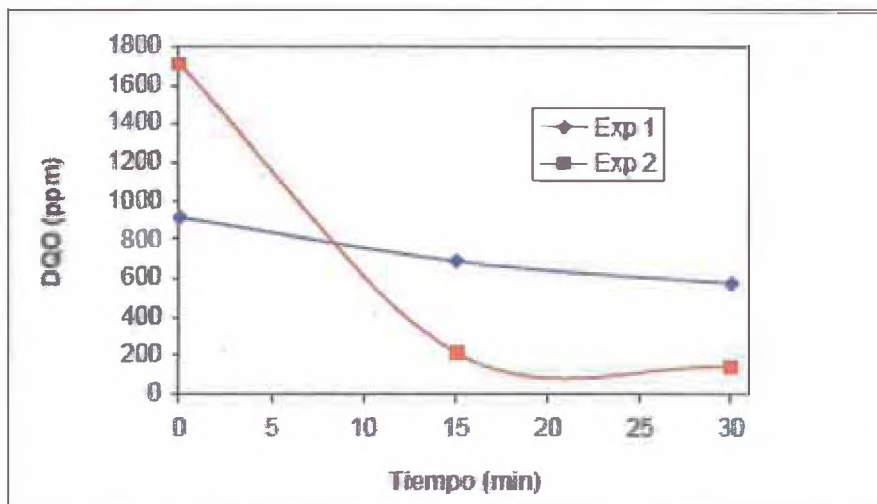
Table 1

Selected results obtained for different degradations of a 1000 ppm aniline solution in 0.050 M Na₂SO₄ + H₂SO₄ using a flow reactor with an anode and a carbon-PTFE O₂-fed cathode, both of 100 cm² area. Recirculation liquid flow 900 l h⁻¹. Temperature 40 °C

Process	Anode	Solution volume (l)	Applied current (A)	Electrolysis time (h)	TOC removed (%)	Energy cost (k W h m ⁻³) ^a
Anodic oxidation	Ti/Pt	30	20	6	18	502
Electro-Fenton [®]	Ti/Pt	25	2.3	6	47	6
	Ti/Pt	30	5	4	43	11
	Ti/Pt	30	10	3	44	29
	Ti/Pt	30	20	2	61	45
	DSA [®]	30	20	2	63	40
Perox-coagulation	Fe	30	5	4	38	9
	Fe	30	10	3	54	17
	Fe	30	20	1	61	28
	Fe	10	20	1	91	39

^a Determined from Eq. (11).

[14]



[18]

(Fig. 3) Tendencia de la Demanda Química de Oxígeno al tratar las aguas residuales de una industria alimenticia mediante un proceso de Electro-Fenton; (◆) inicio del proceso a un valor de pH de 2 sin control del pH en el transcurso del proceso; (■) inicio del proceso a un valor de pH de 2 con control del pH en el transcurso del proceso.

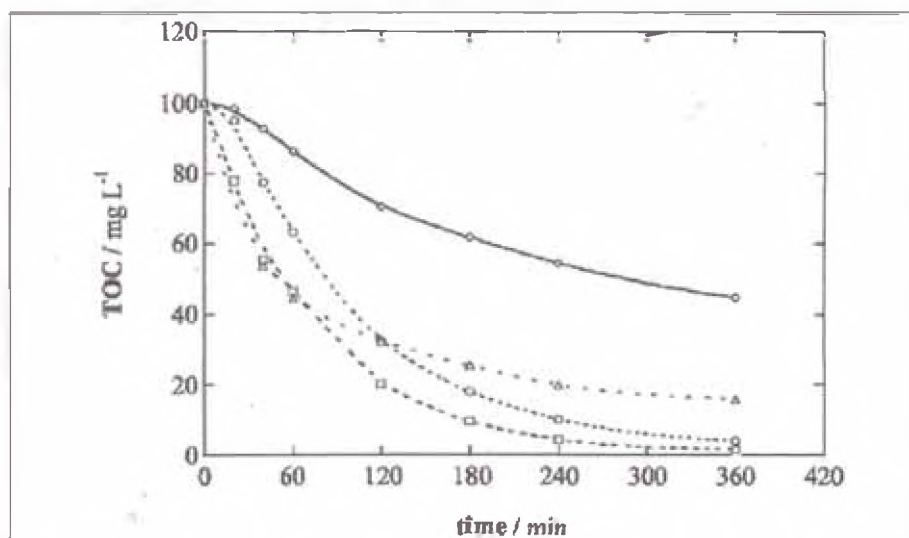


Figure 4. Effect of pH on TOC removal of 100 mL of 157 mg L⁻¹ paracetamol solutions treated with 1 mM Fe²⁺ + 1 mM Cu²⁺ + UVA light at 100 mA cm⁻² and at 35°C. Initial solution pH: (O) 2.0, (□) 3.0, (△) 4.0, and (◇) 6.0

[15]

Table 1
Percentage of TOC removal and apparent current efficiency for the depollution of 100 ml solutions of pH 3.0 with different 2,4,5-T concentrations at 35 °C by the electrochemical treatments tested under selected experimental conditions

Method	I/mA	[2,4,5-T]/ppm	After 1 h of treatment		After 3 h of treatment		
			% TOC removal	ACE	% TOC removal	ACE	
Anodic oxidation	100	53	4.5	0.7	12	0.6	
		133	5.0	1.9	15	1.9	
		200	3.6	2.1	16	3.1	
		266	2.3	1.8	12	3.1	
		300	266	10	2.6	24	2.1
Anodic oxidation in the presence of electrogenerated H ₂ O ₂	100	53	14	2.4	28	1.6	
		133	5.0	0.8	15	0.8	
		200	5.0	1.9	18	2.3	
		266	6.5	3.8	20	3.9	
		266	4.8	3.7	21	5.4	
Electro-Fenton	100	266	12	3.1	26	2.3	
		300	266	15	2.6	30	1.7
		450	266	40	6.2	50	2.6
		53 ^a	40	18	66	8.6	
		133 ^a	45	18	66	8.6	
Photoelectro-Fenton	100	200 ^a	40	24	59	12	
		266 ^b	23	18	47	12	
		266 ^a	38	30	53	14	
		266 ^c	33	26	53	14	
		300	266 ^a	40	10	61	5.3
		450	266 ^a	46	8.0	67	3.9
		53 ^a	81	13	99	5.1	
		133 ^a	81	32	98	13	
		200 ^a	72	42	99	19	
		266 ^b	68	53	99	26	
Photoelectro-Fenton	100	266 ^a	64	50	99	26	
		266 ^c	63	49	95	25	
		300	266 ^a	70	18	99	8.6
		450	266 ^a	75	13	99	5.7

Solution initially containing: ^a0.5; ^b1; and ^c2 mM Fe²⁺.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los aportes de la literatura llegamos a las siguientes conclusiones:

- El proceso Fenton presenta un elevado potencial como tecnología de tratamiento de aguas residuales, ya que el papel de los radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) es decisivo en la degradación de la materia orgánica debido a su elevado potencial de oxidación. Con la finalidad de mejorar condiciones de ensayo se utilizan también como oxidantes el peróxido de hidrógeno electrogenerado y la radiación ultravioleta.
- En el proceso Fenton la remoción de contaminantes resulto ser altamente eficiente, siendo el pH uno de las variables fundamentales que influyen en el proceso, ya que la reacción Fenton tiene lugar a pH cercano a 3, pues a valores de pH mayores a 5 tiene lugar la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Con el proceso Fenton la presencia de compuestos tóxicos y/o biorefractarios (pesticidas, farmacéuticos, PCBs, etc) en las aguas industriales se logra transformar estos contaminantes en sustancias inocuas o más biodegradables en cortos periodos de tiempo. Con la intención de asegurar que, efectivamente, se están llevando a cabo procesos con una gran capacidad de mineralización, se hace el seguimiento de la evolución del Carbono Orgánico Total (TOC) o Demanda Química de Oxígeno (DQO).

- Si comparamos los diferentes procesos estudiados, se observa que el método que nos proporciona mejores resultados es el de Fotoelectro-Fenton debido, como ya se ha comentado, al efecto conjunto de la radiación ultravioleta y de los radicales hidroxilos presentes en el medio.

Los radicales hidroxilos son generados en ambos electrodos, directamente en el ánodo de la oxidación del H_2O e indirectamente en el cátodo por la reacción Fenton, ya que la electrogeneración del H_2O_2 se lleva a cabo en presencia de Fe^{2+} disuelto. Estos procesos contribuyen a la propagación de la reacción de Fenton por un ciclo catalítico.

Los procesos electroquímicos estudiados ofrecen la ventaja que se pueden dosificar de forma sencilla, mediante el control de la corriente o el potencial aplicado, con ello se resuelve el problema de adicionar continuamente H_2O_2 , lo que conlleva a una disminución del coste del proceso. Adicionalmente en los procesos Fenton no electroquímicos existen una serie de reacciones no deseadas que tienen lugar en el seno de la disolución, las cuales son responsables de una menor disponibilidad de radicales hidroxilos para la oxidación de contaminantes.

El orden de la capacidad de mineralización en los procesos estudiados es el siguiente:

Foto Electro-fenton > Electro Fenton > Foto Fenton > Fenton

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pignatello J. J., Oliveros, “ Advanced Oxidation Processes for organic,” E., Mackay A. (2006).
- [2] García-Montaña J., Torrades F. , García-Hortal J. A., “Contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry”. *Environmental Science and Technology*, 35, 1-84.
- [3] Domènech X. , Peral J. “Degradation of Portion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 220–229. (2006b).
- [4]□ Domènech X., Jardim W. F., Litter M. I. “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes”. *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)*, 3–26. (2001).
- [5] Beltran de Heredia J., Domínguez J. R., Lopez R. “Advanced Oxidation of corkprocessing wastewater using Fenton’s reagent: kinetics and stoichiometry”. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 407-412. (2004).
- [6] Parag R. C., Aniruddha B. P. “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-555. (2004).
- [7] Ricciardi M. Tesis doctoral. “Wastewater treatment by high efficiency heterogeneous photo-Fenton process”. Department of Chemical and Food Engineering. Università deoli studi di Palermo. (2006).

- [8] Rivas F. J., Beltrán F. J., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. “Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*”, 116, 95-102. (2004).
- [9] Sarria V., Pulgarin C. “Desarrollo de procesos fotoquímicos y biológicos acoplados como una alternativa natural para el tratamiento de aguas”. *Seminario Internacional de Métodos Naturales para el Tratamiento de Aguas Residuales*. 108-115. (2004)
- [10] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Domènech y J. Casado, *Appl. Catal. B: Environ.*, 16, 31-42 (1998)
- [11] W.H. Glaze, J.W. Kang y D.H. Chapin, *Ozone Sci. & Technol.*, 9, 335-352 (1987).
- [12] M.C. González y A.M. Braun, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 95, 67-72 (1996).
- [13] Eduardo Expósito, Carlos M. Sánchez-Sánchez, and Vicente Montielz “Mineral Iron Oxides as Iron Source in Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Mineralization Processes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 8 E116-E122_2007_
- [14] Eduardo Expósito Carlos. “Mineral Iron Oxides as Iron Source in Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton Mineralization Processes”. *Journal of the Electrochemical Society* 154(8) E116-E122 (2007).
- [15] Ignasi Sirés, José Antonio Garrida. “Electrochemical Degradation of Paracetamol from water by Catalytic Action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA Light on Electrogenenerated Hydrogen Peroxide”. *Journal of the Electrochemical Society* 153(1) D1-D9 (2006).
- [16] Anna Da Pozzo, Paola Ferrantelli. “Oxidation Efficiency in the electro-Fenton Process”. *Journal of Applied Electrochemistry* 35: 391-398 (2005).

- [17] Birame Boye, Momar Morieme. "Anodic oxidation electro- Fenton an Photoelectro- Fenton treatments of 2,4,5- trichlorophenoxyacetic acid". *Journal of Electroanalytical chemistry* 557 (2003).
- [18] Ma. Del Sagrario Alonso Zepeda. Tesis Doctoral. "Tratamiento de Electro Fenton aplicado a las aguas residuales de una industria alimenticia." Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química (2006).